

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

С. І. РУДНЄВА, А. В. ДЖЕНЮК, М. Д. САХНЕНКО

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник для дистанційної підготовки
до лабораторних робіт з курсу фізичної хімії
студентами хімічних спеціальностей

Рекомендовано вченою радою НТУ "ХПІ"

Харків
НТУ «ХПІ»
2020

УДК 544
Р 83

Рецензенти:

М. О. Мchedлов-Петросян, д-р хім. наук, проф., Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Г. С. Хрипунов, д-р фіз-мат. наук, проф., Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

В.Л. Чегринець, д-р хім. наук, професор,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України

Гриф надано Вченою радою НТУ «ХПІ», прот. №4 від 03 липня 2020 р.

Руднєва С. І.

Р 83 Фізична хімія : навчальний посібник для самостійної та дистанційної підготовки до лабораторних робіт з курсу фізичної хімії для студентів хімічних спеціальностей / С. І. Руднєва, А. В. Дженюк, М. Д. Сахненко – Харків: НТУ «ХПІ», 2020. 269 с.

Викладено стислі теоретичні відомості з фізичної хімії. Особливу увагу приділено найбільш важким для розуміння питанням. Розгляд складних тем супроводжується розбором прикладів та розв'язанням задач.

Для студентів хіміко-інженерних напрямків освіти.

Іл. 37. Табл. 6. Бібліогр. 14 названь.

ISBN

© С. І. Руднєва, А. В. Дженюк, М. Д. Сахненко

© НТУ «ХПІ», 2020

УДК 544

ПЕРЕДМОВА

Фізична хімія як наука зародилася в другій половині вісімнадцятого століття. Розвиток промисловості, впровадження нових технологій переробки й одержання речовин викликали необхідність розуміння природи процесів і закономірностей їхнього перебігу. Останнім часом усе гостріше на перший план висувається проблема не стільки промислового одержання речовин, скільки одержання їх способом, що найменш зашкоджує навколишньому середовищу. Це істотно підвищує рівень вимог до контролю ходу процесів, а отже, необхідність їх більш глибокого розуміння.

Процеси в хімічних системах пов'язані не тільки із власно хімічними реакціями, але й із одночасним протіканням процесів, які звичайно відносять до фізичних: теплопередача, поглинання або випромінювання світла, електричні і магнітні явища і т.д.

Задачею фізичної хімії є встановлення зв'язку між фізичними та хімічними явищами, встановлення законів перебігу хімічних процесів і на цій основі – прогнозування ходу хімічного процесу (поводження хімічної системи) і його кінцевого результату. Прогнозування ходу хімічного процесу означає розрахунок основних його параметрів на основі законів і загальнодоступних дослідних даних про властивості речовин. У цьому зв'язку *фізичну хімію можна назвати теорією хімічних процесів*.

При побудові курсу фізичної хімії будемо дотримуватись класичного варіанта. Такий підхід узгоджується і з послідовним поглибленням вивчення хімічних систем, тобто з поступовим переходом від розгляду систем на основі їх макровластивостей до розгляду на основі властивостей складових її часток, тобто на дедалі більш глибокому рівні.

При такому підході із загального класичного курсу фізичної і коллоїдної хімії відповідно до робочого навчального плану можна виділити такі розділи, які й потребують вивчення:

Формальна хімічна термодинаміка;
Хімічна рівновага;
Фазові рівноваги;
Електрохімія;
Кінетика хімічних реакцій та каталіз;
Хімічний зв'язок та будова речовин .

Сучасна фізична хімія є потужним інструментом дослідження хімічних процесів і тому відіграє важливу роль у підготовці хіміків-технологів. У зв'язку з обмеженою кількістю годин, що відводяться на курс фізичної хімії в навчальних планах, необхідно зробити більший акцент на самостійну роботу студентів різних форм навчання, самопідготовку до лабораторних і практичних занять. Як відомо, автори теоретичних курсів фізичної хімії прагнуть викласти матеріал по можливості коротко, приділяючи особливу увагу найбільш важким для розуміння питанням. Самостійна робота над предметом стає більш ефективною, якщо знайдено зручну форму самоконтролю за розумінням і засвоєнням досліджуваного матеріалу. Посібник дає можливість здійснити такий контроль, який являє собою набори контрольних запитань і діаграм для перевірки якості засвоєння курсу фізичної хімії. Метою даного посібника є саме контроль засвоєння основних законів, що визначають хімічні рівноваги.

Основним завданням вивчення фізичної хімії є розвиток уміння грамотно застосовувати теоретичні закони фізичної хімії до рішення різних завдань, успішно проводити розрахунки виходу продуктів хімічних реакцій, уміння користуватися сучасними довідниками фізико-хімічних величин, уміння робити грамотні оцінки наближених значень фізико-хімічних параметрів, уміння використовувати різні діаграми для прогнозування властивостей багатокомпонентних матеріалів. Студент повинен знати: основні завдання, положення (постулати) і закони фізичної хімії, а також їхнє обґрунтування; межі застосування законів, ідеалізованих моделей і схем; умови, необхідні для протікання хімічних процесів, і фактори, що впливають на їхній напрямок і швидкість. Ме-

тою посібника також є активізація самостійної роботи студента і надання йому можливості об'єктивного самоконтролю рівня знань з вивченого матеріалу.

Для перевірки засвоєння теоретичного матеріалу при підготовці до лабораторних робіт обов'язковою умовою є пошук відповідей на контрольні запитання з теми проведеної роботи. Крім того, для кращого засвоєння курсу фізичної хімії велике значення мають розрахункові завдання. Запропонований навчально-методичний посібник містить основні типи контрольних завдань з курсу фізичної хімії. Контрольні завдання складені до кожної лабораторної роботи таким чином, що при рішенні якісних і кількісних завдань необхідно широке використання базової та додаткової літератури з питань теорії, а також довідників.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Основні поняття і визначення формальної термодинаміки

Термодинаміка – наука про перетворення різних видів енергії при тих взаємодіях між тілами, які обмежуються тільки тепловим обміном і роботою. У хімічній термодинаміці при цьому майже завжди спостерігається і зміна кількості речовини. Термодинаміка заснована на розгляді макровластивостей тіл, тобто таких властивостей, які характеризують систему в цілому. Об'єктом дослідження в термодинаміці є термодинамічна система.

Об'єктом вивчення хімічної термодинаміки є *хімічна система* – сукупність тіл, відособлених за тими або іншими ознаками від навколишнього середовища.

Розрізняють *гомогенні* та *гетерогенні* системи. Гомогенними називають системи, всередині яких немає поверхонь розділу, що відокремлюють одна від одної частини системи, які відрізняються хімічним складом і термодинамічними властивостями; гетерогенні ж системи складаються з частин, які мають відмінний хімічний склад та термодинамічні властивості і відокремлені між собою поверхнями розділу.

Ізольованими називають системи, що не обмінюються ні енергією, ні масою з навколишнім середовищем. *Закриті* системи не обмінюються з навколишнім середовищем масою, але можуть обмінюватися енергією і не зберігають постійним об'єм; системи, що обмінюються з навколишнім середовищем і енергією, і масою, називаються *відкритими*.

Стан системи характеризується сукупністю всіх її фізичних і хімічних властивостей, таких, як об'єм, тиск, температура, хімічний склад та ін. Завдяки наявності рівняння стану ($PV = nRT$) і інших рівнянь, що зв'язують різні властивості системи, для однозначної характеристики її стану виявляється достатнім знання не всіх властивостей, а

лише декількох з них. Ці властивості вибираються як незалежні змінні і називаються параметрами стану. Розрізняють два типи параметрів стану: екстенсивні й інтенсивні. Екстенсивні параметри пропорційні кількості речовини системи (наприклад, маса, об'єм). Інтенсивні параметри не залежать від кількості речовини (температура, тиск, в'язкість, концентрація та ін.). Якщо зміна параметрів залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи та не залежить від шляху, по якому відбувається ця зміна, то такі параметри називаються *функціями стану*. Математичні властивості функції стану: при нескінченно малому перетворенні зміна d функції стану $F(x,y)$ виражається повним диференціалом, що записується у вигляді

$$d = (\partial F/\partial x)_y dx + (\partial F/\partial y)_x dy, \quad (1.1)$$

де $(\partial F/\partial y)_x$ – частинна похідна F по y при постійному x .

В окремому випадку, якщо система робить цикл перетворень і повертається в початковий стан, зміна функції стану дорівнює нулю, отже, $\oint dF = 0$.

Термодинамічним процесом називається процес, пов'язаний зі зміною хоча б одного параметра. Термодинамічний процес називають *круговим*, коли система після ряду змін повертається в початковий стан. Очевидно, що в круговому процесі зміна параметра стану дорівнює нулю, якщо відповідний параметр є функцією стану.

Залежно від умов проведення термодинамічного процесу розрізняють процеси *ізотермічні* (що протікають при постійній температурі, $T = \text{const}$), *ізобарні* (при постійному тиску, $p = \text{const}$), *ізохорні* (при постійному об'ємі, $V = \text{const}$) і *адіабатичні* (що протікають без обміну теплотою з навколишнім середовищем, але в таких процесах може відбуватися механічна робота).

Оскільки енергетичні характеристики процесів, що протікають при фіксуванні різних параметрів стану, часто не збігаються, прийнято, описуючи яку-небудь властивість системи, позначати, який саме з па-

раметрів фіксований. Так, y_v означає властивість системи при постійному об'ємі, а $(dz/dx)_T$ означає зміну властивості z зі зміною параметра x за умови сталості температури.

Винятково важливими в хімічній термодинаміці є поняття про оборотні та рівноважні процеси. *Оборотний* процес – це процес, характерний час протікання якого набагато менший, ніж характерний час релаксації при заданих змінах параметрів. Час релаксації – це час, необхідний для того, щоб система, виведена з рівноваги, повернулася у вихідний рівноважний стан. Після протікання оборотного процесу і система, і навколишнє середовище повертаються в попередній стан. При цьому у зворотному процесі система проходить через ті ж проміжні стани, що й у прямому процесі, але у зворотному напрямку.

При оборотному процесі робота, яка здійснюється системою при переході з початкового стану в кінцевий, – максимальна.

Уявімо собі заповнений газом циліндр, всередині якого є поршень, що рухається без тертя при постійній температурі. У вихідному стані тиск газу p урівноважується зовнішнім тиском на поршень, створюваним, наприклад, набором гир. На рис.1.1, *a* схематично зображений процес розширення газу від V_1 до V_2 при зменшенні зовнішнього тиску на відомі скінченні величини (почергове зняття гир). Перебіг процесу відображений нижньою ламаною кривою. Кожне стрибкоподібне зменшення тиску викликає стрибкоподібне збільшення об'єму, що триває доти, поки система не прийде в стан рівноваги. У цьому стані система залишається до нового стрибкоподібного зменшення тиску, при черговому зняттю гирі. Робота процесу дорівнює площі під ламаною кривою: $A_{\text{розш}} = \sum p_i \Delta V_i$.

Зворотний процес – стискування – проводився аналогічним способом і відображається верхньою ламаною кривою. Система повертається у вихідний стан і робить зупинки в станах рівноваги, яким відповідають точки, що лежать на тій же кривій $p - V$, що й у прямому про-

цесі. Очевидно, що робота, проведена над системою при стискуванні, більше роботи, проведеної системою при розширенні.

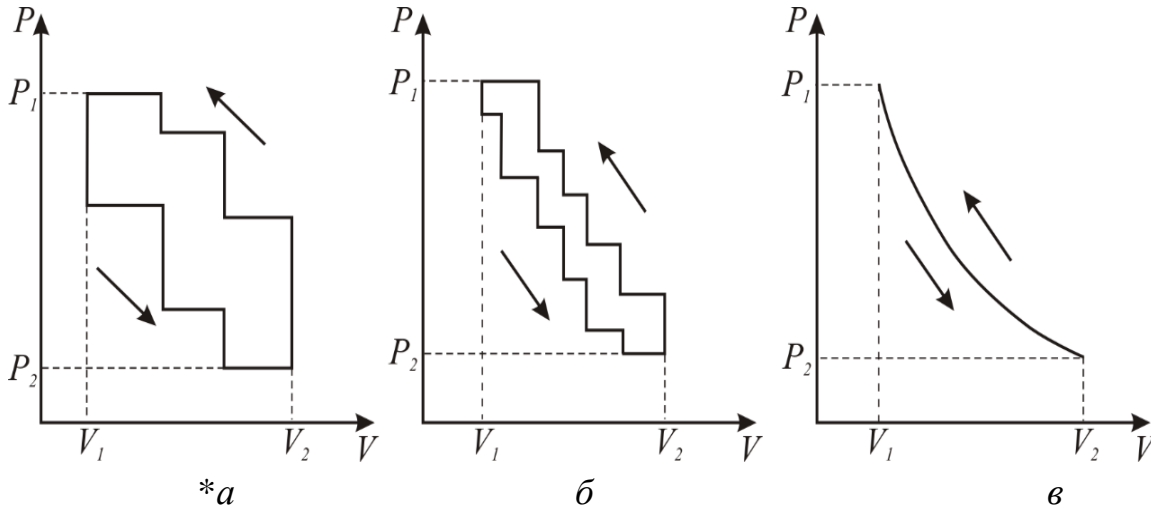


Рис 1.1. Схеми ізотермічних процесів розширення газу:

a, б – нерівноважний; *в* – рівноважний

На рис. 1.1. *б* зображений процес, що протікає між тими ж початковим і кінцевим станами, але стрибки тиску й об'єму тут нижчі, ніж у процесі, розглянутому раніше. Очевидно, що робота, проведена газом у цьому процесі, більша, ніж робота, проведена системою в першому процесі.

Якщо ж змінювати тиск послідовно і багаторазово на нескінченно малу величину, то можна провести процес так, щоб система в кожний момент часу була нескінченно близькою до рівноваги. Тоді ламані криві прямого і зворотного процесів стануть нескінченно близькі один до одного і до рівноважної кривої, укладеної між ними. (див. рис. 1.1, *в*).

При такому проведенні процесу робота розширення, проведена

системою $A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$, буде найбільшою, а робота, затрачувана на стис-

кання газу, найменшою. Очевидно також, що на будь-якій стадії процес можна направити у зворотний бік, для чого досить нескінченно малої

зміни тиску в протилежну сторону. При цьому, чим ближче до оборотності дана зміна, тим повільніше здійснюється робота.

Рівноважним називається процес, у якому система під впливом нескінченно малих впливів з боку зовнішнього середовища або внаслідок наявності внутрішньої нескінченно малої різниці у величинах інтенсивних параметрів нескінченно повільно проходить безперервний ряд станів, які як завгодно мало відрізняються від рівноважних.

Розглянемо ще деякі поняття.

Термодинаміка звичайно розглядає ефекти, що супроводжують перехід системи з початкового в кінцевий стан. При цьому зміною якої-небудь властивості у системи вважають різницю Δy між значеннями властивості в кінцевому (y_2) і початковому (y_1) станах, тобто

$$\Delta y = y_2 - y_1. \quad (1.2)$$

Внутрішньою енергією (U) системи називається сума потенційної енергії взаємодії всіх часток тіла між собою і кінетичної енергії їхнього руху. Внутрішня енергія – це загальний запас енергії системи за винятком кінетичної енергії системи в цілому і її потенційної енергії в полі зовнішніх сил. Для цілей хімічної термодинаміки важливо кількісно визначати лише зміну внутрішньої енергії ΔU при переході з початкового (U_1) у кінцевий стан (U_2):

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.3)$$

Введемо фізичне визначення температури. Температура є середня кінетична енергія молекул; тому, якщо температура постійна, то і кінетична енергія всіх молекул у системі незмінна.

Потенційна енергія системи залежить від взаємного розташування її часток, тобто залежить тільки від міжатомних відстаней, тому, якщо не змінюється об'єм системи, не змінюються і середні міжатомні відстані, а отже, не змінюється і потенційна енергія системи. Зміна внутрішньої енергії ΔU системи, що переходить зі стану 1 у стан 2, завжди однакова, незалежно від того, який шлях обрано для цього переходу. Дійсно, оскільки внутрішня енергія системи визначається її температу-

рою й об'ємом, то в стані 1 ми маємо $U = f(T_1, V_1)$, а в стані 2 $U = f(T_2, V_2)$. Якщо з стану 1 можна перейти в стан 2 різними шляхами, то при всіх способах проведення процесу в кінцевому стані ми одержимо ту саму температуру (T_2) і той самий об'єм (V_2), а значить, кінетична і потенційна енергії системи будуть однаковими, але тоді і внутрішня енергія буде однаковою. Таким чином, U є функція стану системи. Математично будь-яка величина, що є функцією стану, являє собою повний диференціал, таким чином,

$$\int dU = U_2 - U_1. \quad (1.4)$$

Робота A і теплота Q – дві можливі форми передачі енергії від однієї системи до іншої. І теплота, і робота, на відміну від внутрішньої енергії, загалом кажучи, не є функціями стану, тому що вони пов'язані із процесом, а не зі станом системи, а отже, їхня зміна залежить від шляху протікання процесу. При цьому нескінченно малі кількості теплоти і роботи δQ і δA відповідно не є повними диференціалами, тобто $\int \delta Q \neq 0$ і $\int \delta A \neq 0$.

Стан хімічної системи в хімічній термодинаміці прийнято зіставляти із властивостями системи в певних умовах, які визначаються як стандартні. Стандартними прийняті умови: як правило, температура 298 К (25 °С) і тиск $1,013 \cdot 10^5$ Н/м² (1 атм або 760 мм рт.ст.). Величини, які віднесені до стандартних умов, позначають верхнім індексом 0 і нижнім 298; наприклад, ΔU_{298}^0 . Визначені термодинамічні величини віднесені за звичаєм до 1 моля речовини.

**Перше начало термодинаміки. Закон Гесса і його наслідки.
Залежність внутрішньої енергії й ентальпії від температури. Тепло-
ємність. Рівняння Кирхгофа**

У цьому розділі розглядаються основні закони термодинаміки та методи розрахунків теплових ефектів реакцій при різних умовах.

Перше начало термодинаміки. Внутрішня енергія. Теплота. Робота

Будь-яка наука ґрунтується на первісних законах, так званих постулатах, які формулюються на основі аналізу великої кількості дослідних фактів і не можуть бути виведені з яких-небудь інших законів. У термодинаміці такі закони називаються началами.

Розглянемо перше начало термодинаміки, що являє собою не що інше, як закон збереження і перетворення енергії.

Якщо прийняти, що позитивними є теплота (Q), що поглинається системою, і робота (A), яку проводить система, перше начало термодинаміки можна сформулювати так. **Передане системі тепло витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і на проведену системою роботу.** Математично перше начало має вигляд:

- для кінцевих змін $Q = \Delta U + A;$ (1.5)

- для нескінченно малих величин $\delta Q = dU + \delta A.$ (1.6)

Тут dU – зміна (зростання в прийнятій системі знаків) внутрішньої енергії, що має властивості функції стану, тобто її зміна не залежить від шляху, яким система переходить від одного стану до іншого. Під станом системи розуміють сукупність таких її властивостей, як склад речовин, їхня концентрація, температура, об'єм, тиск. Будь-яка зміна будь-якої характеристики системи відповідає іншому стану системи.

Внутрішня енергія – це повна енергія системи за винятком кінетичної енергії системи в цілому і потенційної енергії її положення як цілого. Внесок у внутрішню енергію вносять кінетична енергія її складових часток, потенційна енергія їхньої взаємодії, енергія молекул, атомів і т.д.

Теплота і робота є способами передачі енергії і тому в загальному випадку залежать від шляху, яким система переходить від одного стану до іншого. Щоб розрізнити і підкреслити різні властивості внутрішньої енергії, теплоти і роботи, їх нескінченно малі зміни в рівнянні (1.6) позначені по-різному.

Наслідки з першого начала термодинаміки

У хімічних системах найчастіше єдиним видом роботи є робота розширення газу проти зовнішніх сил. За таких умов існує два практично важливих випадки, коли теплота здобуває властивість функції стану. Розглянемо їх.

Для роботи розширення газу $\partial A = pdV$, і перше начало здобуває вигляд

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

Якщо при цьому **процес протікає при постійному об'ємі** ($V = \text{const}$, такий процес називається *ізохорним*), то

$$pdV = 0 \text{ і } \partial Q = dU, \text{ а } Q_v = \int_1^2 dU = U_2 - U_{10} = \Delta U. \quad (1.7)$$

Для **ізобарного процесу** ($p = \text{const}$) маємо

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_1^2 dU + \int_1^2 pdV = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + p_2) - (U_1 + p_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \end{aligned} \quad (1.8)$$

$H = U + p$ складається із трьох змінних, кожна з яких є функцією стану, тобто теж буде функцією стану. Її назвали «ентальпія» (повна

внутрішня енергія). U і H – екстенсивні величини, тобто їхнє значення залежить від кількості речовини.

Таким чином, для ізобарного й ізохорного процесів теплота не залежить від шляху процесу, тобто є функцією стану.

Величини Q_v і Q_p називають, відповідно (при V або $P = \text{const}$) теплотами процесів (плавлення, кристалізації, розчинення, випару і т.п.) або реакцій.

Внутрішня енергія й ентальпія пов'язані між собою. Тому легко одержати взаємозв'язок і між теплотами відповідних процесів.

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p dV = \Delta U + \Delta \nu RT = Q_v + \Delta \nu RT, \quad (1.9)$$

де $\Delta \nu$ – зміна числа молів газів у результаті реакції, $\Delta \nu = (\sum \nu_i)^{\text{прод}} - (\sum \nu_i)^{\text{вих}}$, де ν_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні хімічної реакції.

Для реакції тепловий ефект – це кількість тепла, що виділяється або поглинається в умовах постійного об'єму або тиску, коли вона протікає незворотно і єдиним видом роботи є робота розширення газу, а температури вихідних речовин і продуктів реакції приймають однаковими.

За знаком теплового ефекту реакції бувають **екзотермічні** (з виділенням тепла, $\Delta H < 0$) і **ендотермічні** (з поглинанням тепла, $\Delta H > 0$).

Наслідки, які впливають із фізичного змісту рівнянь (1.7) і (1.8), для хімічних реакцій, відомі як закон Гесса:

Тепловий ефект реакції не залежить від шляху реакції, а залежить тільки від початкового і кінцевого станів, тобто природи вихідних речовин і продуктів реакції.

Його практична значимість полягає в тому, що він дає можливість розраховувати теплові ефекти реакцій, не проводячи їх, у тому числі для таких реакцій, теплові ефекти яких часто неможливо визначити експериментально.

Розділ фізичної хімії, що вивчає теплові ефекти реакцій, називається термохімією.

Наслідки із закону Гесса

Закон Гесса має два наслідки. Ці наслідки справедливі як для процесів при постійному тиску, так і процесів, що протікають в умовах сталості об'єму. Але, зважаючи на те, що процеси при $P = \text{const}$ більш поширені, а також що Q_v завжди можна розрахувати з рівняння (1.9), надалі всі залежності приводяться тільки для ΔH . Для ΔU залежності мають той же вигляд.

Перший наслідок із закону Гесса. Тепловий ефект реакції дорівнюється різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції й вихідних речовин, кожна з яких узята зі своїм стехіометрическим коефіцієнтом:

$$Q_p = \Delta H_T = (\sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^0)_{\text{прод}} - (\sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^0)_{\text{вих}}. \quad (1.10)$$

Тут $\Delta_f H_{T,i}^0$ – теплота утворення i -ої речовини при температурі T в умовах $P = \text{const}$. **Це тепловий ефект реакції утворення 1 моля даної речовини із простих речовин, стабільних при температурі T ; $\Delta_f H_{298,i}^0$ – стандартна теплота утворення ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$), у стандартних умовах теплоти утворення стабільних простих речовин умовилися вважати рівними нулю; ν_i – стехіометричний коефіцієнт біля i -ї речовини в рівнянні хімічної реакції.**

Наприклад, визначенню стандартної величини теплоти утворення метиламіну [$\Delta_f H_{298}^0 (\text{CH}_3\text{NH}_2) = -29,01 \text{ кдж/моль}$] відповідає таке термохімічне рівняння реакції: $\text{C}_{\text{графіт}} + 5/2\text{H}_2 + 1/2\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{NH}_2 - 29,01 \text{ кдж/моль}$.

Термохімічними називають рівняння, у записі яких наводиться значення теплового ефекту.

Слід зазначити, що рівняння, які відповідають визначенню теплоти утворення, рідко відтворюють реальні процеси утворення цих речовин. Введення і використання цих рівнянь обумовлене тим, що не можливо об'єктивно, тобто на основі фізичних законів визначити нуль на

шкалі величин, а, отже, і абсолютне значення внутрішньої енергії і відповідно ентальпії. Тому прийняли вважати нульовими значення теплот утворення простих речовин, тоді значення теплот утворення інших речовин відповідають тепловим ефектам реакцій утворення цих речовин із простих.

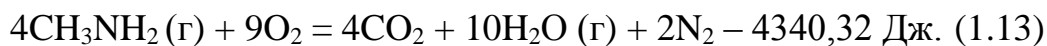
Другий наслідок із закону Гесса. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот згоряння вихідних речовин і продуктів реакції, кожна з яких взята зі своїм стехіометричним коефіцієнтом

$$Q_p = \Delta H_T = (\sum \nu_i \Delta_c H_{T,i}^0)_{\text{вих}} - (\sum \nu_i \Delta_c H_{T,i}^0)_{\text{прод}}. \quad (1.11)$$

Тут $\Delta_c H_{T,i}^0$ – теплота згоряння i -ї речовини при температурі T , тобто тепловий ефект реакції згоряння 1 моля даної речовини до вищих оксидів або найбільш стабільних сполук в умовах, які розглядаються (CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2 , Cl_2 або галогеноводні).

Наприклад, визначенню стандартної величини теплоти утворення метиламіну [$\Delta_f H_{298}^0$ (CH_3NH_2) = - 29,01 кДж/моль] відповідає таке термохімічне рівняння реакції: $\text{C}_{\text{графіт}} + 5/2\text{H}_2 + 1/2\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{NH}_2 - 29,01$ кДж/моль.

Теплоту згоряння продуктів реакції горіння в стандартних умовах домовилися вважати рівною нулю. В термохімічних рівняннях, коли це однозначно не мається на увазі, обов'язково вказують агрегатний і фазовий стани речовин і часто використовують дробові коефіцієнти, оскільки це впливає на числове значення теплового ефекту. Так, рівняння (1.12) можна записати як



Тепловий ефект у рівнянні (1.13) не може бути віднесений до 1 моля якої-небудь речовини, тому біля величини теплового ефекту не пишуть *моль*, а сама величина відповідає стехіометрії, що відтворена в рівнянні, тобто чотирьом значенням теплот згоряння метиламіну.

Теплоємність

У загальному випадку теплові ефекти реакцій (ΔU і ΔH) залежать від температури. Ця залежність визначається співвідношенням теплоємностей учасників реакції. Розрізняють залежно від умов кілька варіантів теплоємності.

Середня теплоємність – кількість теплоти, необхідна для нагрівання одиниці кількості або маси речовини на один градус: $C = \frac{Q}{\Delta T}$.

Теплоємність теж залежить від температури, тому користуються істинною теплоємністю, а в хімії звичайно **істинною молярною теплоємністю** – це відношення нескінченно малої кількості теплоти, яке потрібно підвести до одного моля речовини, до нескінченно малого збільшення температури, що при цьому спостерігається: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$.

Оскільки теплота процесу, як відомо, не є функцією стану, тобто залежить від шляху процесу, розрізняють **мольну теплоємність при постійному тиску**:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \text{частинна похідна від ентальпії речовини за температу-}$$

ратурою і **мольну теплоємність при постійному об'ємі**:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v - \text{частинна похідна від внутрішньої енергії речовини}$$

за температурою.

Знаходження строгої теоретичної залежності теплоємності від температури в загальному випадку являє собою дуже складне завдання. Тому на практиці залежність теплоємності складних речовин від температури звичайно заснована на дослідних даних і апроксимується рівняннями виду

$$C_p = a + bT + cT^2 + c' T^{-2},$$

де a, b, c', c , – коефіцієнти, індивідуальні для кожного випадку.

Закон Кирхгофа

Для знаходження зв'язку між теплотою процесу і теплоємністю візьмемо частинну похідну по T . Для теплоти процесу, що відбувається при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad (1.14)$$

аналогічно для ізохорного ($v = \text{const}$) процесу:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v. \quad (1.15)$$

Ці вирази відомі як **диференціальна форма закону Кирхгофа: температурний коефіцієнт теплового ефекту дорівнює зміні теплоємності системи в ході хімічної реакції.**

$$\Delta C_p = \left(\sum \nu_i C_{p,i}\right)^{\text{прод}} - \left(\sum \nu_i C_{p,i}\right)^{\text{вих}}. \quad (1.16)$$

ΔC_p – це різниця між сумою мольних теплоємностей продуктів реакції і сумою мольних теплоємностей вихідних речовин. Теплоємності речовин беруться з коефіцієнтами, що відповідають хімічній реакції.

Закон Кирхгофа дає залежність теплового ефекту реакції від температури. Як же буде поводитися тепловий ефект із ростом температури? Досліджуємо закон.

Відповідно до рівнянь (1.14) і (1.15) похідна від теплового ефекту за температурою дорівнює зміні теплоємності системи. У цьому зв'язку характер залежності теплового ефекту від температури визначається знаком зміни теплоємності (знак похідної). При $\Delta C_p > 0$ тепловий ефект реакції зростає при збільшенні температури (рис 1.2). Якщо $\Delta C_p < 0$, тепловий ефект реакції при збільшенні температури зменшується (див. рис 1.2).

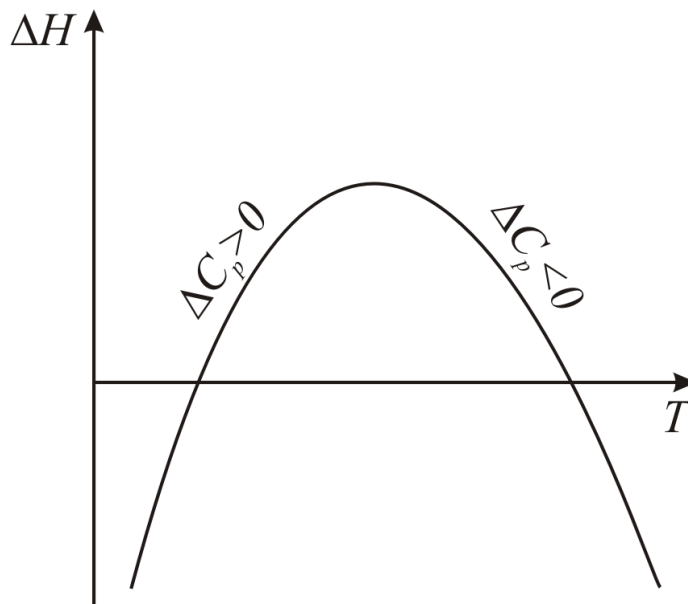


Рис 1.2 Залежність теплового ефекту від температури

Варто помітити, що під зростанням або убутанням мається на увазі строга математична залежність, тобто характер зміни значення, включаючи його знак. Коли говорять про кількість тепла, мають на увазі абсолютне значення. Для ендотермічних реакцій (з поглинанням тепла) ці поняття збігаються. У випадку екзотермічних реакцій (з виділенням тепла, $\Delta H < 0$) ситуація протилежна: наприклад, якщо з ростом температури тепловий ефект екзотермічної реакції росте, то кількість тепла, що виділилося, зменшується.

Інтегральна форма закону Кирхгофа одержується при інтегруванні:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.18)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT.$$

Якщо залежністю теплоємності від температури зневажити, то одержимо формулу для наближеного розрахунку:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1). \quad (1.19)$$

Таким чином, знаючи тепловий ефект реакції при одній температурі і теплоємності вихідних речовин і продуктів реакції, можна обчислити тепловий ефект при будь-якій температурі.

Як одну з температур (відому) найчастіше вибирають стандартну температуру (298 К). У цьому випадку формула (1.19) набуває вигляд:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298). \quad 1.20)$$

Тепловий ефект реакції при стандартних умовах легко визначається за допомогою наслідків із закону Гесса на підставі довідкових даних за стандартними теплотами утворення або згоряння; теплоємності – теж довідкові дані.



Методика розрахунків теплових ефектів при постійній температурі

Існує чотири основних методи розрахунків теплових ефектів при постійній температурі.

1. Найпоширенішим є *метод використання наслідків із закону Гесса*. Цей метод використовують, якщо відомі довідкові дані за теплотами утворення або теплотами згоряння речовин, які беруть участь у реакції. Розрахунки теплового ефекту в цьому випадку зводяться до процедури обчислення за формулою одного з наслідків закону Гесса.

Задача

Визначити тепловий ефект реакції $6\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{кр}) = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{кр}) + \text{O}_2$ у стандартних умовах ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Розв'язання. Користуючись довідковими даними і першим наслідком із закону Гесса, маємо:

$\Delta H_{298}^0 = 4\Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 6\Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4 \text{ моль}(-1117,16 \text{ кДж/моль}) - 6 \text{ моль}(-822,16 \text{ кДж/моль}) = 464,44 \text{ кДж.}$

(Для O_2 стандартна теплота утворення дорівнює нулю).

Задача

Визначити при $T = 298 \text{ К}$ і $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ тепловой эффект реакции



Як зміниться цей тепловий ефект, якщо реакцію проводити в закритій посудині?

Розв'язання. По-перше, визначаємо тепловий ефект цієї реакції при $P = \text{const}$. Це можна зробити, користуючись теплотами утворення і першим наслідком із закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0[\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{г})] + \Delta H_{298}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{р})] - 2\Delta H_{298}^0[\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})] = \\ = -184,05 + (-285,83) - 2(-201,00) = -67,88 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Або використовуючи другий наслідок закону Гесса і теплоти згоряння учасників реакції,

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 = 2\Delta_c H_{298}^0[\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})] - \Delta_c H_{298}^0[\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{г})] - \Delta_c H_{298}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{р})] = \\ = 2(-764,17) - (-1460,46) - 0 = -67,88 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Тепловий ефект цієї реакції в умовах закритої посудини, тобто при $V = \text{const}$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT = -67,88 \cdot 10^3 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 298 = -65,40 \text{ кДж.}$$

Тут $\Delta \nu = 1 - 2 = -1$, тому що враховуються тільки речовини в газовому стані.

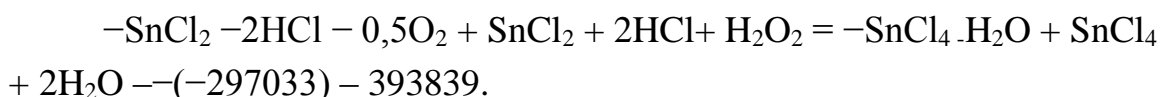
2. Метод комбінування термохімічних рівнянь. З термохімічними рівняннями можна робити такі ж математичні дії, як і зі звичайними рівняннями. Ідея методу полягає в такому комбінуванні рівнянь реакцій, теплові ефекти яких відомі, щоб одержати рівняння необхідної реакції. При цьому одночасно одержуємо і величину її теплового ефекту.

Задача

Скільки тепла виділяється при розпаді 68 г перекису водню? Користуємося такими даними:



Розв'язання. Помноживши перше рівняння на (-1) і додавши його до другого рівняння, одержимо:



Після приведення подібних маємо: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 - 96860$ Дж.

Цей тепловий ефект відповідає розпаду 1 моля H_2O_2 ; 68 г H_2O_2 дорівнює

$n = 68/34 = 2$ молям, тобто остаточна відповідь: виділяється $2 \cdot 96866 = 193720$ Дж.

3. Метод термохімічних схем .

Цей метод є найбільш загальним і базується на прямому використанні наслідків з першого начала термодинаміки, тобто незалежності теплоти процесу від його шляху, коли він протікає в умовах P або $V = \text{const}$.

Задача.

Теплота розчинення BaCl_2 у воді дорівнює $-11,18$ кДж. Теплота гідратації BaCl_2 з утворенням $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дорівнює $18,74$ кДж. Чому дорівнює теплота розчинення $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

Розв'язання. У цьому завданні можна виділити три стани: безводний хлорид барію, кристалогідрат хлориду барію і розчин хлориду барію. Перехід від BaCl_2 до $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідає теплоті гідратації BaCl_2 ($\Delta H_{\text{гидр}}$). Перехід від BaCl_2 до $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (розчин) відповідає теплоті розчинення BaCl_2 (ΔH_p). Перехід від $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідає теплоті розчинення кристалогідрату ($\Delta H_{\text{р.к.}}$).

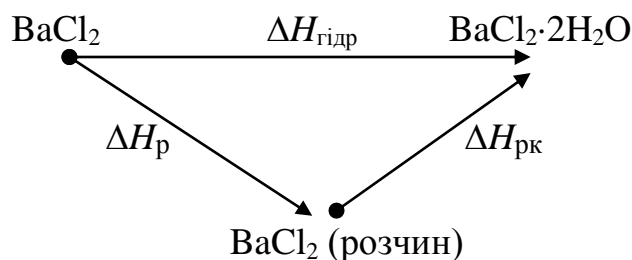


Схема 1.1

Відповідно до правила додавання векторів: $\Delta H_p = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{рк}}$, або $\Delta H_{\text{рк}} = \Delta H_p - \Delta H_{\text{гидр}} = -11,18 - 18,74 = -29,92$ кДж.

Особливістю цього методу є певна свобода у виборі напрямку векторів після того, як визначені стани системи.

Так, термохімічну схему в цьому завданні можна скласти іншим способом:

Для цього випадку переходи відповідають:

$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 (\text{розчин})$ – теплота розчинення BaCl_2

$\text{BaCl}_2 (\text{розчин}) \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – теплота кристалізації кристалогідрату з розчину або теплота розчинення кристалогідрату із протилежним знаком

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2$ – теплота дегідратації $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або теплота гідратації із протилежним знаком.

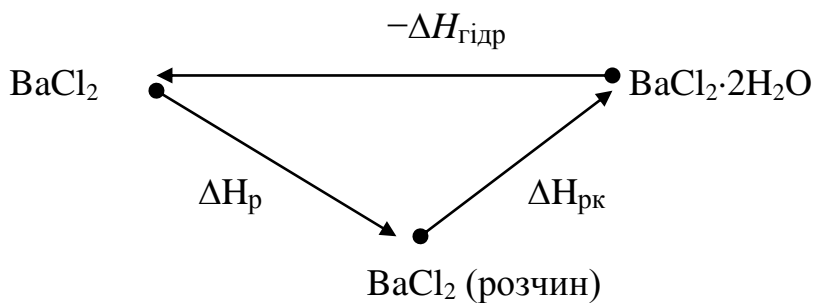


Схема 1.2

Для складеної векторної схеми маємо:

$$\Delta H_p + (-\Delta H_{\text{рк}}) + (-\Delta H_{\text{гидр}}) = 0$$

і той же результат: $\Delta H_{\text{рк}} = \Delta H_p - \Delta H_{\text{гидр}}$.



Методика термохімічних розрахунків при різних температурах

Головним методичним зауваженням до проведення таких розрахунків є вимога уважного ставлення до величин табличних даних, якими користуються, і оцінка коректності використаного наближення в розрахунках. Розглянемо це на прикладах.

Задача

Визначити теплоту утворення графіту при $T = 1000\text{K}$ у наближенні $c_p = c_{p,298}^0$ й у точному варіанті. Оцінити помилку наближених розрахунків.

Розв'язання. Температурний інтервал, в якому довідкові дані достовірні, дає можливість вирішити це завдання.

Фрагмент таблиці довідкових даних має вигляд:

Речовина	$c_p = c_{p,298}^0$, Дж/моль·К	Коефіцієнти рівняння $c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ Дж/моль·К				Інтервал температур, К 298 – 2500
		a	b	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$	
$C_{\text{графіт}}$	8,54	16,86	4,77	–	–8,54	

У наближеному варіанті

$$\Delta H_{1000}^0(c_{\text{графіт}}) = 0 + c_{p,298}^0 (T - 298) = 8,54(1000 - 298) = 5995 \text{ Дж/моль.}$$

У точному варіанті (значення коефіцієнтів беремо з уточненням на показник ступеня, що позначений у заголовку таблиці):

$$\Delta H_{1000}^0(c_{\text{графіт}}) = 0 + a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$16,86(1000 - 298) + \frac{4,77 \cdot 10^{-3}}{2}(1000^2 - 298^2) - (-8,54 \cdot 10^5) \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= 11997 \text{ Дж/моль.}$$

Точне і наближене значення відрізняються більш ніж в 2 рази. Тобто наближені розрахунки в цьому випадку дуже грубі.

Задача

Визначити кількість тепла, необхідного для нагрівання 18 кг водяної пари в інтервалі температур 600–700 К, якщо середні мольні теплоємності в інтервалі температур 298–600 К и 298–700 К дорівнюють відповідно 34,49 і 34,99 Дж/моль · К.

Розв'язання. Середня мольна теплоємність для температурного інтервалу 600 – 700К буде дорівнювати:

$$\bar{c}_p = \bar{c}_{p,2} \cdot \frac{T_2 - 298}{T_2 - T_1} - \bar{c}_{p,1} \cdot \frac{T_1 - 298}{T_2 - T_1} = 34,99 \cdot \frac{700 - 298}{700 - 600} -$$

$$- 34,49 \cdot \frac{600 - 298}{700 - 600} = 36,50 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

18 кг відповідає $18/18 \cdot 10^{-3} = 1000$ мол, тобто

$$Q_p = n \bar{c}_p (T_2 - T_1) = 1000 \cdot 36,50 (700 - 600) = 3650 \text{ кДж.}$$

Задача.

Оцінити характер залежності теплового ефекту реакції $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ від температури, якщо для цієї реакції

$$\Delta c_p = -6,2 - 4,37 \cdot 10^{-3} T + 13,57 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/К.}$$

Визначити можливість використання наближеної формули для розрахунків теплового ефекту цієї реакції при високих температурах.

Розв'язання. Визначимо Δc_p при $T = 298$ К.

$$\Delta c_{p,298} = -6,2 - 4,37 \cdot 10^{-3} \cdot 298 + 13,57 \cdot 10^5 (298)^{-2} = 7,79 \text{ Дж/К.}$$

При 298К $\Delta c_p > 0$, тобто тепловий ефект цієї реакції буде зростати. Але два члени рівняння температурної залежності Δc_p мають від'ємний знак, і їх сумарна абсолютна величина буде зростати з рос-

том температури. Абсолютна ж величина додатного члена рівняння з ростом температури буде падати. Отже потрібно очікувати, що при деякій температурі тепловий ефект реакції почне падати, тобто пройде через максимум. Тому використання наближеної формули, найвірогідніше, неможливе.

Задача.

Знайти рівняння температурної залежності теплоти утворення метану, користуючись довідковими даними.

Розв'язання. Теплоті утворення метану відповідає рівняння



Рівнянню температурної залежності буде відповідати інтегральна формула рівняння Кирхгофа в точному варіанті, тобто:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{3} 298^3 + \frac{\Delta c'}{298} + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}.$$

Для використання цього рівняння необхідно знайти відповідні значення Δc_p .

Це кропітка робота, яка потребує великої уваги. Методично це зручно робити у формі таблиці

Речовина	$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	$c_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$, Дж/моль · К				Інтервал температур, К
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^5$	
CH ₄	-74,85	14,32	74,66	-17,43	0	298–1500
C _(графіт)	0	16,86	4,77	0	-8,54	298–2500
H ₂	0	27,28	3,26	0	0,5	298–3000
2H ₂	0	54,56	6,52	0	1,0	298–3000
Σ для вихідних	0	71,42	11,29	0	-7,54	298–2500
Δ для реакції	-74,85	-57,1	63,37	-17,43	7,54	298–1500

Далі маємо, з огляду на розмірності й виправлення на значення коефіцієнтів у таблицях:

$$\Delta H_T^0 = 74,85 \cdot 10^3 - 57,1 \cdot 298 - \frac{63,37 \cdot 10^{-3}}{2} 298^2 - \frac{(-17,43 \cdot 10^{-6})}{3} 298^3 + \frac{7,54 \cdot 10^5}{298} + (-57,1)T + \frac{63,37 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{(-17,43 \cdot 10^{-6})}{3} T^3 - \frac{7,54 \cdot 10^5}{T} = -57,964 \cdot 10^3 - 57,1T + 31,685 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,81 \cdot 10^{-6} T^3 - 7,54 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Це рівняння вірогідне в інтервалі температур 298 – 1500 К.

Друге начало термодинаміки. Ентропія. Функції стану. Хімічний потенціал

Друге начало термодинаміки. Ентропія. Застосування ентропії для визначення напрямку мимовільного процесу і стану рівноваги. Розрахунок зміни ентропії в різних процесах. Імовірнісний смисл ентропії. Формула Больцмана. Абсолютна ентропія. Функції стану. Хімічний потенціал. Енергія Гіббса, енергія Гельмгольца і хімічний потенціал як критерії спрямованості процесу і стану рівноваги. Особливості енергії Гіббса для високодисперсних систем. Поверхневий натяг як міра вільної енергії на міжфазній поверхні. Розрахунки функцій стану.

Метою даного розділу є засвоєння методів розрахунку зміни ентропії, енергії Гіббса й енергії Гельмгольца в стандартних умовах і при різних температурах.

Ентропія

Перше начало термодинаміки і наслідки з нього дозволяють вирішувати багато питань, пов'язаних з поведінням хімічних систем: тепловий ефект, його залежність від температури і т.д.

Але в якому напрямку буде в дійсності (мимовільно або немимовільно) протікати процес, яка буде глибина перетворення вихідних речовин, при якому співвідношенні концентрацій реагентів установиться

стан рівноваги в хімічній системі і як впливають на цю рівновагу, наприклад, температура й тиск? На всі ці питання перше начало термодинаміки відповісти не може.

Відповіді на ці питання даються на основі *другого* начала термодинаміки.

Друге начало термодинаміки, також, як і перше, є постулатом. Було запропоновано багато формулювань другого начала термодинаміки. Одне з них (Кельвіна–Планка) – неможливий періодичний процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти в роботу.

Для пояснення такого факту довелося ввести функцію стану, що називали *ентропією* (S). Значення цієї функції неоднакове для різних процесів, можливих відповідно до першого закону термодинаміки, що й викликає їх нерівноцінність.

Виявилось, що мимовільно можуть протікати тільки такі процеси, для яких дотримується співвідношення

$$dS \geq \frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T}, \quad (1.21)$$

тобто *мимовільно протікають тільки такі процеси, в яких зміна ентропії виявляється більше або рівною величині $\delta Q_{\text{обор}}/T$, що називається наведеною теплотою*. Це ще одне з формулювань II начала термодинаміки.

Знак $>$ відповідає необоротним процесам, знак $=$ – оборотним. У випадку кінцевих змін у системі вираз другого начала термодинаміки набуває вигляду:

$$\Delta S \geq \frac{Q_{\text{обор}}}{T}. \quad (1.22)$$

Застосування ентропії для визначення напрямку мимовільного процесу і стану рівноваги

Як видно з рівняння (1.22), ентропія є критерієм, за яким можна судити про можливий напрямок процесу.

Як критерієм спрямованості процесу і стану рівноваги ентропією зручно користуватися в ізольованих системах. У цьому випадку $\delta Q_{\text{обор}} = 0$, і друге начало термодинаміки набуває вигляду

$$dS \geq 0. \quad (1.23)$$

Для оборотних процесів або стану рівноваги маємо $dS = 0$, що означає збереження ентропією постійного значення ($S = \text{const}$).

У випадку мимовільних необоротних процесів $dS > 0$, тобто ентропія зростає. Інакше кажучи, в ізольованих системах можливі тільки процеси зі зростанням ентропії.

Таким чином, для ізольованих систем друге начало термодинаміки – це закон збереження і зростання ентропії.

Розрахунок зміни ентропії в різних процесах

Розглянемо зміну ентропії в процесах, які можна (хоча б у думці) провести оборотно.

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

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} \text{ при } V = \text{const}; \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \text{ при } p = \text{const}.$$

Наприклад, якщо ізотермічним процесом є фазовий перехід при $p = \text{const}$, $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$.

Нагрівання одного моля речовини від T_1 до T_2 :

- при $V = \text{const}$ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v dT}{T};$
- при $V = \text{const}$ і $c_v = \text{const}$ $\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1};$
- при $p = \text{const}$ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}$
- при $p = \text{const}$ і $c_p = \text{const}$ $\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$

Процеси з ідеальним газом (для одного моля):

- при $c_p = \text{const}$ $\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$;
- при $c_v = \text{const}$ $\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Ентропія змішання газів (для одного моля суміші):

$$\Delta S = -R \sum N_i \ln N_i,$$

де N_i – мольна частка i -ї речовини.

У випадку необоротних процесів у математичному виразу другого начала термодинаміки стоїть знак нерівності ($>$), тому для таких випадків використовують ту обставину, що ентропія є функцією стану, тобто її значення не залежить від шляху процесу. Для цього реальний необоротний процес розбивають на необхідне число стадій, кожна з яких є оборотною. При цьому початковий і кінцевий стани системи повинні залишатися незмінними. Зміну ентропії всього процесу знаходять як суму змін на окремих стадіях: $\Delta S_{\text{необор}} = \sum \Delta S_{i,\text{обор}}$.

Імовірнісний зміст ентропії. Формула Больцмана

Формальна термодинаміка в рамках своїх понять не може встановити фізичний зміст ентропії. Він стає зрозумілим тільки в статистичній термодинаміці.

Стан будь-якої системи можна описати подвійно: або вказати значення температури, об'єму, тиску й інших безпосередньо вимірюваних властивостей, – це буде характеристика макростану речовини (це підхід формальної термодинаміки); або вказати властивості кожної частки речовини, тобто її положення в просторі, масу, швидкість і напрямки руху – це буде характеристика мікростану речовини. При постійних зовнішніх умовах макростан системи не змінюється, але молекули речовини, наприклад, газу перебувають у безперервному хаотичному русі і їхнє положення і швидкості (а отже, і енергія) безупинно зміню-

ються. У цьому зв'язку даному макростану буде відповідати велика кількість різних мікростанів (наприклад, способів розподілу молекул по енергіях).

Число мікростанів, якими може бути реалізований даний макростан, називається **термодинамічною ймовірністю системи (W)**. Чим більше таких способів, тим вище термодинамічна ймовірність системи.

Природно припустити, що будь-яка система прагне перейти від станів менш імовірних до станів з більшою ймовірністю. Блискучим осяянням Больцмана було зіставити імовірнісне і ентропійне поведіння систем, а його величчю як ученого – додати цьому математичну форму:

$$S = k \ln W \quad (1.24)$$

Ентропія – це міра термодинамічної ймовірності системи. Оскільки будь-який невпорядкований (рівномірний) розподіл більш імовірний (молекули газу, наприклад, не «збиваються в купу» в одній із частин посудини), ентропія характеризує міру невпорядкованості системи. У цьому зв'язку стає зрозумілим, чому в ізольованих системах можливі мимовільні процеси тільки зі зростанням ентропії.

Абсолютна ентропія

На відміну від внутрішньої енергії й ентальпії абсолютні значення ентропії можна обчислити. Відповідно до **постулату Планка ентропія ідеального атомарного кристалу при абсолютному нулі температур дорівнює нулю**.

Постулат Планка строго узгоджується з імовірнісним тлумаченням ентропії по Больцману. Дійсно, в ідеальному кристалі атоми можна розмістити єдиним чином, тобто $S = k \ln 1 = 0$.

З урахуванням постулату Планка ентропія одного моля якої-небудь газоподібної речовини при температурі T буде дорівнювати сумі всіх змін ентропії в процесі переходу даної речовини зі стану при абсолютному нулі до стану при даній T :

$$S = 0 + \int_0^{T_{\text{пер.}}} \frac{c_{p,T} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пер.}}}{T_{\text{пер.}}} + \dots + \int_{T_{\text{вих.}}}^T \frac{c_{p,T} dT}{T}. \quad (1.25)$$

Значення ентропії, отримані за формулою (1.25), називаються *абсолютними ентропіями* і для багатьох речовин для стандартних умов наводяться в довідниках поряд з теплотами утворення і значеннями коефіцієнтів у температурній залежності теплоємності. Використовуючи ці значення, зміну ентропії при протіканні хімічної реакції можна обчислити за звичайною методикою:

$$\Delta S_{298}^0 = (\sum \nu_i \cdot S_{298,i}^0) - (\sum \nu_i \cdot S_{298,i}^0)_{\text{вих.}}$$

Енергія Гіббса й енергія Гельмгольца як критерії спрямованості процесу і стану рівноваги

Для визначення стану рівноваги та спрямованості довільного процесу зміною ентропії зручно користуватися в ізольованих системах. Для неізольованих систем зміну ентропії необхідно порівнювати з величиною $\frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T}$, що не є зручним.

А чи можна знайти зручний критерій рівноваги для неізольованих систем? Виявляється, можна. Метод, що дозволяє знайти такі критерії, був запропонований Гіббсом. Виходячи з об'єднаного рівняння першого і другого начал термодинаміки і послідовно накладаючи на систему обмеження, тобто зменшуючи число варіюваних змінних, Гіббс ввів дві нові функції стану:

$$F = U - TS \quad \text{і} \quad G = H - TS.$$

Функції F і G мають смисл вільної і повної вільної енергії відповідно та характеризують максимальну корисну роботу, що може зробити термодинамічна система. Пізніше ці функції були названі на честь видатних фізико-хіміків енергією Гіббса (G) і енергією Гельмгольца (F).

Повні диференціали цих функцій (з урахуванням вихідної нерівності в другому началу термодинаміки) мають вигляд:

$$dF \leq -pdV - SdT; \quad (1.26).$$

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (1.27).$$

Використовуючи метод Гіббса (зменшення числа варіюваних змінних), при $V, T = \text{const}$, маємо $dV = 0$, $dT = 0$ і з виразу (1.26) одержуємо:

$dF = 0$ – для оборотного процесу;

$dF < 0$ – для необоротного процесу.

Таким чином, при мимовільному протіканні ізохорно-ізотермічного процесу енергія Гельмгольца убуває.

Аналогічно для процесів, що протікають при $p, T = \text{const}$, $dp = 0$, $dT = 0$, і вираз (1.27) приймає вигляд:

$dG = 0$ – для оборотного процесу

$dG < 0$ – для необоротного процесу.

Тобто, при мимовільному протіканні ізобарно-ізотермічного процесу, енергія Гіббса убуває. (див. рис 1.4).

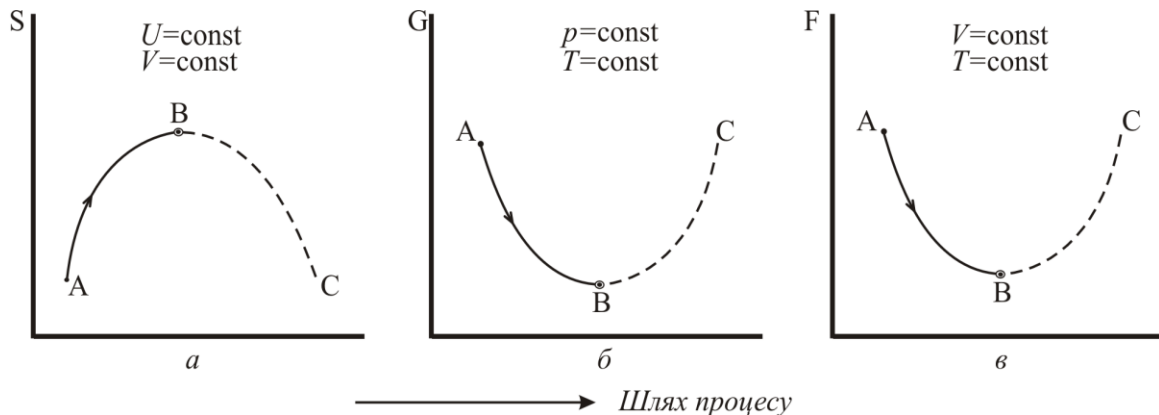


Рис.1.4. Зміна ентропії (а), енергії Гіббса (б) і енергії Гельмгольца (в) при протіканні процесу: AB – необоротний мимовільний процес; BC – необоротний немимовільний процес; B – стан рівноваги

Хімічний потенціал

Ми розглядали раніше енергію Гіббса як функцію температури і тиску, тобто, виражаючи повний диференціал через частинні похідні:

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{dG}{dp} \right)_T dp. \quad (1.28)$$

При цьому ми вважали збільшення енергії Гіббса критерієм довільності протікання процесу за умови сталості тиску і температури. Але за цих умов, як видно з (1.28), $dG = 0$ завжди. Чи насправді так?

При протіканні багатьох процесів кількість речовини (число моль) компонентів у системі під час процесу змінюється. Наприклад, при протіканні гомогенної хімічної реакції кількість вихідних речовин зменшується, а кількість продуктів реакції збільшується. Таким чином, кількості $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ компонентів у системі можуть бути змінними. У такому випадку ми повинні розглядати енергію Гіббса не тільки як функцію температури і тиску, але і як функцію кількості речовини. Тоді повний диференціал енергії Гіббса через частинні похідні запишеться в такий спосіб:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\delta G}{\delta n_1} \right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\delta G}{\delta n_2} \right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots, \quad (1.29)$$

де n_i означає сталість кількості речовини всіх компонентів;
 n_j означає сталість кількості речовини всіх компонентів, крім одного (зміна якого розглядається).

Позначимо (слідом за Гіббсом)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i. \quad (1.30)$$

Який фізичний зміст цієї величини? З виразу (1.29) виходить, що μ_i – міра впливу природи і кількості речовини i -го компонента на енергію Гіббса системи.

Раніше ми переконалися, що довільні процеси в хімічних системах при постійних p і T завжди спрямовані у бік зменшення енергії Гіббса G . Можна уявити, що енергія Гіббса відіграє роль, аналогічну електричному потенціалу, тому що потік електрики направляєтся від більшого потенціалу до меншого. За аналогією величину μ і назвали хімічним потенціалом. Отже, μ_i – хімічний потенціал i -го компонента.

Хімічний потенціал i -го компонента системи – частинна похідна від енергії Гіббса за кількістю речовини i -го компонента при постійних тиску, температурі і кількості речовини інших компонентів. Або, виражаючись не строгою математичною мовою, а поняттями, більше звичними хімікам, ***Хімічний потенціал i -го компонента дорівнює збільшенню енергії Гіббса при додаванні одного моля цього компонента до великого об'єму системи при постійних температурі і тиску.***

Поняття «великий об'єм системи» означає, що склад системи практично не змінюється після додавання одного моля компонента.

Хімічний потенціал чистої речовини дорівнює енергії Гіббса одного моля цієї речовини: $\mu_i = G_i$.

Кілька формул для обчислення хімічного потенціалу.

1. Хімічний потенціал ідеального газу:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{p},$$

тут $\tilde{p} = \frac{p}{p^0} = \frac{p[\text{Па}]}{1,013 \cdot 10^5 [\text{Па}]}$ – тиск газу у відносних одиницях.

2. Хімічний потенціал ідеального газу в суміші:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{p}_i,$$

\tilde{p}_i – парціальний тиск газу у відносних одиницях.

3. Хімічний потенціал компонента в суміші:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln N_i,$$

де $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ – мольна частка компонента.

4. Хімічний потенціал компонента в розчині:

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

де c_i – молярна концентрація.

У всіх формулах μ^0 – стандартний хімічний потенціал (залежить від природи речовини і температури), тобто значення хімічного потенціалу в умовах, при яких другий доданок у формулі перетворюється в нуль. Ці умови в різних випадках різні. Відповідно повинні існувати кілька значень стандартних потенціалів. У дійсності стандартний потенціал – це константа інтегрування, що не визначена. Ця обставина, проте, не викликає утруднень, оскільки надалі або користуються змінами і значення μ^0 «благополучно зникають», або вводяться шкали порівняння, наприклад, електрохімічний ряд напруг для металів.

Розрахунок зміни енергії Гіббса й енергії Гельмгольца

Залежність зміни енергії Гіббса й енергії Гельмгольца від температури дається рівняннями Гіббса – Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U + T \left[\frac{\delta(\Delta U)}{\delta T} \right]_V ; \quad (1.31),$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\delta(\Delta G)}{\delta T} \right]_p . \quad (1.32).$$

Але можна обчислювати зміну енергії Гіббса й енергії Гельмгольца і послідовно, тобто окремо для кожного доданка, користуючись формулами для розрахунку ΔH і ΔU :

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \left(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p dT}{T} \right); \quad (1.33),$$

$$\Delta F_T = \Delta U_{298} + \int_{298}^T \Delta c_v dT - T \left(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_v dT}{T} \right). \quad (1.34).$$

У стандартних умовах зміна енергії Гіббса й енергії Гельмгольца для хімічної реакції можна обчислити, використовуючи довідкові дані за стандартними значеннями цих енергій. Так, для зміни енергії Гіббса в стандартних умовах маємо

$$\Delta G_{298}^0 = \left(\sum \nu_i \cdot \Delta G_{298,i}^0 \right)^{\text{прод.}} - \left(\sum \nu_i \cdot \Delta G_{298,i}^0 \right)^{\text{вих.}},$$

де $\Delta G_{298,i}^0$ – стандартна енергія Гіббса речовини.

При цьому необхідно пам'ятати, що у всіх формулах будь-яке Δ обчислюється як різниця між кінцевим і початковим значеннями і з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів, якщо це хімічна реакція:

$$\Delta X = \left(\sum \nu_i \cdot X_i \right)^{\text{кінц.}} - \left(\sum \nu_i \cdot X_i \right)^{\text{поч.}}.$$



Методика розрахунків енергії Гіббса як критерія спрямованості хімічної реакції

Задача

Для газофазної реакції $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) = 4\text{NH}_3(\text{г.}) + 3\text{O}_2$ при температурі $T = 400 \text{ К}$ и тиску $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ приблизно, вважаючи $c_p = \text{const}$, обчислити ΔG ; зробити висновок про напрямок мимовільного протікання процесу при P і $T = \text{const}$.

Розв'язання. Якщо $c_p = \text{const}$, формула для розрахунку ΔG набуває вигляду: $\Delta G_T = \Delta H_{298} + \Delta c_p (T - 298) - T \left(\Delta S_{298} + \Delta c_p \ln \frac{T}{298} \right)$.

Різні значення, необхідні для підстановки в розрахункову формулу, зручно обчислювати, використовуючи метод таблиці. Випишемо з довідника термодинамічні дані та знаходимо значення Δ :

Речовини	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$, Дж/К·моль	$c_{p,298}^0$, Дж/К·моль
NH ₃	-45,94	192,66	35,16
4NH ₃	-183,96	770,64	140,64
O ₂	0	205,04	29,37
3O ₂	0	615,12	88,11
Σ для продуктів	-183,76	1385,76	228,75
N ₂	0	191,5	29,12
2N ₂	0	383,0	58,24
H ₂ O	-241,81	188,72	33,61
6H ₂ O	-1450,86	1132,32	201,66
Σ для вих.речовин	-1450,86	1515,32	259,9
Δ для реакції	1267,1	-129,56	-31,15

Підставивши знайдені значення Δ з таблиці в розрахункову формулу, одержимо:

$$\Delta G_{400} = 1267,1 \cdot 10^3 + (-31,15) \cdot (400 - 298) - 400 \cdot \left(-129,56 + \ln \frac{400}{298} \right) = 1319,41.$$

Значення ΔG вийшло більше нуля, це означає, що реакція в розглянутих умовах доволно протікає убік вихідних речовин.

2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Вивчення даного розділу надає можливість усвідомити фізичний зміст стану рівноваги і визначальних його факторів, освоїти методи розрахунку константи рівноваги в стандартних умовах і при різних температурах та методи розрахунку складу рівноважної суміші, а також освоїти методи оцінки впливу зовнішніх факторів на хімічну рівновагу.

Основні ознаки й властивості хімічної рівноваги

Під хімічною рівновагою розуміють рівновагу в системах, де відбувається перетворення одних речовин в інші, тобто в системах, в яких протікають хімічні реакції.

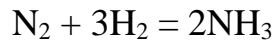
Хімічна рівновага – це такий стан системи, при якому зберігають своє значення в часі всі термодинамічні параметри системи.

Для стану рівноваги характерний ряд основних властивостей і ознак. Серед них відзначимо такі:

- **динамічність**; у стані рівноваги взаємодія і перетворення одних молекул в інші не припиняється, а одночасно проходять два процеси – пряма і зворотна реакція; коли швидкості прямої і зворотної реакції стають однаковими, саме й говорять про хімічну рівновагу;
- **сталість складу** (концентрацій реагуючих речовин) при незмінних зовнішніх умовах; це найважливіша властивість стану рівноваги, саме вона відповідальна за кількості речовин у стані рівноваги або, інакше кажучи, рівноважний вихід продуктів реакції;
- **рухливість**; стан рівноваги не є статичним (станом спокою); при зміні зовнішніх умов (наприклад, температури і/або тиску) рівновага зрушується, тобто змінюється співвідношення між рівноважними концентраціями продуктів реакції та вихідних речовин; якщо зовнішні умови набувають первісного значення, рівновага (спів-

відношення між рівноважними концентраціями продуктів реакції і вихідних речовин) вертається у вихідний стан;

- **можливість досягнення рівноваги з будь-якої сторони**; це означає, що для встановлення рівноваги первісно не обов'язково мати всі речовини, що беруть участь у реакції; так, для реакції:



- які б ми первісно не взяли речовини, що беруть участь у реакції, – три, два вихідних, або один продукт – в результаті у рівновазі обов'язково будуть перебувати три речовини в масових співвідношеннях, що відповідають зовнішнім умовам;
- **мінімальне значення вільної енергії** (енергії Гіббса при p і $T = \text{const}$ або енергії Гельмгольца при T і $V = \text{const}$); якщо врахувати природу реагуючих речовин (їхній хімічний потенціал), фундаментальною термодинамічною умовою рівноваги є виконання рівностей:

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = 0; \quad (2.35)$$

$$\sum \mu_i \cdot \nu_i = 0. \quad (2.36)$$

Остання властивість (і ознака) хімічної рівноваги є найголовнішою і визначає всі інші його властивості.

Константа рівноваги. Закон дії мас. Різні способи вираження константи рівноваги

Якщо для газофазної реакції: $aA + bB \leftrightarrow fF + lL$ застосувати рівність (2.36), виразивши хімічні потенціали через парціальні тиски компонентів у відносних одиницях, одержимо рівняння ізотерми хімічної реакції:

$$\Delta G_{p,T} = RT \cdot \ln \frac{(\tilde{p}'_F)^f \cdot (\tilde{p}'_L)^l}{(\tilde{p}'_A)^a \cdot (\tilde{p}'_B)^b} - RT \ln K^0, \quad (2.37)$$

де \tilde{p}'_A вихідний парціальний тиск компонента A , а

$$\exp\left[\left(-\sum \mu_i^0 \cdot \nu_i\right) / RT\right] = K^0 = \frac{(\tilde{p}_F)^f \cdot (\tilde{p}_L)^l}{(\tilde{p}_A)^a \cdot (\tilde{p}_B)^b} \quad (2.38)$$

i

$$K^0 = \frac{(\tilde{p}_F)^f \cdot (\tilde{p}_L)^l}{(\tilde{p}_A)^a \cdot (\tilde{p}_B)^b}, \quad (2.39)$$

де \tilde{p}'_A – рівноважний тиск компонента A .

Рівняння (2.37) називається рівнянням ізотерми хімічної реакції, а вираз (2.39) – законом дії мас, або константою рівноваги, що у цьому випадку виражена через рівноважні парціальні тиски у відносних одиницях.

Якщо виразити хімічний потенціал іншим способом, виходять інші константи рівноваги і відповідно інші вирази закону дії мас:

- якщо парціальні тиски компонентів виражені в Па:

$$K_p = \frac{(p_L)^l \cdot (p_F)^f}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b}; \quad (2.40)$$

- якщо концентрації компонентів виражені в моль/дм³:

$$K_c = \frac{(c_L)^l \cdot (c_F)^f}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b}; \quad (2.41)$$

- якщо концентрації компонентів виражені в мольних частках:

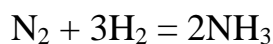
$$K_N = \frac{(N_L)^l \cdot (N_F)^f}{(N_A)^a \cdot (N_B)^b}. \quad (2.42)$$

У загальному випадку **закон дії мас можна сформулювати так: відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин, кожна з яких взята в степіні, що відповідає стехіометричному коефіцієнту при даній речовині в рівнянні реакції, є величина стала, залежна тільки від температури і природи реагуючих речовин.**

Чи означає, що значення констант рівноваги у виразах (2.39), (2.40), (2.41), (2.42) різні? Дійсно, значення констант рівноваги у всіх цих випадках розрізняються. Це пов'язане з різними способами вираження концентрації речовин. Але оскільки кількості речовин у рівновазі не залежить від способу вираження концентрації, константи рівноваги, виражені різним способом, так само як і їхні чисельні значення, зв'язані між собою:

$$K_p = K^0 (p^0)^{\Delta v} = K_c (RT)^{\Delta v} = K_N (p)^{\Delta v}. \quad (2.43)$$

Важливе зауваження. Вираження й числові значення констант рівноваги залежать від способу написання рівняння хімічної реакції. Так, для реакції:



константа рівноваги, виражена через рівноважні парціальні тиски, буде

мати вигляд:
$$K_{p,1} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}.$$

Якщо реакцію записати навпаки: $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, одержимо інше вираження для константи:

$$K_{p,2} = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}.$$

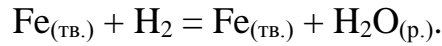
Оскільки рівноважні парціальні тиски компонентів в обох випадках ті самі, константи рівноваги у двох останніх випадках пов'язані між собою співвідношенням

$$K_{p,1} = \frac{1}{K_{p,2}}.$$

Ще одне дуже важливе зауваження. Без написаного рівняння реакції говорити про числові значення константи рівноваги безглуздо.

Особливості константи рівноваги гетерогенної реакції

Розглянемо реакцію:



Константа рівноваги K_p цієї реакції, написана за загальними правилами, повинна мати вигляд

$$K_p = \frac{P_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{FeO}} \cdot P_{\text{H}_2}},$$

однак, з урахуванням того, що Fe, Fe, і H₂O у реакції беруть участь у конденсованому стані (тверді і рідкі речовини), їхні парціальні тиски залишаються практично постійними. Тому парціальні тиски цих речовин внесені у значення константи. З огляду на зауваження з попереднього розділу, можна цю обставина представити як домовленість вважати парціальні тиски конденсованих фаз рівними одиниці. І тоді константа рівноваги K_p розглянутої реакції набуває вигляду

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{H}_2}}.$$

Константа рівноваги і стандартна енергія Гіббса

Якщо за вихідний стан для реакції прийняти такий стан, коли парціальні тиски всіх компонентів однакові і дорівнюють одиниці, рівняння ізотерми хімічної реакції (4.37) набуває вигляду:

$$-\Delta G_T^0 = RT \cdot \ln K^0. \quad (2.44)$$

Рівняння (2.44) називається рівнянням ізотерми хімічної реакції в стандартних умовах, а ΔG_T^0 – стандартною енергією Гіббса. Якщо при цьому взяти ще і стандартну температуру, то одержимо стандартну енергію Гіббса в стандартних умовах – ΔG_{298}^0 , величина якої для багатьох речовин приводиться в довідниках.

Рівняння (2.44) є одним з основних рівнянь для розрахунку значень констант рівноваги хімічних реакцій. Використовуючи теплоту утворення речовин, абсолютні ентропії та дані про теплоємності, обчислюють відповідне заданим умовам ΔG_T^0 :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \left(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p dT}{T} \right), \quad (2.45)$$

а потім значення константи:

$$K^0 = \exp(-\Delta G_T^0 / RT). \quad (2.46)$$

У випадку, коли досить одержати оцінну величину, можна користуватися наближеною формулою:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \Delta c_p (T - 298) - T \left(\Delta S_{298} + \Delta c_p \ln \frac{T}{298} \right). \quad (2.47)$$



Методика розрахунків константи рівноваги хімічної реакції

Задача

Для газофазної реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCOOH}_{(г)}$ при температурі $T = 800 \text{ K}$ і тиску $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ приблизно, вважаючи $c_p = \text{const}$, обчислити константу рівноваги K^0 . Необхідне для розрахунку значення ΔG_T^0 обчислюємо за наближеною формулою, як це було зроблено в прикладі в розділі 2.

Розв'язання. Різні значення Δ , необхідні для підстановки в розрахункову формулу, обчислюємо і представляємо отримані результати у вигляді таблиці. Випишуємо із довідника термодинамічні дані і знаходимо значення Δ :

Речовини	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/К·моль	$C_{p,298}^0$, Дж/К·моль
НСООН	-37,88	248,77	45,80
Σ для продуктів	-37,88	248,77	45,80
СО ₂	-393,51	213,66	37,11
Н ₂	0	130,52	28,83
Σ для вих. речовин	-393,51	344,18	65,94
Δ для реакції	355,63	-95,41	-20,14

Підставивши знайдені значення Δ з таблиці в розрахункову формулу (2.47), одержимо:

$$\Delta G_{800} = 355,63 \cdot 10^3 + (-20,14)(800-298) - 800[(-95,41) + (-20,14) \cdot \ln(800/298)] = 421848 \text{ Дж.}$$

Нарешті, одержуємо:

$$K^0 = \exp(-421848/8,31 \cdot 800) = 2,8 \cdot 10^{-28}.$$

Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу. Принцип ле Шательє–Брауна

У даному розділі відзначалася така найважливіша властивість хімічної рівноваги, як рухливість, тобто здатність реагувати на зовнішній вплив (зміна зовнішніх умов). Як же це відбувається? Існують строгі математичні залежності, що відбивають вплив зовнішніх факторів на константу рівноваги, а отже, і на саму рівновагу або, інакше кажучи, рівноважні кількості речовин. Але іноді потрібно якісно визначити напрямок зсуву рівноваги в хімічній реакції. Для цього користуються *принципом зсуву рівноваги або принципом ле Шательє–Брауна: якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, чинять зовнішній вплив, то в системі відбувається така зміна, що послабляє цей вплив.*

Розглянемо це на прикладі реакції:



Припустимо, у системі, в якій протікає ця реакція, підвищується температура. Як може на це відреагувати хімічна рівновага? Підвищення температури означає підведення до системи тепла. Розглянута реакція протікає з виділенням тепла (тепловий ефект має знак мінус). Виходить, поглинути тепло, що підводиться, система зможе, якщо реакція піде убік вихідних речовин, тобто рівновага зміщується вліво. Розглянемо вплив тиску. Припустимо, тиск у системі збільшується. Послабити вплив цього фактора система зможе, зменшивши свій об'єм. Праворуч чотири молі газів, ліворуч – два, тобто для того, щоб зменшити об'єм, рівновага повинна зміститися убік продуктів реакції.

Корисне зауваження. Принцип ле Шательє–Брауна є окремим випадком додатка (у цьому випадку до хімічних систем) більш загального принципу, відомого як *принцип консерватизму*: будь-яка стійка система консервативна, тобто чинить опір будь-якому зовнішньому впливу, що прагне вивести її зі стійкого стану. Рівноважна хімічна система стійка за самим визначенням, тому вона, природно, і підкоряється цьому загальному принципу.



Методика розрахунків складу рівноважної суміші

Стан рівноваги – це кінцевий стан, «фінал» хімічної взаємодії, його кінцевий результат. Константа рівноваги є кількісною мірою співвідношення учасників взаємодії (реакції) у цьому стані. У цьому зв'язку саме константа рівноваги (її числове значення) визначає максимальну (оскільки на практиці досягнення рівноваги іноді необхідно чекати дуже довго) теоретично можливу кількість речовини, яку можна одержати в результаті реакції.

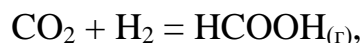
Визначити склад рівноважної суміші означає обчислити вміст всіх речовин у стані рівноваги в одиницях, пропорційних кількості речовини.

Методи розрахунку складу рівноважної суміші не містять у собі яких-небудь специфічних ідей і полягають у складанні рівняння для константи рівноваги конкретної реакції через рівноважні концентрації реагуючих речовин. При цьому, використовуючи основні первинні закони хімічної взаємодії (закон збереження маси і закон кратних відносин), для того, щоб рівняння розв'язувалося, необхідно виразити це рівняння через одну невідому величину.

Деякі стандартні прийоми таких дій розглянемо на прикладах. Вибір того або іншого прийому залежить від числового значення константи рівноваги і рівняння хімічної реакції (кількості речовин у ній, що беруть участь).

Задача.

Визначити склад рівноважної суміші для газофазної реакції:



якщо в реакцію вступають по одному молю CO_2 і H_2 .

Розв'язання. У цьому випадку розв'язання дуже просте. Константа рівноваги цієї реакції має вигляд

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{HCOOH}}}{\tilde{P}_{\text{CO}_2} \cdot \tilde{P}_{\text{H}_2}} = 2,8 \cdot 10^{-28}.$$

Константа рівноваги ($2,8 \cdot 10^{-28}$) дуже мала. З цього виходить, що у рівновазі практично присутні тільки вихідні речовини у тій кількості, в якій вони взяті, тобто у співвідношенні 1:1 або по 50 %.

Задача.

Реакція $\text{CH}_4 = \text{C}_{(\text{графіт})} + 2\text{H}_2$ протікає при температурі $T = 825\text{K}$ і тиску $P = 2,026 \cdot 10^5$ Па. Константа рівноваги в цих умовах $K^0 = 1$.

Припускаючи, що речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях, розрахувати склад рівноважної суміші.

Розв'язання. З огляду на агрегатні стани речовин, у заданій реакції (умовно, з урахуванням особливостей константи рівноваги гетерогенної реакції) беруть участь тільки дві речовини. Запишемо вираз для

константи рівноваги: $K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{H}_2}^2}{\tilde{P}_{\text{CH}_4}}$. За умовою завдання загальний тиск у

системі $P = 2,026 \cdot 10^5$ Па, що у відносних одиницях відповідає тиску

$$\tilde{P}_{\text{заг}} = \frac{P}{P^0} = \frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 2.$$

Позначаючи $\tilde{P}_{\text{H}_2} = x$ і враховуючи значення K^0 , одержимо:

$$\frac{x^2}{2-x} = 1 \text{ або } x = 1, \text{ тобто } \tilde{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ і } \tilde{P}_{\text{CH}_4} = 1. \text{ Це відповідає вмісту в рівно-}$$

новажній суміші по 50 % H_2 і CH_4

Задача.

Реакція $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ протікає при $T = 625$ К і $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Константа рівноваги в цих умовах $K^0 = 28,6$. Припускаючи, що речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях, розрахувати склад рівноважної суміші.

Розв'язання. У даній реакції з однієї речовини виходить дві. Такі реакції, не вдаючись глибоко в механізм їх протікання, можна віднести до реакцій дисоціації. В цьому випадку склад рівноважної суміші зручно виражати через ступінь дисоціації (α). Ступінь дисоціації α – це відношення числа частинок, що продисоціювали, до вихідної кількості частинок.

З огляду на агрегатні стани речовин заданої реакції, запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{PCl}_3} \cdot \tilde{P}_{\text{Cl}_2}}{\tilde{P}_{\text{PCl}_5}}.$$

За умовою завдання речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях. Складаємо таблицю матеріального балансу, вира-

жаючи рівноважні кількості речовин через вихідне число молів і ступінь дисоціації (α) PCl_5 . При цьому концентрацію зручно виразити через мольні частки ($N_i = n_i / \sum n_i$), а парціальний тиск через загальний – через закон Дальтона $P_i = P_{\text{заг.}} \cdot N_i$:

Речовини	Число молів, n_i		Мольна частка, N_i	Парціальний тиск, \tilde{P}_i
	вихідне	рівноважне		
PCl_5	1	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$\tilde{P}_{\text{заг.}} \cdot (1-\alpha)/(1+\alpha)$
PCl_3	0	α	$\alpha/(1+\alpha)$	$\tilde{P}_{\text{заг.}} \cdot \alpha/(1+\alpha)$
Cl_2	0	α	$\alpha/(1+\alpha)$	$\tilde{P}_{\text{заг.}} \cdot \alpha/(1+\alpha)$
Σn_i		$1+\alpha$		

Отримані вирази підставляємо в закон дії мас:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{заг.}} [\alpha / (1-\alpha)] \cdot \tilde{P}_{\text{заг.}} [\alpha / (1-\alpha)]}{\tilde{P}_{\text{заг.}} [(1-\alpha) / (1-\alpha)]} = \frac{\tilde{P}_{\text{заг.}} \alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

За умовою завдання загальний тиск у системі $P=1,013 \cdot 10^5$ Па, що у відносних одиницях відповідає тиску

$$\tilde{P}_{\text{заг.}} = \frac{P}{P^0} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 1.$$

З урахуванням цього, а також значення константи рівноваги одержимо:

$$\frac{\tilde{P}_{\text{заг.}} \alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 28,6.$$

Розв'язавши рівняння, знаходимо, що $\alpha = 0,98$. Підставляючи це значення у вираз для мольних часток у відповідному стовпчику, одержимо склад рівноважної суміші в мольних частках:

$$N_{\text{PCl}_5} = \frac{1-0,98}{1+0,98} = 0,010 = 1,0 \%,$$

$$N_{\text{PCl}_3} = N_{\text{Cl}_2} = \frac{0,98}{1+0,98} = 0,495 = 49,5 \%.$$

Задача.

Реакція $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ протікає при температурі $T = 1050 \text{ К}$ і тиску $P = 5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Константа рівноваги в цих умовах $K^0 = 1,0$.

Припускаючи, що речовини вступають у реакцію в стехіометричних кількостях, розрахувати склад рівноважної суміші.

Розв'язання. Особливістю таких реакцій є те, що вони протікають без зміни кількості молів газів ($\Delta\nu = 0$). Це означає, що числове значення константи рівноваги не залежить від способу вираження концентрації (всі константи рівні між собою). Тому рівноважні концентрації речовин можна виражати в будь-яких одиницях.

З урахуванням агрегатних станів речовин заданої реакції запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K^0 = \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}}$$

За умовою задачі загальний тиск у системі $P = 5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$, однак, у цьому випадку це не істотно, оскільки тиск не входить у вираз константи. Позначаючи числа молів продуктів реакції в рівновазі через $n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = x$, а рівноважні числа молів вихідних речовин через:

$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 1 - x$, значення K^0 , одержимо: $\frac{x^2}{(1-x)^2} = 1,0$ або $x = 0,5$. Це

відповідає вмісту в рівноважній суміші всіх газів по 25 %.



Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення теплових ефектів хімічних реакцій калориметричним методом»

1. Що називається стандартною теплотою утворення певної речовини?
2. Теплота нейтралізації соляної кислоти розчином їдкого натру – 55,9 кДж, а монохлороцтової кислоти CH_2ClCOOH тим же розчином їдкого натру – 59,75 кДж. При додаванні до розчину, що містить 1 г-екв монохлороцтового натрію, 1 г-екв HCl поглинається 1,904 кДж теплоти. Яка частина взятої солі при цьому розкладається?
3. Яке співвідношення між c_p і c_v ідеального газу?
4. Для яких реакцій тепловий ефект не залежить від температури?
5. Які види теплоємності використовують у термохімії?
6. Сформулювати графічний спосіб визначення Δt .
7. Визначити $Q_p - Q_v$ при температурі $t = 25^\circ\text{C}$ для реакції горіння водню з утворенням води в рідкому стані.
8. В яких випадках для хімічних реакцій можна зневажити різницю між зміною ентальпії і зміною внутрішньої енергії?
9. У чому різниця між ізохорною та ізобарною теплоємністю?
10. Що називається теплотою розчинення? Від чого залежить величина та знак теплового ефекту при розчиненні солі у воді?
11. Визначити різницю між ΔH і ΔU при кімнатній температурі для реакції $2\text{C}(\text{графіт}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{г})$.
12. Як залежить тепловий ефект реакції від температури?
13. Теплоти нейтралізації NaOH і NH_4OH соляною кислотою відповідно дорівнюють – 55,9 кДж/моль і – 51,34 кДж/моль. Яка теплота дисоціації NH_4OH , якщо він у розчині практично не дисоційований?
14. Сформулювати закон Гесса. Для яких процесів він застосовний?

15. Чому дорівнює $Q_p - Q_v$ для реакції



16. Записати скороченим молекулярно-іонним способом приклади рівнянь реакцій нейтралізації:

- а) сильної кислоти сильною основою;
- б) сильної кислоти слабкою основою;
- в) слабкої кислоти сильною основою;
- г) слабкої кислоти слабкою основою.

17. Теплоти нейтралізації соляної, оцтової і масляної кислот їдким натром відповідно рівні $-55,9$; $-56,07$ і $-57,74$ кДж/моль. Яка теплота дисоціації оцтової і масляної кислот, якщо вони у водному розчині практично не дисоціюють?

18. Згідно з першим началом термодинаміки, теплота є функцією процесу. Закон Гесса стверджує, що тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху процесу. Дати пояснення цьому протиріччю.

19. Які фізичні процеси відбуваються при розчиненні солі у воді?

20. Сформулювати основний закон термохімії. Для яких процесів він застосовний?

21. Теплота розчинення BaCl_2 – $8,66$ кДж/моль, а теплота гідратації цієї солі при переході у $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $29,16$ кДж/моль. Яка теплота розчинення $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

22. Чи є величина теплового ефекту реакції нейтралізації слабкої кислоти слабкою основою сталою для всіх слабких кислот і слабких основ?

23. Визначити різницю між ΔH і ΔU для реакції $3\text{A}_{(\text{г})} + 3\text{B}_{(\text{тв})} + \text{C}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 4\text{D}_{(\text{г})} + \text{K}_{(\text{р})}$ при $T = 500$ К.

24. Кислі розчини мають кислий смак, лужні – смак мила. Зливаються рівні об'єми розчинів хлороводневої кислоти і гідроксиду натрію однакової концентрації. Який смак отриманого розчину?

25. Записати рівняння теплового балансу і пояснити смисл величин, що до нього входять.

26. Що називається теплотою нейтралізації й у чому різниця між теплотою нейтралізації сильних кислот сильними основами і теплотою нейтралізації слабких кислот слабкими основами?

27. Теплота нейтралізації азотної кислоти розчином їдкого натру $-55,9$ кДж, а дихлороцтової кислоти CHCl_2COOH тим самим розчином NaOH $-62,05$ кДж. Якщо додати 1 моль NaOH до розчину, що містить по 1 моль HNO_3 і CHCl_2COOH , то виділяється $-58,41$ кДж теплоти. Розрахувати кількість грам-еквівалентів HNO_3 , прореагувавших з NaOH .

28. Що таке диференціальна теплота розчинення солі?

29. Як графічним методом у роботі визначають зміну температури в результаті протікання реакції? Які переваги цього методу?

30. Навести аналітичний вираз першого начала термодинаміки. Указати, які величини, що входять у рівняння, залежать від шляху процесу.

31. Чи залежить теплота нейтралізації сильної кислоти сильною основою від природи аніона кислоти і катіона основи?

32. Що називається інтегральною теплотою розчинення солі?

33. Які типи термодинамічних систем використовують у калориметричних установках?

34. Записати в іонному вигляді рівняння реакції, тепловий ефект якої називається теплотою нейтралізації.

35. Визначити величину $\Delta H - \Delta U$ для реакції $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$. Що більше, ΔH або ΔU ?

36. Навести схему та принцип дії ізобаричного калориметра.

37. Що називається сталою калориметра? Який її фізичний смисл?

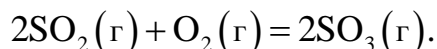
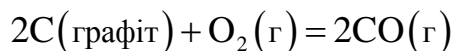
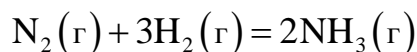
38. Чи можна зневажити різницею між Q_p і Q_v для реакції нейтралізації, досліджуваної в роботі?

39. Чи залежить тепловий ефект реакції нейтралізації слабкої кислоти слабкою основою від вибору кислоти й основи?

40. Навести схему та принцип дії ізохоричного калориметра.

41. Для чого потрібні попередній і заключний періоди в дослідах?

42. Визначити різницю між Q_p і Q_v при температурі $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ для таких реакцій:



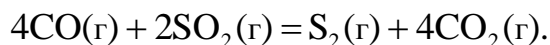
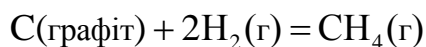
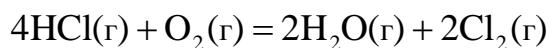
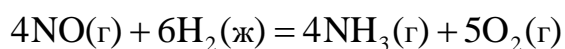
43. Від чого залежить знак теплового ефекту при розчиненні солі у воді?

44. Навести схему та принцип дії ізотермічного калориметра.

45. При змішанні 1М водних розчинів однієї з наступних речовин: NaOH, KOH, CsOH з однаковими об'ємами 1М розчинів HCl, HBr, HNO₃, HClO₄ виділяється приблизно однакова кількість теплоти, що становить 55–59 кДж/моль. Про що це свідчить? Записати рівняння реакцій.

46. Для чого при визначенні Δt необхідні попередній і заключний періоди?

47. Визначити, для яких з наведених нижче реакцій $Q_p > Q_v$:



48. Навести схему та принцип дії адіабатичного калориметра.

49. При змішанні 1М водних розчинів однієї з таких кислот: азотної, оцтової, бензойної та шавлевої з однаковими об'ємами 1М розчинів NaOH або KOH виявляються різні теплові ефекти. Як це пояснити?

50. Якими факторами визначається величина теплового ефекту реакції?

51. Який зв'язок між тепловим ефектом при постійному тиску та при постійному об'ємі?

52. Яким способом, крім описаного в роботі, визначають сталу калориметра?

53. Як залежить від температури внутрішня енергія індивідуальної речовини? Записати математичний вираз цієї залежності.

54. Зміні яких термодинамічних функцій дорівнює тепловий ефект при постійному тиску і при постійному об'ємі?

55. Яке співвідношення при температурі $T = 500$ К між ΔH і ΔU для реакції $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$?

56. Тепловий ефект реакції $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$, що протікає у відкритій посудині при температурі $T = 400$ К і $P = 10^5$ Па, становить 89,03 кДж. Визначити тепловий ефект, якщо реакцію проводити при тій самій температурі, але в закритій посудині.

57. Від чого залежить величина і знак теплового ефекту розчинення солі?

58. З якою метою в роботі будують графік залежності температури від часу?

59. Сформулювати застосування I закону термодинаміки до ізобарних процесів.

60. Чи залежить тепловий ефект реакції нейтралізації сильної кислоти сильною основою від вибору кислоти й основи?



Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення константи рівноваги гетерогенної реакції»

1. Чи залежить константа рівноваги хімічної реакції, що протікає в ідеальному газоподібному стані, від кількості молів речовин, що беруть у ній участь?

2. Для яких реакцій константа рівноваги K_p дорівнює рівноважному тиску в системі при даній температурі?

3. Чому дорівнює значення ΔG для оборотної реакції в стані рівноваги?

4. В який бік зміститься рівновага в реакції $\text{COCl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ при додаванні до рівноважної системи інертного газу при постійному загальному тиску?

5. Чи може сталість концентрацій реагуючих речовин свідчити про наявність хімічної рівноваги?

6. Сформулювати критерії хімічної рівноваги. Закон дії мас.

7. Що відбудеться при рівновазі зі швидкістю зворотної реакції, якщо швидкість прямої збільшиться вдвічі?

8. Для реакції $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ при температурі $T = 523\text{К}$ $K_p = 1,80 \cdot 10^5$ Па. Чому дорівнює ступінь дисоціації PCl_5 при цій температурі і загальному тиску в системі $1,80 \cdot 10^5$ Па?

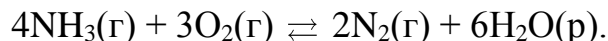
9. Чи зміниться і як значення константи рівноваги K_p реакції $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{AB}_2$, якщо загальний тиск у системі збільшити в 2 рази? Всі речовини перебувають в ідеальному газоподібному стані.

10. Чи залежить і як константа рівноваги хімічної реакції K_c і K_p , що протікає в ідеальному газоподібному стані, від концентрацій реагуючих речовин?

11. Указати способи вираження константи хімічної рівноваги, співвідношення між ними.

12. Як експериментально можна переконатися в тому, що рівновага хімічної реакції досягнута?

13. Записати константу рівноваги K_p для реакції



Як вплине на зсув рівноваги зниження загального тиску?

14. Як використовують наближене рівняння Нернста для обчислення константи рівноваги?

15. Написати рівняння, що зв'язує стандартну спорідненість ΔG_T° і константу рівноваги K_p при сталих P і T , якщо тиск виражений у Паскалях.

16. Указати методи застосування рівняння ізотерми реакції для визначення константи рівноваги.

17. У чому особливість вираження константи рівноваги для гетерогенної реакції?

18. Що є мірою стандартної спорідненості хімічної реакції при сталих P і T ?

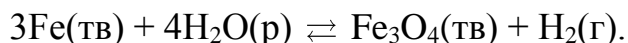
19. Як впливає зміна температури і тиску на рівновагу (принцип Ле Шательє)? Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції.

20. На підставі рівняння залежності константи рівноваги реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ від температури (з довідника) обчислити тепловий ефект цієї реакції при температурі $T = 1000 \text{ K}$.

21. Як впливає зниження температури на вихід продуктів оборотної ендотермічної реакції $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$?

22. Як обчислити склад рівноважної суміші в числах молів (x) і ступені дисоціації (α)?

23. Виразити константу рівноваги K_p для реакції



24. Чи залежить і як константа рівноваги K_p реакції

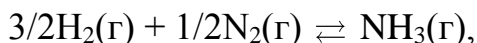


від тиску і температури, якщо система ідеальна?

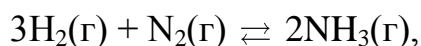
25. Що означають терміни «тиск дисоціації» і «температура розкладання»?

26. Розрахувати константу рівноваги хімічної реакції $\text{Ag}(\text{тв}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(\text{тв})$ при температурі $T = 298 \text{ K}$, якщо тиск дисоціації Ag_2O при цій температурі дорівнює $5 \cdot 10^{-9} \text{ Па}$.

27. K_{p1} – константа рівноваги реакції



K_{p2} – константа рівноваги реакції



визначити величину K_{p1}/K_{p2} .

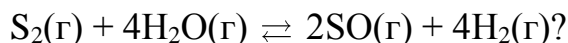
28. Як впливає зниження загального тиску на вихід продуктів оборотної реакції $4\text{HCl}(p) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(g) + 2\text{Cl}_2(g)$?

29. Як впливає зниження температури на вихід продуктів оборотної екзотермічної реакції: $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$?

30. Як зміниться рівноважний вихід водню за рівнянням реакції $\text{CH}_4(g) + 2\text{H}_2\text{S}(g) \rightleftharpoons \text{CS}_2(g) + 4\text{H}_2(g)$ при підвищенні загального тиску в системі, якщо всі речовини перебувають в ідеальному газовому стані?

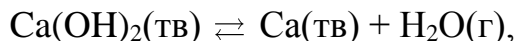
31. Чи залежить константа рівноваги від природи розчинника (середовища)?

32. В якому співвідношенні перебувають величини K_p і K_c для реакції



33. Як розрахувати іонну силу досліджуваного розчину?

34. Як впливає підвищення температури на вихід продуктів реакції



якщо $\Delta H > 0$?

35. Дати визначення поняття хімічної рівноваги для гетерогенної реакції.

36. Як впливає підвищення температури на вихід продуктів реакції



якщо $\Delta H > 0$?

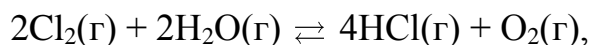
37. У рівноважній системі $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$ загальний тиск дорівнює P . Виразити константу рівноваги K_p цієї реакції через загальний тиск.

38. Навести рівняння для розрахунку константи хімічної рівноваги реакції за допомогою стандартних термодинамічних величин – зміни ентальпії й ентропії.

39. Як можна змістити хімічну рівновагу при постійній температурі?

40. Написати вираз для константи рівноваги реакцій, що протікають у розчині, через активності і мольні частки.

41. Як впливає зниження тиску на рівновагу в реакції



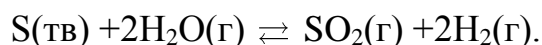
якщо всі речовини перебувають в ідеальному газовому стані?

42. Які існують непрямі способи обчислення константи рівноваги?

43. Які фактори впливають на константу хімічної рівноваги?

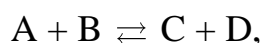
44. Чому в роботі константа рівноваги досліджуваної реакції виражається не через концентрації, а через активності (див. рис 2.5)?

45. Записати константу рівноваги K_p для реакції



Як вплине на зсув рівноваги збільшення загального тиску?

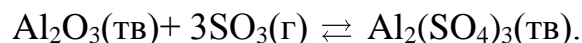
46. Яке співвідношення між K_p і K_c для хімічної реакції



якщо всі речовини перебувають у газовому стані?

47. Чи можна й у яких випадках за знаком зміни ентальпії під час хімічної реакції судити про можливість її протікання при постійних T і P ?

48. Виразити константу рівноваги K_p для реакції

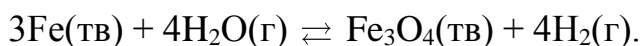


Куди зрушиться рівновага при підвищенні загального тиску?

49. Написати вираз для співвідношення між величинами K_p і K_c для реакції $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$.

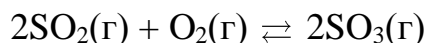
50. Указати практичні прийоми обчислення ΔG і константи рівноваги при різних температурах.

51. Виразити константу рівноваги K_p для реакції



Як вплине на вихід водню зниження загального тиску?

52. Виразити константу рівноваги K_p реакції



через рівноважні парціальні тиски реагуючих речовин.

53. Як в даній лабораторній роботі розраховувались активності реагуючих іонів? (див. рис. 2.4).

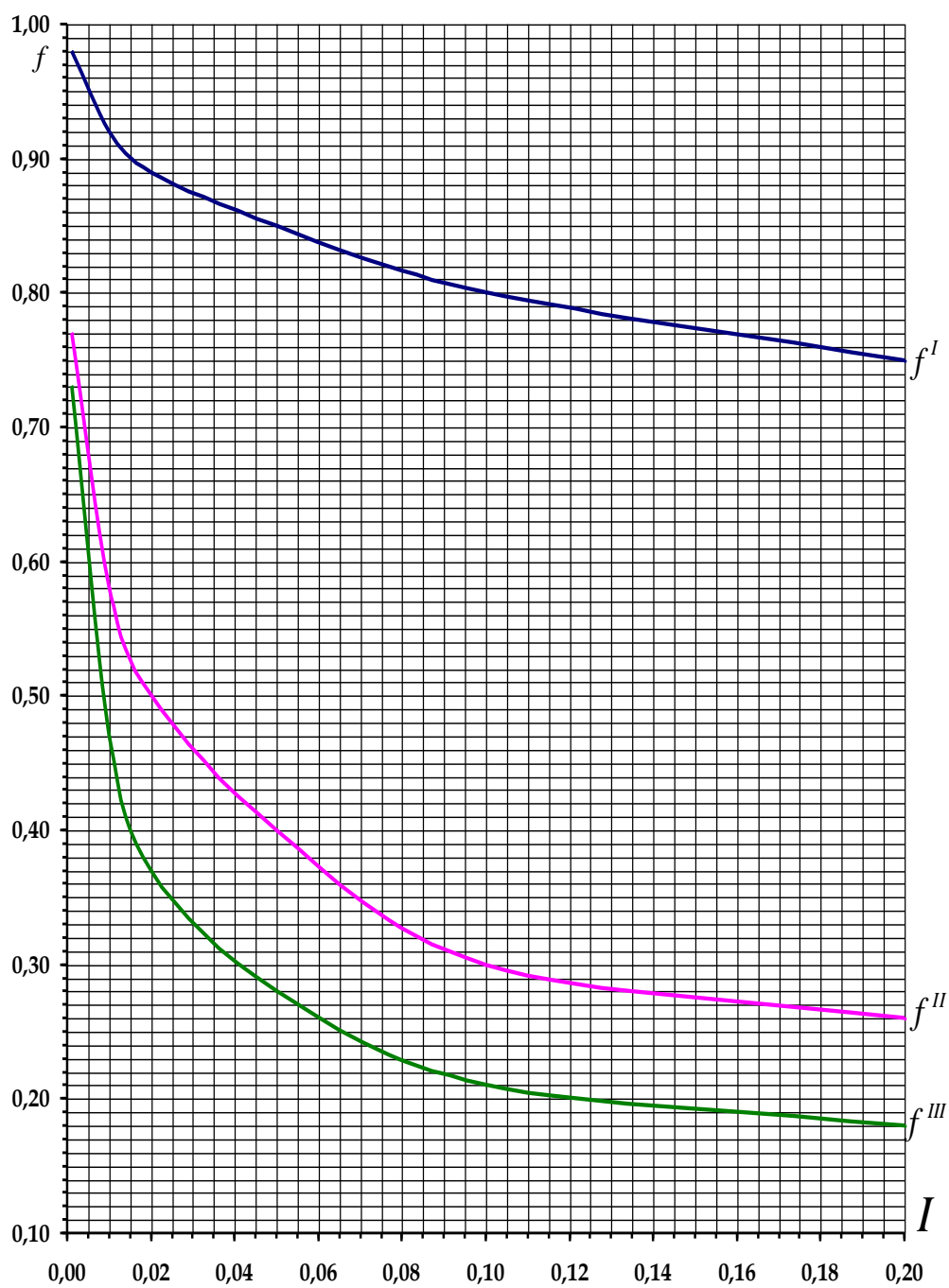


Рис.2.4. Визначення коефіцієнтів активності електrolітів по іонній силі розчину

54. Для реакції $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ при температурі $T = 328 \text{ К}$ константа рівноваги $K_p = 1,38 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Скільки молів N_2O_4 варто поміс-

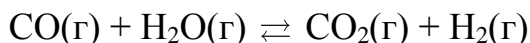
тити в посудину місткістю 1 м^3 , щоб при настанні рівноваги концентрація NO_2 у ньому була $0,1 \text{ моль/м}^3$?

55. Як вплине на зсув рівноваги збільшення зовнішнього тиску для реакції $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{г})$?

56. Яка з констант рівноваги K_p або K_c більша для реакцій у газовій фазі $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{г})$ і $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$?

57. Як вплине підвищення тиску на вихід продуктів оборотної реакції $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$?

58. Стандартна спорідненість ΔG_{373} хімічної реакції



дорівнює $-25,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$. Визначити константу рівноваги цієї реакції при температурі $T = 373 \text{ К}$.

59. Реакція газоподібних речовин відбувається за рівнянням $1/2\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$. Виразити для цієї реакції константи рівноваги K_p через рівноважну кількість речовини C , рівну x молів, якщо для реакції було взято 2 моль A і 1 моль B при загальному рівноважному тиску P .

60. Для реакції $2\text{SO}_3(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ $\Delta G_{600 \text{ К}} = 82,1 \text{ кДж}$. Визначити ступінь дисоціації SO_3 при температурі $T = 600 \text{ К}$, якщо загальний тиск рівноважної суміші $0,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ($0,5 \text{ атм}$). При розрахунку взяти, що $\alpha \ll 1$.



**Контрольні запитання до лабораторної роботи
«Визначення термодинамічних функцій хімічної
реакції методом ЕРС»**

1. Чим відрізняється перебіг реакції в гальванічному елементі від реакції, що здійснюється в хімічному реакторі?

2. Розрахувати тепловий ефект ΔH хімічної реакції, що протікає в елементі $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$, і максимальну роботу ΔG , здійснюва-

ну ним у стандартних умовах при температурі $T_3 = 298,2$ К, якщо ЕРС елемента при температурі $T_1 = 273,2$ К і температурі $T_2 = 276,2$ К, відповідно $E_1 = 1,096$ В і $E_2 = 1,0961$ В.

3. Які фактори впливають на точність при вимірі ЕРС гальванічного елемента?

4. Визначити добуток розчинності $DP(\text{AgBr})$ при температурі $T = 323$ К, якщо при цій температурі стандартні електродні потенціали $E^0(\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{KBr}) = 0,046$ В і $E^0(\text{Ag} | \text{Ag}^+) = 0,749$ В.

5. Яким тепловим ефектом супроводжується робота елемента Данієля–Якобі?

6. Визначити зміну стандартних значень енергії Гіббса ΔG , ентальпії ΔH і ентропії ΔS , якщо ЕРС елемента, в якому протікає реакція $\text{Ag}(\text{тв}) + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{тв}) + \text{Hg}(\text{тв})$ при температурі $T_1 = 293,2$ К $E_1 = 0,0439$ В та при температурі $T_2 = 298,2$ К $E_2 = 0,0456$ В.

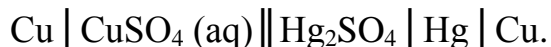
7. Що являє собою дифузійний потенціал і чи можливе його термодинамічне трактування?

8. Як виміряти величину дифузійного потенціалу? Чи можна його змінити в експерименті?

9. Визначити тепловий ефект ΔH хімічної реакції $2\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O}_2(\text{р}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{р}) + 5\text{O}_2(\text{г})$, якщо при температурі $T_1 = 298,2$ К ЕРС елемента $E_1 = 0,513$ В, а $\Delta E/\Delta T = 6,7 \cdot 10^{-4}$ В К⁻¹.

10. Визначити тепловий ефект ΔH^0 і зміну ентропії ΔS^0 реакції $\text{Cd}(\text{тв}) + \text{PbCl}_2(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CdCl}_2(\text{тв}) + \text{Pb}(\text{тв})$ при температурі $T_1 = 298,2$ К, якщо ЕРС елемента $E_1 = 0,188$ В, а температурний коефіцієнт реакції $\Delta E/\Delta T = 4,8 \cdot 10^{-4}$ В·К⁻¹.

11. Користуючись довідковими даними, при температурі $T = 298$ К визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 і константу рівноваги гальванічного елемента

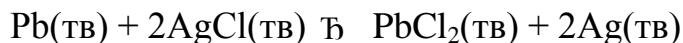


$$c = 1,0 \text{ m}$$

12. Чи можна визначити ЕРС гальванічного елемента з величини теплового ефекту хімічного процесу, що протікає в ньому?

13. Записати і пояснити основне рівняння термодинаміки хімічного гальванічного елемента.

14. Тепловий ефект реакції



$\Delta H = -105,1$ кДж моль⁻¹. При температурі $T_2 = 298,2$ К $E_2 = 0,490$ В. Визначити ЕРС елемента при температурі $T_1 = 293,2$ К.

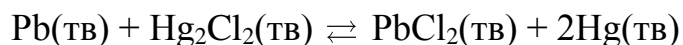
15. Чи може ентропія речовин бути від'ємною величиною? Відповідь пояснити.

16. Користуючись довідковими даними, при $T = 298$ К визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 і константу рівноваги гальванічного елемента, складеного з Ag і Cu електродів, занурених у водні розчини їхніх азотнокислих солей з відношенням концентрацій 1:10.

17. Навести графік залежності ЕРС елемента Вестона від температури. Для чого використовують цей елемент?

18. Для ланцюга $\text{Tl, Hg} \mid \text{TlCl(aq)} \mid \text{KCl(aq)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ ЕРС елемента $E^0 = 0,829$ В, а $\Delta E/\Delta T = 2,5 \cdot 10^{-4}$ В·К⁻¹. Написати рівняння реакції, що протікає при роботі елемента. Визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 для цієї реакції.

19. Тепловий ефект реакції:



при температурі $T_1 = 298,2$ К $\Delta H^0 = -94,2$ кДж·моль⁻¹, а $\Delta E/\Delta T = 1,45 \cdot 10^{-4}$ В К⁻¹. Визначити ЕРС елемента E_1 і зміну ентропії ΔS при температурі T_1 .

20. Яким тепловим ефектом супроводжується робота ланцюга з від'ємним температурним коефіцієнтом?

21. У гальванічному елементі протікає реакція утворення газоподібних продуктів з конденсованих вихідних речовин. Як впливає збільшення зовнішнього тиску на величину ЕРС?

22. Для реакції $\text{Cd} + \text{PbCl}_2(\text{тв}) + 2,5\text{H}_2\text{O}_{(р)} \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}_{(тв)}$ при температурі $T_1 = 298,2$ К визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 , якщо ЕРС елемента $E_1 = 0,135$ В, а $\Delta E/\Delta T = -3,8 \cdot 10^{-4}$ В·К⁻¹.

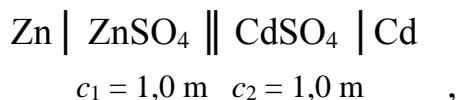
23. Визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 при температурі $T_3 = 298,2$ К для реакції, що протікає в елементі $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$, якщо при температурі $T_1 = 293$ К $E_1^0 = 0,2692$ В, а при температурі $T_2 = 303$ К $E_2^0 = 0,2660$ В.

24. Яким тепловим ефектом супроводжується робота ланцюга з додатним температурним коефіцієнтом?

25. ЕРС гальванічного елемента як функція температури виражається рівнянням $E = A + B \cdot T$. Вивести рівняння для розрахунку ΔG , ΔH , ΔS при температурі T .

26. Як, користуючись довідковими даними, визначити ΔG , ΔH , ΔS і константу рівноваги гальванічного елемента при температурі $T=308\text{K}$?

27. Визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 реакції, що протікає у гальванічному елементі



якщо стандартні потенціали електродів $E^0(\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}) = -0,763$ В, $E^0(\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}) = -0,403$ В і $\Delta E/\Delta T = -3,1 \cdot 10^{-4}$ В \cdot К $^{-1}$.

28. Чи можливий електрохімічний ланцюг, що здійснює роботу винятково за рахунок поглинання теплоти з навколишнього середовища? Які параметри такого ланцюга?

29. Як впливає температура на ЕРС гальванічного елемента? Навести приклади.

30. Чи відбувається у водному розчині при температурі $T = 298$ К реакція за рівнянням $\text{Ag}(\text{тв}) + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$, якщо $a_{\text{Ag}^+} = 1$, $a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,01$? Користуючись довідковими даними, визначити константу рівноваги цієї реакції при температурі $T = 298$ К.

31. Для хімічної реакції, що протікає в гальванічному елементі $\text{Pb} \mid \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \parallel \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \mid \text{Cu}$ при $T = 298,2$ К визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 , якщо ЕРС $E_1 = 0,4805$ В і $\Delta E/\Delta T = -4,1 \cdot 10^{-4}$ В \cdot К $^{-1}$.

32. Як змінюється внутрішня енергія гальванічного елемента, якщо його ЕРС не залежить від температури? Відповідь пояснити.

33. Що означає термін «термічний температурний коефіцієнт електрода»? Від чого він залежить?

34. Визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 реакції, що протікає у гальванічному елементі $\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{NiSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Ni}$, якщо активності іонів нікелю і кадмію в розчинах дорівнюють 1, а стандартні електродні потенціали $E^0(\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+}) = -0,403 \text{ В}$; $E^0(\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+}) = -0,250 \text{ В}$ і $\Delta E/\Delta T = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$.

35. Скласти гальванічний елемент, в якому протікає хімічна реакція $1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) + 1/2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{тв}) + \text{HCl}(\text{р})$. Користуючись довідковими даними, визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 при $T = 298 \text{ К}$ такого елемента.

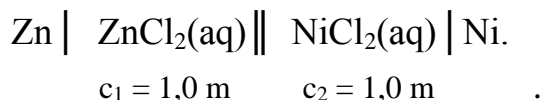
36. Чим визначається точність виміру ЕРС за допомогою потенціометра або вольтметра? Обґрунтувати відповідь.

37. Що таке «перший і другий ізотермічні коефіцієнти»?

38. При температурі $T = 298 \text{ К}$ ЕРС елемента $\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2(\text{aq}) \parallel \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Cd}$ $E = 0,675 \text{ В}$, а $\Delta E/\Delta T = -6,5 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$. Записати рівняння реакції, що протікає в цьому елементі, і визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 для цієї реакції при температурі $T = 298 \text{ К}$.

39. В чому суть компенсаційного методу виміру ЕРС?

40. Користуючись довідковими даними, при $T = 298 \text{ К}$ визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 і константу рівноваги гальванічного елемента



41. Які дані необхідні, щоб розрахувати електричну роботу, що здійснюється гальванічним елементом?

42. Залежність ЕРС від температури виражається рівнянням $E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3} (T - 298,2) - 7 \cdot 10^{-6} (T - 298,2)^2$ для елемента, в якому протікає реакція: $\text{Zn}(\text{тв}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{тв}) + 2\text{Hg}(\text{тв})$. Визначити для цієї реакції ΔG , ΔH , ΔS при температурі $T_1 = 303,2 \text{ К}$.

43. Визначити тепловий ефект ΔH реакції $\text{Zn}(\text{тв}) + 2\text{AgCl}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2(\text{тв}) + 2\text{Ag}(\text{тв})$, що протікає при температурі

$T = 273,2 \text{ K}$, якщо ЕРС елемента $E = 1,015 \text{ В}$ і температурний коефіцієнт реакції $\Delta E/\Delta T = -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{K}^{-1}$

44. Указати термодинамічну умову відсутності заряду на поверхні металу, зануреного в розчин своєї солі.

45. Навести приклади гальванічних елементів без переносу і з переносом. Пояснити принцип дії таких елементів.

46. Визначити при $T = 298,2 \text{ K}$ тепловий ефект реакції $\text{Pb(тв)} + 2\text{AgCl(тв)} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2(\text{тв}) + 2\text{Ag(тв)}$, якщо ЕРС елемента, що працює за рахунок цієї реакції, $E = 0,490 \text{ В}$, а $\Delta E/\Delta T = -1,86 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{K}^{-1}$.

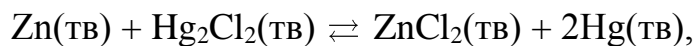
47. Обернено працюючий гальванічний елемент виділяє теплоту в навколишнє середовище. Як залежить ЕРС цього елемента від температури?

48. Розрахувати теплоту утворення ΔH (HCl) з елементів при температурі $T = 290 \text{ K}$ в $0,1 \text{ M}$ розчині, якщо теплота утворення каломелю з елементів $\Delta H(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = -265,06 \text{ кДж/моль}$, а залежність ЕРС гальванічного елемента $\text{Pt, H}_2|\text{HCl(aq)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ від температури виражається рівнянням

$$E = 0,2064 + 0,0001881 T - 2,9 \cdot 10^{-6} T^2.$$

49. Гальванічний елемент здійснює електричну роботу без зміни внутрішньої енергії. Який знак у цьому випадку має температурний коефіцієнт ЕРС?

50. Визначити середній тепловий ефект ΔH реакції



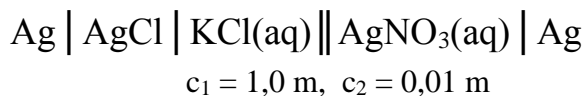
якщо при температурі $T_1 = 288 \text{ K}$ $E_1 = 1,0000 \text{ В}$, а при температурі $T_2 = 293 \text{ K}$ $E_2 = 1,00047 \text{ В}$.

51. Визначити знак і величину теплового ефекту ΔH оборотного гальванічного елемента з одноелектронним переходом, що працює при температурі $T = 300 \text{ K}$, якщо $\Delta E/\Delta T = -4,0 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{K}^{-1}$.

52. Для чого застосовують процедуру амальгамування електродів?

53. Як змінюється ЕРС концентраційного гальванічного елемента від температури? Навести і пояснити графік.

54. Записати рівняння хімічної реакції, що протікає в гальванічному елементі



і визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 елемента при температурі $T = 298 \text{ K}$, якщо $E^0(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) = 0,799 \text{ В}$; $E^0(\text{Cl}^-:\text{AgCl}:\text{Ag}) = 0,222 \text{ В}$. Середні коефіцієнти активності $f(\text{KCl}) = 0,606$, $f(\text{AgNO}_3) = 0,905$; $\Delta E/\Delta T = -3,4 \cdot 10^{-4} \text{ В}\cdot\text{K}^{-1}$.

55. Як визначити ЕРС гальванічного елемента при різних температурах?

56. Визначити знак теплового ефекту для гальванічного елемента, що працює в оборотних умовах, якщо його ЕРС при температурі $T_2 = 298 \text{ К}$ більша, ніж при температурі $T_1 = 273 \text{ К}$.

57. За довідковими даними визначити ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 і константу рівноваги реакції, що протікає в гальванічному елементі $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2(\text{aq}) \parallel \text{KCl(aq)} \mid \text{AgCl, Ag}$.

3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Основні поняття фазової рівноваги

Взаємодії в хімічних системах, поряд із перетворенням одних речовин в інші, часто супроводжуються зміною їх агрегатного або фазового стану.

З урахуванням цієї обставини, термодинамічний розгляд хімічних систем, що враховує не тільки перетворення одних речовин в інші, але й зміну їхнього фазового стану, є більш загальним підходом у розгляді таких систем.

Рівновага, в якій беруть участь речовини в різних фазових станах, а також, можливо (але не обов'язково), їхнє хімічне перетворення, отримала назву фазової рівноваги.

Розглянемо основні поняття, пов'язані з фазовими рівновагами.

Фаза

Фазою називається сукупність гомогенних частин системи, що мають однакові фізичні й хімічні властивості та відокремлені від інших частин системи поверхнею розподілу.

Якщо виразитися простіше, *поняття фази включає дві необхідні ознаки: однаковість і наявність поверхні розподілу.* Варто підкреслити, що для фази є деяка область зміни термодинамічних параметрів, у якій вона існує. У цьому зв'язку однаковість не означає незмінність. Однаковість сполуки й фізичних властивостей означає можливість їх *безперервної (а не стрибкоподібної!)* зміни при безперервній зміні якогонебудь із зовнішніх параметрів.

Рідкі й тверді фази називаються конденсованими.

Оскільки рівновага припускає участь щонайменше двох фаз, розділених поверхнею поділу, то така система буде гетерогенною. У цьому зв'язку *фазові рівноваги часто називають гетерогенними.*

Компонент

Компонентом (або складовою частиною системи) називається речовина, що може бути виділена із системи й існувати окремо від неї.

Розглянемо на прикладах, як співвідносяться поняття фази й компонента. Припустимо, що нашою системою є склянка з дистильованою водою при кімнатній температурі. Така система є однокомпонентною (містить одну речовину) і двофазною, оскільки в рівновазі над рідкою водою завжди перебувають пари води. Рідка вода й водяна пара мають різні фізичні властивості, тому є різними фазами.

Додамо до цієї системи хімічно чистої кухонної солі (NaCl) у такій кількості, щоб вона вся розчинилася. Нова система буде двокомпонентною і двофазною. Компонентами цієї системи будуть H_2O і NaCl, а фазами – водяна пара й водяний розчин кухонної солі. Додамо ще деяку кількість NaCl, але так, щоб вона, як і раніше вся розчинилася. Ми одержимо більш солону воду, але кількість компонентів і кількість фаз при цьому не зміниться. В описаному випадку важливо зрозуміти дві важливих обставини: ***фаза може бути багатоконпонентною (складатися із двох або більше речовин) і мати змінний склад.***

Додамо ще деяку кількість NaCl, але так, щоб тепер вона розчинилася не вся, а частина залишилася у вигляді нерозчинених кристалів. Тепер наша система буде, як і раніше двокомпонентною, але вже трифазною. Третю фазу становитимуть кристали NaCl. Тут ще одне важливе зауваження: ***той самий компонент може входити до складу різних фаз.***

Тепер додамо таку кількість цукру, щоб частина його розчинилася, а частина залишилася у вигляді нерозчинених кристалів. Тепер наша система буде вже трьохкомпонентною й чотирифазною. Цими фазами будуть, як і раніше, водяна пара, водяний розчин, але тепер розчин складається із трьох компонентів; кристали кухонної солі і, нарешті, кристали цукру. Кристали солі й цукру мають різні фізичні властивості,

тому є різними фазами. Чергове важливе зауваження: *поняття фази й агрегатного стану іноді збігаються, частіше – ні.*

Незалежні компоненти (кількість незалежних компонентів)

Якщо в рівноважній системі протікають хімічні реакції, то для утворення всіх фаз системи можна мати не всі речовини, а тільки їхню частину. До того ж, кількості складових речовин залежать один від одного, і склад фаз можна визначити не за всіма концентраціями, а за частиною речовини.

Найменша кількість компонентів, достатня для утворення всіх фаз системи, через яку виражається склад будь-якої фази цієї системи, називається кількістю незалежних компонентів. Ця кількість часто не збігається із кількістю складових частин.

Кількість незалежних компонентів дорівнює загальній кількості компонентів (складових частин) рівноважної системи мінус кількість рівнянь, що зв'язують їхні концентрації.

Наприклад, у системі, що складається з газоподібних He, Ar, H₂, між якими немає хімічної взаємодії, кількість складових частин дорівнює кількості незалежних компонентів, тобто трьом.

Але у випадку суміші газів, де можлива хімічна реакція (наприклад, HI, H₂ і I₂) H₂ + I₂ = 2HI, між концентраціями трьох речовин установлюється співвідношення, обумовлене константою рівноваги:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}.$$

Тому, знаючи концентрацію двох складових (скажімо HI і H₂), можна визначити концентрацію третьої (I₂). Отже, кількість незалежних компонентів дорівнює 3 – 1 = 2, де 1 – це рівняння для K. Дійсно, якщо врахувати рівняння хімічної реакції, для утворення трикомпонентної газоподібної фази достатньо двох яких-небудь речовин, що беруть участь у реакції (H₂ і I₂ або HI і H₂, або I₂ і HI). Якщо задатися ще й умовою рівності концентрацій, наприклад, H₂ і I₂, тоді додасться ще одне рівняння, що зв'язує концентрації компонентів системи:

$$[N_2] = [I_2],$$

і тоді кількість незалежних компонентів такої системи дорівнюватиме $3 - 2 = 1$. У цьому випадку для утворення трьохкомпонентної газоподібної фази досить однієї речовини N_2 .

Кількість ступенів свободи, або варіантність системи

Існує два, на перший погляд, різні, але еквівалентні визначення цього поняття.

Кількість ступенів свободи (варіантність) системи – кількість термодинамічних параметрів системи (T, p, V), які можна довільно міняти (у певних межах) без зміни виду й кількості фаз.

Кількість ступенів свободи – це найменша кількість термодинамічних параметрів, які треба задати для того, щоб однозначно визначити стан системи.

Правило фаз Гіббса

Фундаментом вчення про гетерогенну рівновагу є правило фаз Гіббса, що дає співвідношення між кількістю фаз, кількістю незалежних компонентів і кількістю ступенів свободи в рівноважній багатофазній системі:

$$C = K - \Phi + n, \quad (3.48)$$

де C – кількість ступенів свободи;

K – кількість незалежних компонентів;

Φ – кількість фаз;

n – кількість незалежних термодинамічних параметрів, що визначають стан рівноваги в системі.

З безлічі факторів, що впливають на систему, не всі є незалежними. Так, із трьох параметрів, що визначають стан ідеального газу (T, p, V), тільки два є незалежними, третій визначається з рівняння стану ідеального газу $p = RT$.

Співвідношення (3.48) називається основним законом фазової рівноваги, або правилом фаз Гіббса. Правило фаз, виведене Гіббсом, є прямим висновком його ідей про хімічний потенціал.

У випадку, коли на систему впливають тільки температура й тиск, правило фаз Гіббса набуває вигляду

$$C = K - \Phi + 2, \quad (3.48 \text{ а})$$

тобто *кількість степенів свободи рівноважної термодинамічної системи, на яку впливають тільки температура й тиск, дорівнює кількості незалежних компонентів системи мінус кількість фаз плюс 2.*

Із правила фаз випливає, що кількість степенів свободи зростає зі збільшенням кількості компонентів і зменшується при збільшенні кількості фаз. При $C = 0$ у рівновазі перебуває найбільша кількість фаз для цієї системи.

Дуже важлива обставина, яку необхідно пам'ятати. Для прояву (у реальній системі) і застосування (для інтерпретації) правила фаз Гіббса важливий факт наявності фази, а не її кількість. Це впливає, як відзначалося вище, з розгляду стану рівноваги як стану, в якому хімічні потенціали всіх речовин у всіх фазах рівні. А оскільки хімічний потенціал, як відомо, є інтенсивною величиною, значення якої не залежить від кількості речовини (такими ж властивостями володіють, наприклад, температура й тиск), то й залежність від кількості речовини відсутня.

При класифікації систем їх прийнято розділяти за кількістю фаз на однофазні, двофазні й т.д., по числу компонентів – на однокомпонентні, двокомпонентні й т.д., за кількістю степенів свободи – на безваріантні (інваріантні), коли $C = 0$; одноваріантні ($C = 1$); двоваріантні ($C = 2$) і т.д.

Фізико-хімічний аналіз. Принципи Курнакова

У загальному випадку для дослідження гетерогенних систем існує два методи – препаративний і метод фізико-хімічного аналізу.

У препаративному методі складний неоднорідний матеріал розділяють на складові частини (фази) і досліджують кожну фазу.

Метод фізико-хімічного аналізу – універсальний метод, відповідно до якого досліджується залежність якої-небудь фізичної властивості

системи від складу рівноважної суміші. Залежність цю зображують графічно. Графічне зображення, що виражає стан системи й фазових рівноваг у ній залежно від зовнішніх умов або від її складу, називається діаграмою стану. Цей метод був теоретично закладений Гіббсом, а геометрична частина методу була розвинена академіком Миколою Семеновичем Курнаковим.

Вивчення діаграм стану дозволяє з'ясувати характер взаємодії компонентів системи, зробити висновки про хімічний склад і межі існування фаз та ін.

Побудова та аналіз діаграм стану засновані на двох принципах Курнакова – безперервності й відповідності.

Згідно з принципом відповідності, кожній фазі або сукупності рівноважних фаз на діаграмі відповідає певний геометричний образ. Геометричний образ розуміється в математичному сенсі: точка, відрізок лінії (включаючи або виключаючи крайніх точки), частина площини, частина простору.

Принцип безперервності свідчить про те, що при безперервній зміні якого-небудь із параметрів системи (тиск, температура й концентрація), що визначають її стан, властивості її окремих фаз змінюються також безупинно, але доти, доки не зміниться кількість або характер її фаз; якщо в системі зміниться або кількість, або вид фаз (зникне одна, але з'явиться інша), тоді в зміні властивості системи як цілого з'явиться порушення безперервності (злам, стрибок, розрив).

При утворенні в системі хімічних сполук на діаграмі з'являються так звані сингулярні точки – точки перетину двох гілок кривої, що відповідають складу хімічних сполук; склад, що відповідає сингулярній точці, не змінюється при зміні умов рівноваги (температури або тиску).

На рис. 3.5 показані залежності температури кристалізації, в'язкості, густини й електропровідності від складу для системи, в якій утворюється стійка хімічна сполука АВ. Очевидно, що висновок про склад сполуки можна зробити з кожної діаграми.

Таким чином, фізико-хімічний аналіз дозволяє за діаграмою встановити склад хімічної сполуки, склад та межі існування різних фаз, не виділяючи цих фаз і не проводячи їхнього хімічного аналізу. Тому він є одним з основних методів дослідження металевих сплавів, мінералів, розчинів і розплавів солей та теоретичною основою багатьох технологічних процесів.

Більш зручним є метод термічного аналізу, що є частковим випадком фізико-хімічного аналізу. В основі методу термічного аналізу лежить експериментальне визначення температур фазових перетворень, тобто температур, при яких у рівноважній системі змінюється кількість фаз.

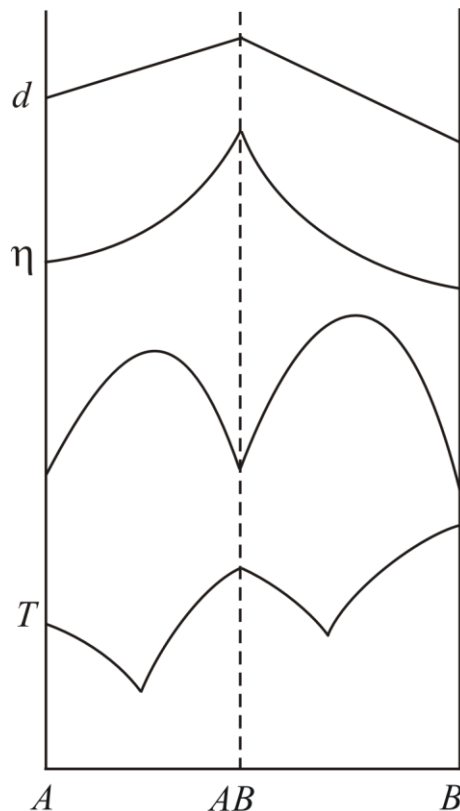


Рис. 3.5. Залежність густини (d), в'язкості (η), електропровідності (æ) і температури кристалізації (T) від складу двокомпонентної системи

Надходження того або іншого фазового перетворення відзначається або візуально, що можливо для прозорих розчинів і при не занад-

то високих температурах, або шляхом вивчення площадок і перегинів на кривих залежності температури системи від часу.

Графічна залежність температури системи від часу при повільному охолодженні системи називається *кривою охолодження*. Подібну залежність, отриману при нагріванні системи, називають *кривою нагрівання*. При охолодженні системи швидкість зниження температури пропорційна різниці температур системи і навколишнього середовища, тобто визначається рівнянням виду $-\frac{dt}{d\tau} = K(t_{\text{реч}} - t_{\text{сер}})$.

Із цього рівняння випливає, що крива охолодження опукла до осі τ (часу). Вигляд кривої охолодження залежить від характеру фазових перетворень, що відбуваються при охолодженні сумішей.

Метод фізико-хімічного аналізу застосуємо і до багатокомпонентних систем, що утворюють декілька фаз. При цьому методика та сама, – як правило, вивчають один із факторів, що визначає рівновагу системи та її склад. Отримані дані подають у вигляді діаграм стану. Для двокомпонентної системи, що залежить від p і T , правило фаз Гіббса запишеться як $C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi$, отже, максимальна кількість фаз – 4, максимальна кількість незалежних параметрів – 3 (тиск, температура і концентрація одного з компонентів). Як відомо, результатом фізико-хімічного аналізу є діаграма стану, тобто графічна залежність фазового складу системи від факторів, що впливають на рівновагу системи. Схоже, що діаграма для двокомпонентної системи має бути трьохвимірною.

Якщо припустити, що $P = \text{const}$ (а це досить поширена ситуація), то кількість ступенів свободи $C = 2$, і діаграма стає плоскою. Два ступеня свободи, дві змінні – температура і склад.

Залежно від характеру взаємодії речовин усі двокомпонентні системи умовно поділяються на 5 типів.

1. Компоненти A і B необмежено розчиняються в рідкому стані, а в твердому не розчиняються і не взаємодіють хімічно.

2. Компоненти A і B необмежено розчиняються в рідкому стані і також необмежено розчиняються у твердому стані.

3. Компоненти A і B необмежено розчиняються в рідкому стані і обмежено розчиняються один в одному у твердому стані.

4. Компоненти A і B необмежено розчиняються в рідкому стані, а у твердому взаємодіють із утворенням однієї або декількох хімічних сполук.

5. Компоненти A і B обмежено розчиняються в рідкому стані, а у твердому трапляється один із перерахованих вище випадків.

Діаграма стану води

Повернемося до однокомпонентних систем і розглянемо діаграму стану води (при невисоких тисках, до 1 МПа, щоб не заплутатися в шести модифікаціях льоду, нам цілком вистачить однієї).

Для цього випадку правило фаз Гіббса набуває вигляду

$$C = 3 - \Phi,$$

тому що кількість зовнішніх параметрів системи 2 (тиск і температура) і кількість незалежних компонентів системи 1.

Мінімальна кількість фаз, можливих у системі, дорівнює одиниці. Тоді, відповідно до правила фаз Гіббса, маємо $3 = 3 - 1 = 2$, тобто максимальна кількість степенів свободи дорівнює двом.

З іншого боку, при $C = 0$ $\Phi = 3$. Це означає, що максимальна кількість фаз, що одночасно може перебувати в рівновазі в цій системі, дорівнює трьом. Розглянемо діаграму стану води (рис. 3.6) докладніше.

У цьому місці варто зробити *важливе зауваження*: *діаграмою стану є все поле, будь-яка точка на діаграмі стану називається фігуративною й відповідно до принципу відповідності відображає конкретний стан реальної системи.*

Тепер, спираючись на цей принцип, розглянемо діаграму (див. рис. 3.6). На діаграмі ми можемо знайти три поля, три лінії й одну точку.

Кожне поле відповідає певному фазовому стану. Ці поля (частини площини) складаються із сукупності фігуративних точок, що зображу-

ють стан системи. Поле, що лежить праворуч і нижче лінії AOC , відповідає станам системи, коли відносно низьким тискам відповідають низькі температури. У цих умовах вода є газом (пара). Поле, розташоване між лініями OB і OC , відповідає рідкій воді. Нарешті, поле, розташоване ліворуч і зверху лінії AOB , відображає воду в кристалічному стані (лід).

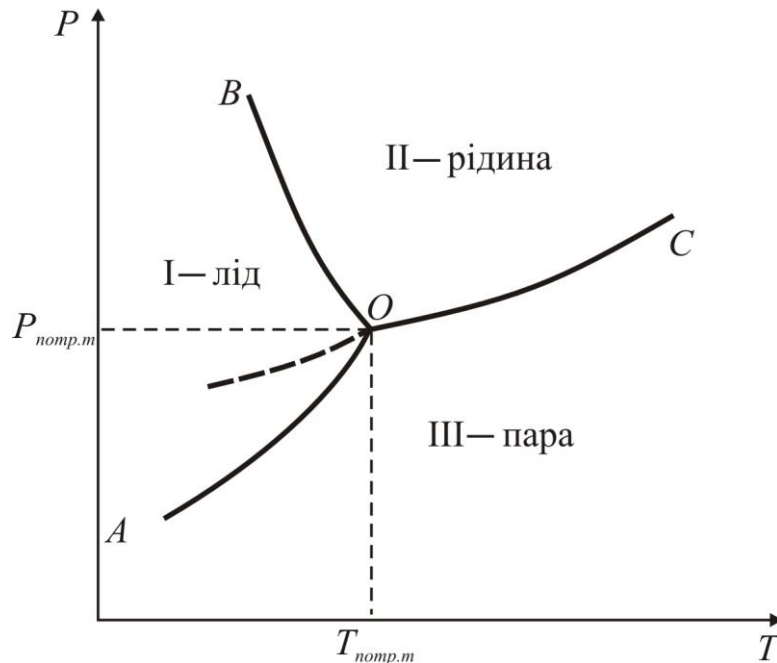


Рис.3.6. Діаграма стану води при середньому тиску (до 1 МПа)

Лінії, що наносять на діаграму, відповідають сукупності станів (тиск і температура), при яких у системі змінюється кількість або вид фаз. Інакше кажучи, лінії відображають такі стани, в яких у рівновазі перебуває щонайменше дві фази.

Крива OC характеризує залежність тиску насиченої пари рідкої води (тиск пари води, що перебуває у рівновазі з рідкою водою) від температури й називається *кривою випару*.

Крива OB являє собою сукупність температур, що відповідають рівновазі між твердою й рідкою фазами води при різних тисках, тобто

залежність температури замерзання води від зовнішнього тиску й називається *кривою плавлення*.

Крива *OA* характеризує залежність тиску насиченої пари льоду від температури (сукупність температур і тисків, при яких у рівновазі перебувають тверда й газоподібна фази води) і називається *кривою сублімації*.

Точка *O* виражає умови одночасної рівноваги (співіснування) між парю, льодом і рідкою водою.

Для однофазної області, заданої, наприклад, точкою 1, кількість ступенів свободи $C = 3 - 1 = 2$. Це означає, що у відомих межах можна змінювати незалежно температуру й тиск, і це не викличе зміни кількості й виду фаз системи.

У точці 2 кількість ступенів свободи $C = 3 - 2 = 1$. Це вказує на можливість довільної зміни одного з параметрів системи – або температури, або тиску. При цьому *друга змінна не залишається постійною, а має змінюватися (підбудовуватися) відповідно до першої згідно з законом*, що описує взаємодію відповідних фаз, у цьому випадку, рівнянню Клаузіуса–Клапейрона.

У точці *O* в рівновазі співіснують три фази, і кількість ступенів свободи $C = 0$, тобто ми маємо справу з інваріантною системою. Це означає, що три фази води можуть перебувати одночасно в рівновазі тільки за певних умов. Для води ці параметри відповідають тиску $p = 6,1$ ГПа й $T = 273,1576$ К ($0,0076^\circ\text{C}$). Що відбудеться, якщо дуже захочеться змінити параметри в інваріантній точці, наприклад, спробувати нагріти систему. Якщо до системи в потрібній точці підводити теплоту, то вона буде витрачатися на плавлення льоду, але ані температура, ані тиск пари при цьому не зміняться доти, доки в системі будуть зберігатися три фази (оскільки $C = 0$). І тільки коли весь лід розтане, стане можливою зміна параметрів. Але при цьому ця зміна вже стає дозволеною, оскільки з'являється степінь свободи ($C = 3 - 2 = 1$). Спроби «перемогти» небажання системи змінювати свої параметри, охолоджуючи

її, приведуть до того, що рідка вода буде перетворюватися в лід. Але, знов-таки, поки будуть зберігатися три фази, параметри системи змінюватися не будуть.

Інваріантні точки (стану системи) дуже важливі й отримали спеціальну назву реперних точок, тобто таких точок (станів системи), які можуть служити віхами, від яких можна вести відлік. Особливістю реперних точок є та обставина, що через інваріантність значення термодинамічних параметрів у них об'єктивні й однозначні (завжди ті самі), незалежно від «волі й бажання дослідника». Так, будь-який дослідник, створивши систему, в якій у рівновазі перебувають три фази води, може вставити туди термометр без шкали й у тому місці, де зупиниться ртуть, зробити відмітку – $T = 273,1576 \text{ K}$ або $t = 0,0076 \text{ }^\circ \text{C}$.

Діаграми плавкості двохкомпонентних систем

Для вивчення рівноваг у гетерогенних системах використовують метод фізико-хімічного аналізу. Його суть, як зазначалось, полягає в спостереженні залежності якої-небудь фізичної властивості системи від її сполуки з наступним графічним відображенням характерних точок цієї залежності на діаграмах стану.

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

Побудовані за даними цих спостережень діаграми отримали назву *діаграм плавкості*.

Розглянемо можливості діаграм стану для аналізу властивостей гетерогенних систем більш докладно. Наочно це зробимо на прикладах діаграм плавкості двохкомпонентних систем.

В основі побудови, аналізу й інтерпретації діаграм стану, як зазначалося, покладені правило фаз Гіббса й два принципи Курнакова.



Методика інтерпретації діаграм стану двокомпонентних систем

Розглянемо умовну діаграму стану, що наведена на рис.3.8. На цьому рисунку показаний один із можливих типів діаграм плавкості двоконпонентних систем – діаграма системи з евтектикою. Така діаграма спостерігається в тому випадку, коли дві речовини *A* і *B* необмежено розчинні одна в одній в розплаві, а у твердому стані утворюють механічну суміш, не утворюючи при цьому хімічних сполук.

На діаграмі (див. рис. 3.7) можна виділити чотири поля. У полі *I* присутня одна фаза – рідина, що являє собою розплав компонентів *A* і *B*. Це гомогенна область. У полі *II* присутні дві фази – розплав і кристали речовини *A*. У полі *III* також дві фази – рідина й кристали речовини *B*. У полі *IV* існують дві тверді фази – кристали речовин *A* і *B*. Поля *II*, *III*, *IV* – гетерогенні. Криві T_{AE} й ET_B називаються *кривими ліквідусу* й визначають температури початку кристалізації сумішей різних сполук при їхньому охолодженні. У точці *E* дві гілки кривої ліквідусу перетинаються. У цій точці в стані рівноваги перебувають три фази – кристали речовин *A* і *B* і розплав. Точка *E* називається *евтектичною точкою*, або *точкою евтектики*. Вона визначає мінімальну температуру, при якій у системі в процесі нагрівання з'являється рідка фаза. Температура й сполука суміші, що відповідають цій точці, теж називаються *евтектичними*, а сама суміш евтектикою. Лінія FEG називається *лінією солідуса*. Нижче лінії FEG система повністю перебуває у твердому стані.

За допомогою діаграм плавкості можна визначити склад фаз у гомогенній і гетерогенній областях, масові відсотки фаз у гетерогенній області й стежити за фазовими перетвореннями сумішей різного складу в процесі їхнього нагрівання або охолодження.

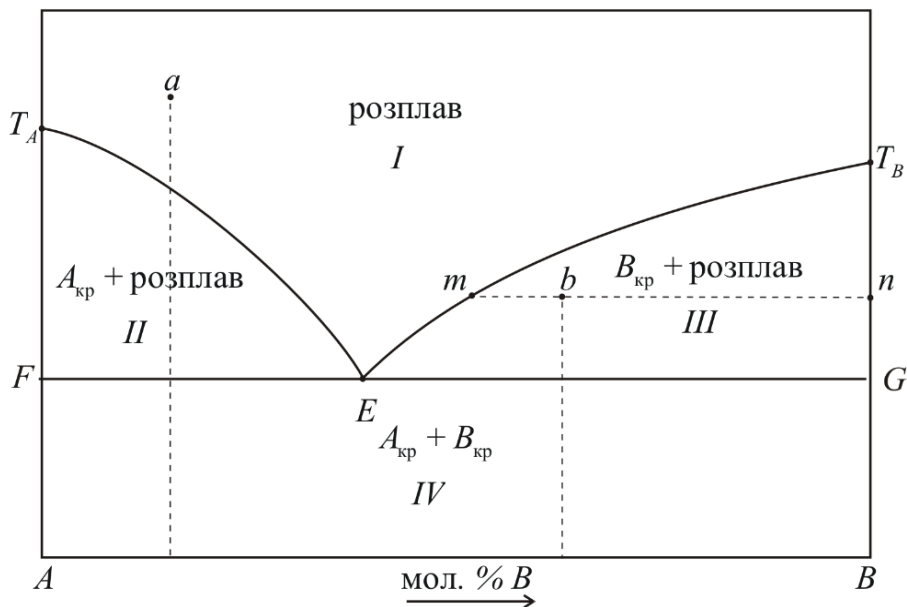


Рис.3.7. Діаграма плавкості двохкомпонентної системи з евтектикою

Для визначення складу системи необхідно провести перпендикуляр до осі складу. Наприклад, у точці **a** (див. рис.3.8) система є однофазною (розплав) і має склад, що відповідає вмісту: **A** – 80 %, **B** – 20 %. Для визначення складу фаз у гетерогенній області необхідно через фігуративну точку на діаграмі, що визначає стан системи, провести пряму, (коноду) паралельну осі складу. Точки перетину цієї прямої із границями області (**m** і **n**) визначають склад фаз. Наприклад, для системи, склад якої визначається точкою **b**, розплав (точка **m**), складається з 60 % компонента **B** і 40 % компонента **A**. Друга фаза – тверда й складається із кристалів речовини **B**. Масовий відсоток фаз у гетерогенній області визначають за правилом важеля. Відповідно до цього правила фігуративна точка **b** розділяє пряму, що проходить через неї, на відрізки, обернено пропорційні масам фаз (M_p – рідкої фази й M_m – твердої фази).

Для точки **b** це правило має вигляд (див. рис. 3.8):

$$\frac{M_p}{M_t} = \frac{bn}{mb} = \frac{3}{1}, \quad (3.49)$$

$$M_p + M_t = 100 \%. \quad (3.50)$$

Розв'язання системи рівнянь (3.49) і (3.50) дає 75 % для рідкої фази й 25 % – для твердої фази.

Перш ніж розглянути наступну можливість, що дають діаграми стану, зробимо корисне зауваження. Діаграми стану володіють двома важливими особливостями. У принципі безперервності Курнакова йде мова про зміну якої-небудь (без конкретності) властивості системи або фази. *Перша важлива особливість* діаграм стану в цьому й полягає – *несуттєво, за якою властивістю побудовано діаграму: за всіма властивостями для цієї системи діаграми виглядають однаково. Друга важлива особливість* діаграм полягає в тому, що для різних систем, що володіють подібними властивостями (наприклад, повна розчинність у розплаві й нерозчинність у твердому стані), *діаграми теж виглядають однаково.*

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

Тепер як приклад візьмемо діаграму стану системи з хімічною сполукою. Розглянемо процес охолодження з розплаву, що відповідає точці 1 на діаграмі стану (рис. 3.8).

Ця діаграма відповідає двохкомпонентній системі в умовах сталості тиску, тому правило фаз Гіббса набуває вигляду:

$$C = K - \Phi + n = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi.$$

У точці 1, відповідно до правила фаз Гіббса, маємо двоваріантну систему, $\Phi = 1$ і $C = 3 - 1 = 2$, тобто можна довільно змінювати і температуру, і склад розплаву (у певних границях), не змінюючи кількості фаз.

Коли температура знизиться до точки 2 (точніше, до температури, трохи нижчої точки 2), починають випадати кристали речовини А. При цьому $\Phi = 2$, і система стає одноваріантною, тому що $C = 3 - 2 = 1$. Це означає, що довільно можна змінювати лише один параметр, наприклад, температуру, а склад розплаву при кожній температурі підлаштовується під неї та визначається точками на кривій T_AE . Відповідно до другого

принципу Курнакова, в точці 2 маємо розрив безперервності, а саме – злам характеру залежності, що проявляється як різка зміна нахилу на кривій охолодження (залежність температури від часу).

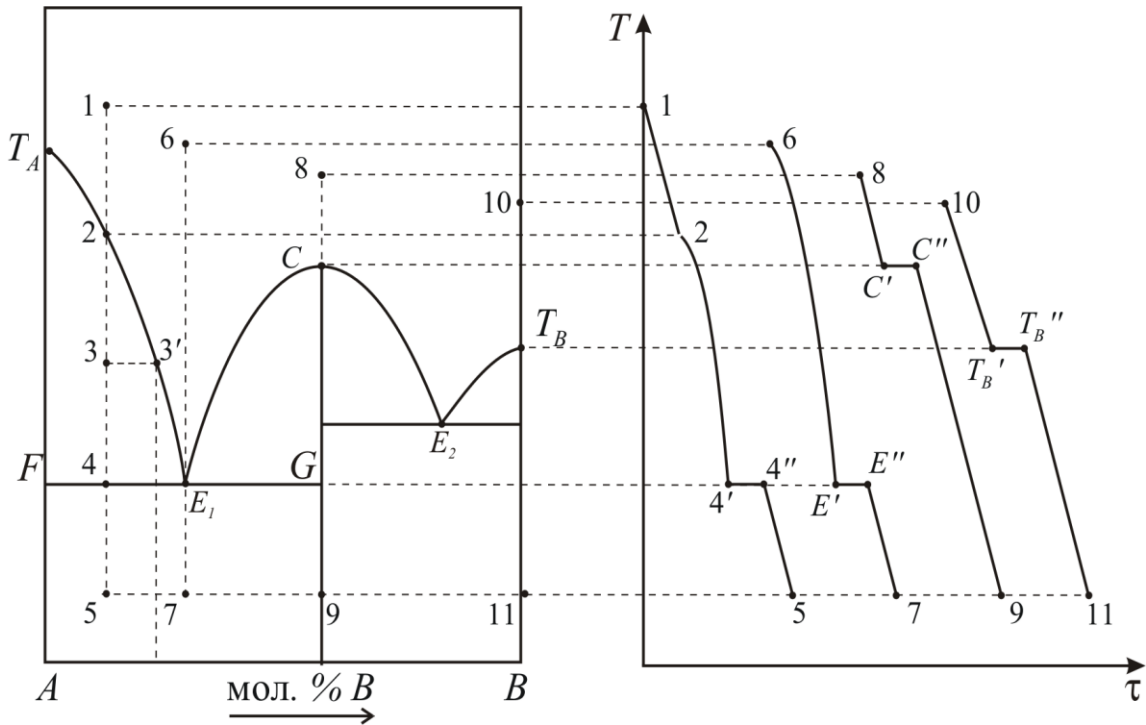


Рис. 3.8. Діаграма плавкості двокомпонентної системи з хімічною сполукою, що плавиться конгруентно (без розпаду)

У точці 4 (після того, як з'явилися перші кристали речовини B) у рівновазі перебувають три фази $C = 3 - 3 = 0$, тобто маємо безваріантну трифазну двокомпонентну систему. На кривій охолодження ця ситуація проявляється як температурна зупинка (відрізок $4' - 4''$). Поява в точці $4'$ і зникнення в точці $4''$ фаз проявляється, відповідно до другого принципу Курнакова, в зламах на кривій охолодження. На рис. 3.9 подано види кривих охолодження для реальних та ідеальних систем.

На підставі аналогічних міркувань побудовані й криві охолодження 6–7, 8–9, 10–11 (див. рис. 3.8).

При побудові діаграми плавкості за допомогою кривих охолодження евтектичну точку E знаходять на перетинанні кривих ліквідусу.

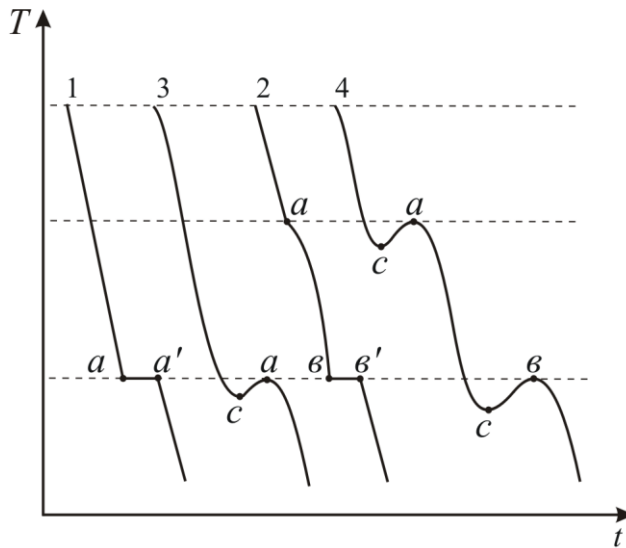


Рис. 3.9. Ідеальні й реальні криві охолодження

Задача. При якій температурі буде замерзати водний розчин цукру з масовим вмістом 10 %?

Розв'язання.

Нехай наважка цукру $g = 10$ г, тоді вага води: $G = 100 - 10 = 90$ г; для води $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$, молекулярна маса цукру $M = 342$ г. Розрахуємо зниження температури замерзання досліджуваного розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{1000 \cdot K \cdot g}{M \cdot G} = \frac{1000 \cdot 1,86 \cdot 10}{342 \cdot 90} = 0,06 \text{ K}.$$

Таким чином, досліджуваний розчин буде замерзати при $-0,6^\circ\text{C}$. Визначена криоскопічним методом молекулярна маса буде відповідати дійсної тільки для розчинів неелектролітів, тому що в розчинах електролітів у результаті процесу дисоціації зростає кількість частинок у розчині і відповідно збільшується ΔT розчину і зменшується розрахована молекулярна маса розчиненої речовини. За різницею експериментальної молекулярної маси та теоретичної може бути розрахований ступінь дисоціації електроліту; відношення

$$\frac{M_{\text{теор}}}{M_{\text{експ}}} = \frac{\Delta T_{\text{експ}}}{\Delta T_{\text{теор}}} = i$$

показує, у скільки разів зростає кількість частинок у розчині в результаті процесу дисоціації; так, при повній дисоціації бінарного електроліту $i = 2$, для тринарного електроліту (коли при дисоціації утворюються 3 іони) $i = 3$, і т.д. При неповній дисоціації величина i може набувати дробових значень, тоді ступінь дисоціації бінарного електроліту $\alpha = i - 1$, для тернарного $\alpha = \frac{i - 1}{2}$ і т.д. У випадку асоціації молекул розчиненої речовини в розчині $i < 1$ ступінь асоціації

$$\alpha = \frac{M_{\text{експ}}}{M_{\text{теор}}}.$$

Розчинність речовини – це властивість двох або більшої кількості речовин мимовільно, без хімічної реакції, утворювати однорідні суміші молекулярної або колоїдної дисперсності. Фізичний зміст розчинності речовини – це його концентрація в насиченому розчині, що містить максимально можливу (при цій температурі) кількість розчиненої речовини. Або інакше – концентрація насиченого розчину чисельно характеризує розчинність речовини при цій температурі. Якщо розчин може при цій температурі прийняти деяку кількість речовини, то він є *ненасиченим*. Розчинність твердих тіл у рідинах залежить від ряду факторів: температури, тиску, присутності інших речовин (домішок), природи розчинника й розчиненої речовини. Тверді речовини розчиняються краще в розчинниках, подібних до них за хімічним складом і природою (полярні речовини краще розчиняються в полярних розчинниках, неполярні – у неполярних).

Насичений розчин твердої речовини в рідині перебуває в рівновазі із твердою фазою $A_{\text{кр}} \leftrightarrow A_{\text{р-н}}$. Якщо в цій системі температура, тиск і склад зазнають нескінченно малої зміни, то рівновага не порушується й, отже, зберігається рівність хімічних потенціалів: $d\mu_i^{\text{TB}} = d\mu_{i(\text{нас})}$, тобто:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\text{мс}}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{TB}}}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{р-н}}}{\partial T} \right)_{p, X_i} dT + \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{р-н}}}{\partial p} \right)_{T, X_i} dp + \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{р-н}}}{\partial X_i} \right)_{T, p} dX_i. \quad (3.51)$$

З огляду на те, що

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial T}\right)_{p, X_i} = dT - \bar{S}_i; \left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial p}\right)_{T, X_i} = \bar{V}_i \left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial p}\right)_{T, X_i} = \bar{V}_i; \left(\frac{\partial \mu_i^{TB}}{\partial T}\right)_p = -S_i^0; \\ \left(\frac{\partial \mu_i^{TB}}{\partial p}\right)_T = V_i^0, \quad (3.52)$$

де \bar{S}_i ; \bar{V}_i і S_i^0 ; V_i^0 – парціальні і мольні ентропії та об'єм i -го компонента, відповідно одержуємо:

$$(\bar{S}_i - S_i^0)dT - (V_i - V_i^0)dp - \left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial X_i}\right)_{p-p} dX_i = 0. \quad (3.53)$$

Залежність розчинності твердих речовин від температури

При постійному тиску ($p = \text{const}$) рівняння (3.53) набуває вигляду:

$$(\bar{S}_i - S_i^0)dT - \left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial X_i}\right)_{p,T} dX_i = 0. \quad (3.54)$$

Тоді

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{S}_i - S_i^0}{\left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial X_i}\right)_{p,T}}. \quad (3.55)$$

З огляду на те, що

$$(\bar{S}_i - S_i^0) = \frac{\bar{H}_i - H_i^0}{T}, \quad (3.56)$$

де $\bar{H}_i - H_i^0$ – диференціальна теплота розчинення в розчині, насиченому i -м компонентом, маємо

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{H}_i - H_i^0}{T \left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial X_i}\right)_{p,T}}. \quad (3.57)$$

Рівняння (3.57) безпосередньо майже не використовується, тому що в загальному випадку невідома залежність хімічного потенціалу μ_i в розчині від складу розчину X_i . З огляду на те, що $\left(\frac{\partial \mu_i^{p-H}}{\partial X_i}\right)_{p,T} > 0$, знак

$\frac{\partial X_i}{\partial T}$ визначається знаком різниці $\bar{H}_i - H_i^0$. Беручи до уваги, що $H_i^0 \equiv H_i^{тв}$, і вводячи ентальпію чистого рідкого компонента H_i^p , одержуємо:

$$\bar{H}_i - H_i^0 = \bar{H}_i - H_i^p - H_i^{тв} = \Delta H_{пл} + (\bar{H}_i - H_i^p). \quad (3.58)$$

Отже, диференціальна теплота розчинення складається з двох доданків: теплоти плавлення твердої речовини й доданка, що характеризує взаємодію речовини й розчинника. Теплота плавлення додатна, а другий доданок – від’ємний. Тому, якщо він великий (наприклад, у випадку розчинення багатьох речовин, що утворюють кристалосольвати), то диференціальна теплота розчинення від’ємна, й розчинність твердої речовини з підвищенням температури зменшується. Якщо ж теплота плавлення більша в іншого доданка, то диференціальна теплота розчинення додатна й розчинність твердої речовини з підвищенням температури зростає.

Для ідеального розчину хімічний потенціал i -го компонента

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i. \quad (3.59)$$

При нескінченно малій зміні складу

$$d\mu_i = RT \ln X_i = RT \frac{dX_i}{X_i}, \quad (3.60)$$

тобто

$$\frac{d\mu}{dX_i} = \frac{RT}{X_i}. \quad (3.61)$$

Підставляючи цей вираз у рівняння (3.57), одержуємо

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_p = \frac{(\bar{H}_i - H_i^0) X_i}{RT^2}, \quad (3.62)$$

або

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T}\right)_p = \frac{(\bar{H}_i - H_i^0) X_i}{RT^2}. \quad (3.63)$$

Ця залежність називається рівнянням Шредера (1890 р.).

Враховуючи, що диференціальна теплота розчинення ідеального розчину дорівнює теплоті плавлення, оскільки теплота змішування дорівнює нулю,

$$\bar{H}_i - H_i^0 = \Delta H_{\text{пл}} + (\bar{H}_i - H_i^p) = \Delta H_{\text{пл}}, \quad (3.64)$$

одержуємо рівняння Шредера в такому вигляді:

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}. \quad (3.65)$$

Рівняння Шредера можна вивести й іншим шляхом. Якщо тверда речовина перебуває в рівновазі з розчином $A_{\text{кр}} \leftrightarrow A_{\text{р-н}}$, то його концентрація (X_A) – розчинність твердої речовини. Розглянемо цю рівновагу аналогічно рівновазі гетерогенної хімічної реакції і застосуємо до неї рівняння ізобари хімічної реакції. Тоді $d \ln X/dT = \Delta H/(RT^2)$, де ΔH – теплота розчинення моля речовини в насиченому розчині. Процес розчинення можна подати у вигляді двох послідовних процесів: плавлення твердої речовини і змішування двох рідин. Якщо розчин ідеальний, то другий процес не супроводжується тепловим ефектом, тоді $\Delta H_{\text{пл}}$ буде являти собою теплоту плавлення твердої речовини.

$$\frac{d \ln X}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}, \quad (3.66)$$

де $\Delta H_{\text{пл}}$ – мольна теплота плавлення розчиненої речовини; X – розчинність твердої речовини в розчині; T – температура кристалізації розплаву (замерзання розчину).

Це рівняння називається *рівнянням Шредера*, яке виражає залежність ідеальної розчинності твердої речовини (вираженої через мольну частку) від температури або, якщо застосувати його до розчинника, зв'язок температури замерзання розчину з концентрацією розчинника.

Оскільки $\Delta H_{\text{пл}} > 0$, розчинність твердих речовин у рідинах (з утворенням ідеального розчину) зростає зі збільшенням температури.

Вивчаючи залежність розчинності твердих тіл від температури, можна визначити їх теплоту плавлення, проінтегрувавши рівняння (3.66). Беручи $\Delta H_{\text{пл}} = \text{const}$, оскільки теплота плавлення змінюється незначно зі зміною температури, а можливий перепад температур не великий, одержимо:

$$\ln X_i = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad \text{або} \quad \lg X_i = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{2,303R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad (3.67)$$

Для ідеального розчину одержуємо лінійну залежність у координатах $\ln X_i = f(T^{-1})$, причому $\text{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R}$. Тоді $\Delta H_{\text{пл}} = R \cdot \text{tg} \alpha$, і екстраполяція прямої лінії до $\ln X_i = 0$ (при цьому $X_i = 1$, тобто чисті речовини), дозволяє визначити температуру плавлення розчиненої речовини.

Розчини. Основні поняття

Вивчаючи цей розділ фізичної хімії, ми засвоюємо основні поняття й закони фазових рівноваг у системах з рідкою фазою, усвідомлюємо методи інтерпретації діаграм стану в системах з рідкою фазою та вивчаємо методи поділу й виділення речовин у системах з рідкою фазою.

Розчином (або істинним розчином) називається однофазна гомогенна система, утворена не менш ніж двома компонентами.

На відміну від хімічної сполуки, що, як і розчин, може бути в однофазному стані, співвідношення компонентів у розчині не є точно визначеним, тобто розчин має змінний склад.

Істинний розчин відрізняється від простих механічних сумішей, від грубодисперсних систем (суспензій, емульсій, аерозолів) і від високодисперсних систем (колоїдні розчини) тим, що всі вони, хоча і є багатоконпонентними системами змінного складу, але при цьому гетерогенні, тобто складаються з декількох фаз.

Утворення розчину з окремих компонентів, як правило, супроводжується виділенням або поглинанням теплоти і зміною об'єму. Це вказує на наявність якихось сил взаємодії між частинками розчину.

Якийсь час усі властивості розчинів намагалися пояснити з погляду хімії як результат утворення в них різних хімічних сполук. Так Дмитро Іванович Менделєєв багато займався дослідженнями відомої взаємодії етанолу та води і, зокрема, довів існування в таких розчинах декількох сполук спирту з водою.

В той же час існувала фізична теорія розчинів, що розглядала розчинену речовину як газ, що заповнює інертний розчинник.

У теперішній час сучасною теорією розчинів усвідомлюється важливість як хімічних, так і фізичних сил між частинками (молекулами, атомами, іонами) у розчині. Звідси висновок – розчини є досить складні сполуки, в яких діють сили і фізичного характеру.

Розчини можуть існувати в трьох агрегатних станах: газоподібному (суміш газів), твердому (тверді розчини, наприклад, золото певної проби в ювелірних виробках) і для нас найбільш близькому і зрозумілому – в рідкому.

Надалі ми будемо розглядати переважно рідкі розчини.

Для розчинів розрізняють поняття «розчинник» і «розчинена речовина», хоча, наприклад, для рідин, що змішуються необмежено, ці поняття досить умовні. *Зазвичай розчинником називають рідкий компонент розчину, що є в надлишку в порівнянні з іншими компонентами.*

Все інше – розчинені речовини, які можуть бути у твердому, рідкому і газоподібному станах.

За характером взаємодії частинок, що становлять розчин, розрізняють: *ідеальні, гранично розведені, неідеальні (реальні) розчини.*

Ідеальним розчином називається розчин, утворення якого з компонентів, узятих у тому самому агрегатному стані, що й розчин, не супроводжується тепловим ефектом і зміною об'єму, а зміна ентропії дорівнює тому самому значенню ентропії при змішуванні ідеальних газів.

Таке можливо, якщо енергія взаємодії між однорідними і різнорідними частинками однакова. Розчини, близькі за своїми властивостями до ідеальних, існують насправді. Вони утворюються з речовин, близьких за своєю природою: суміші ізотопів, суміші ізомерів, суміші сусідніх гомологів у рядах органічних сполук і т.п.

Якщо розчин є ідеальним, то всі компоненти, що входять до складу розчину, підпорядковуються законам ідеальних розчинів.

Гранично розведені розчини – розчини, в яких концентрація розчиненої речовини нескінченно мала. Гранично розведений розчин має такі термодинамічні властивості: у будь-якому неідеальному гранично розведеному розчині розчинник підпорядковується законам ідеальних розчинів, а розчинена речовина не підпорядковується. Це означає, що, маючи справу із гранично розведеним розчином, для розчинника можна застосовувати всі рівняння, справедливі для ідеального розчину.

Неідеальні (реальні) розчини – це розчини, в яких ані розчинник, ані розчинена речовина не підпорядковуються термодинамічним законам ідеальних розчинів. Викликано це тією обставиною, що в реальних розчинах взаємодія між частинками дуже сильна (наприклад, розчини електролітів містять заряджені частинки) і зневажати нею не коректно. Це призводить до того, що, наприклад, формулою для розрахунку хімічного потенціалу компонента в розчині

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

де c_i – молярна концентрація, користуватися в цьому випадку не можна, оскільки вона «не працює».

Вихід з такої ситуації запропонував Д. Н. Льюїс. Його ідея полягає у використанні замість концентрацій активностей.

Активність – це виправлена з урахуванням міжчастинкових взаємодій концентрація: $a_i = f_i \cdot c_i$, де a_i – активність, f_i – коефіцієнт активності, що саме й дає можливість врахувати характер взаємодії частинок у розчині. Іноді значення коефіцієнтів активності вдається розрахувати теоретично, але найчастіше їх знаходять із дослідних даних для конкретної системи.

Закон Рауля як основний закон ідеальних розчинів. Наслідки

Закон Рауля встановлює зв'язок між вмістом цього компонента в ідеальному розчині і парціальним тиском насиченої, тобто рівноважної, пари цього компонента над розчином, а саме:

$$p_1 = p_1^0 \cdot N_i. \quad (3.68)$$

Тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює тиску насиченої пари над чистим розчинником, помноженому на його мольну частку в розчині.

Підкреслимо ще раз: розчин, для якого закон Рауля виконується для всіх компонентів при всіх температурах і концентраціях – ідеальний розчин.

Існує інша форма закону Рауля (для розведених розчинів нелетких речовин), що зв'язує тиск насиченої пари розчинника над розчином і над розчинником у чистому вигляді із вмістом розчиненої речовини у розчині:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0} = N_2. \quad (3.69).$$

При постійній температурі відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої нелеткої речовини.

Тут і далі, як правило, для розчинника використовується індекс одиниця, а для розчиненої речовини – двійка.

Із закону Рауля випливають два важливих наслідки. Розглянемо їх на прикладі води. Для цього скористаємося її діаграмою стану, урахувавши зміну тиску пари при розчиненні нелетких компонентів, зображену на рис.3.10.

На діаграмі (див. рис. 3.10) лінія OA відображає стани, в яких у рівновазі перебувають рідка й пароподібна фази, а лінія OF – тверда й пароподібна фази для чистої води. Розчинення нелеткого компонента, відповідно до закону Рауля, знижує рівноважний тиск парів розчинника в розчині тим більшою мірою, чим вища концентрація розчиненого нелеткого компонента. Тому лінія, що відповідає рівноважному тиску парів на діаграмі, ніби опускається. Лінія BC (див. рис. 3.10) відповідає менш концентрованому розчину, лінія DE відповідає розчину більш високої концентрації.

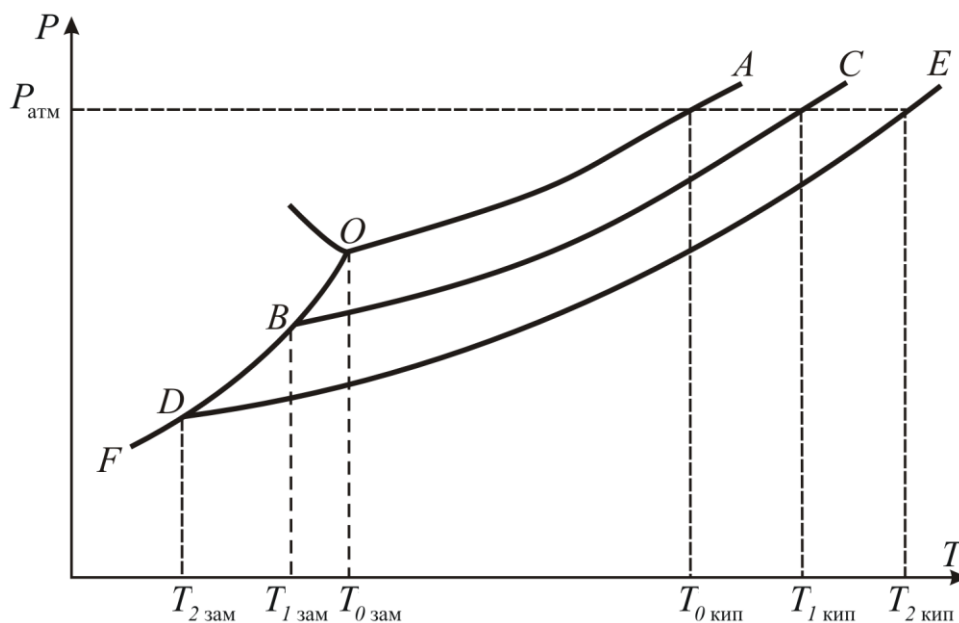


Рис. 3.10. Вплив розчинення нелетких компонентів на температури кипіння й замерзання розчинів

А тепер подивимося, як це позначається на температурах кипіння й замерзання розчинів. *Кипіння, як відомо, це такий стан рідини, коли пароутворення спостерігається в повному об'ємі рідини. Кипіння настає, коли зовнішній тиск і тиск рівноважних парів стають однаковими. Якщо зовнішнім є атмосферний тиск, говорять про нормальне кипіння. На діаграмі атмосферний тиск позначений як $p_{\text{атм}}$. Як видно з діаграми, розчинення нелеткого компонента приводить до підвищення температур кипіння розчинів (точки $T_{1\text{ кип}}$ і $T_{2\text{ кип}}$) порівняно з розчинником (точка $T_{0\text{ кип}}$).*

У цьому полягає перший наслідок із закону Рауля: розчин кипить при температурі, більш високій, ніж розчинник.

Розглянемо замерзання рідин.

Замерзання рідин у відкритих посудинах настає, коли тиск парів над рідкою й твердою фазою стають однаковими. Для чистої води це відповідає точці O , а для розчинів ці стани відповідають точкам B і D . З діаграми видно, що в цьому випадку розчинення нелеткого компонента приводить до зниження температури замерзання розчину тим більшою мірою, чим вища концентрація нелеткого компонента.

У цьому полягає другий наслідок із закону Рауля: розчин замерзає при температурі, більш низькій, ніж розчинник.

В усіх наведених вище міркуваннях ми нічого не говорили про вплив на розглянуті явища природи розчиненої речовини. Це пов'язане з тим, що *природа розчиненої речовини, якщо розчин ідеальний, тобто підпорядковується закону Рауля, не впливає на величину підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчинів. Підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчинів залежать від природи розчинника і концентрації розчиненого нелеткого компонента.*

Слід зазначити важливий момент. І в законі Рауля і у наслідках, що випливають із нього, розглядаються термодинамічно рівноважні стани. Це означає, що якщо система, яка складається, наприклад, із солі й води, перебуває при температурі, вищій температури замерзан-

ня розчину, то вона буде рідкою незалежно від того, що ми візьмемо спочатку. Цією обставиною часто користуються комунальні служби міст для боротьби з льодом на дорогах, при цьому, роблячи свій «посильний внесок» у погіршення екологічної обстановки.

Як уже раніше відзначалося (див. рис. 3.10), зниження тиску пари над розчином нелеткої речовини приводить до зниження її температури замерзання (початку кристалізації). Зниження температури замерзання $\Delta T = T_0 - T$ є колігативною властивістю, тобто воно пропорційне концентрації розчину: $\Delta T = K \cdot m$, де K – кріоскопічна константа; m – моляльність розчину.

$$K = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M}{1000 \Delta H_{\text{пл}}}, \quad (3.70)$$

де M – молекулярна маса; $\Delta H_{\text{пл}}$ – мольна теплота плавлення розчинника.

Кріоскопічна стала розчинника – константа, що дорівнює розрахованому зниженню температури замерзання одномоляльного розчину. Визначивши зниження температури замерзання розчину з відомою концентрацією, можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини за формулою:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{\Delta T \cdot G}, \quad (3.71)$$

де g – маса розчиненої речовини; G – маса розчинника.

Леткі суміші

Леткими сумішами називають рідкі розчини, що складаються з необмежено розчинних один в одному компонентів, які мають відносно високий рівноважний тиск своїх парів. Такі розчини називають сумішами, оскільки у зв'язку з відзначеною їх необмеженою взаємною розчинністю поняття «розчинник» і «розчинена речовина» в цьому випадку втрачають сенс.

Розрізняють: ідеальні леткі суміші, тобто суміші, що підпорядковуються закону Рауля; леткі суміші, що мають несуттєві відхилення від закону Рауля, і леткі суміші, що істотно відхиляються від закону Рауля. При цьому відхилення від закону Рауля можуть бути як позитивними, так і негативними.

Розглянемо приклади таких систем докладніше $f_{AA} \approx f_{BB} \approx f_{AB}$. Зрозуміло, що тип утворюваної леткої суміші буде залежати від характеру взаємодії між молекулами речовин, які входять до складу суміші. Сили взаємодії між однорідними й різнорідними молекулами можна позначити як f_{AA} , f_{BB} і f_{AB} .

Якщо $f_{AA} \approx f_{BB} \approx f_{AB}$, то при змішуванні відстань між молекулами не змінюється, отже, не відбувається ані поглинання, ані виділення теплоти, об'єм системи також не змінюється. Це умова утворення ідеальних розчинів, тобто розчинів, які підпорядковуються закону Рауля, або ідеальних летких сумішей. При цьому тиск пари кожного з компонентів і загальний тиск пари лінійно залежать від складу системи (рис. 3.11).

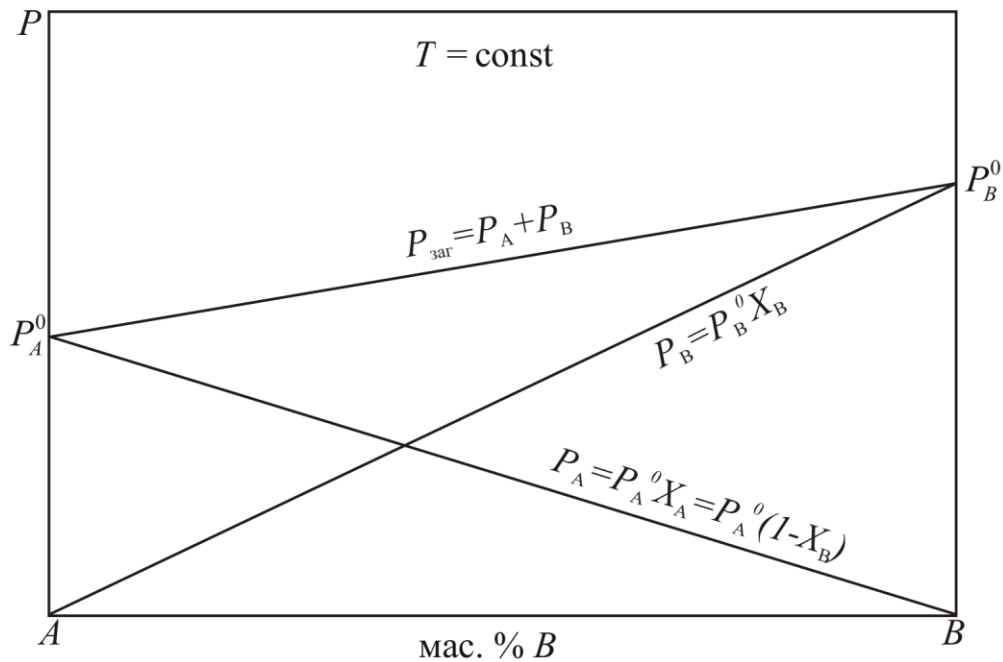


Рис. 3.11. Залежність тиску пари від складу ідеального розчину

Леткі суміші складаються із двох компонентів і мають змінний склад. Якщо врахувати температуру і тиск, ми будемо мати три змінні, тобто повна діаграма стану має бути просторовою, що не дуже зручно для зображення. У цьому зв'язку зазвичай і в залежностях, і на діаграмах кількість змінних знижують, тобто розглядають при сталості або температури, або тиску, що на діаграмах спеціально позначають.

Якщо $f_{AA} > f_{AB}$ і $f_{BB} > f_{AB}$, тобто сили взаємодії між однорідними молекулами більші за сили взаємодії між різнорідними молекулами, то при утворенні такої леткої суміші теплота буде поглинатися, а молекулам вигідніше перебувати в парі. При цьому загальний тиск пари буде вищий від тиску, що відповідає лінійній залежності, або закону Рауля. Такі леткі суміші називаються леткими сумішами з позитивним відхиленням від закону Рауля (приклади: ацетон – спирт, бензол – ацетон (рис. 3.12)).

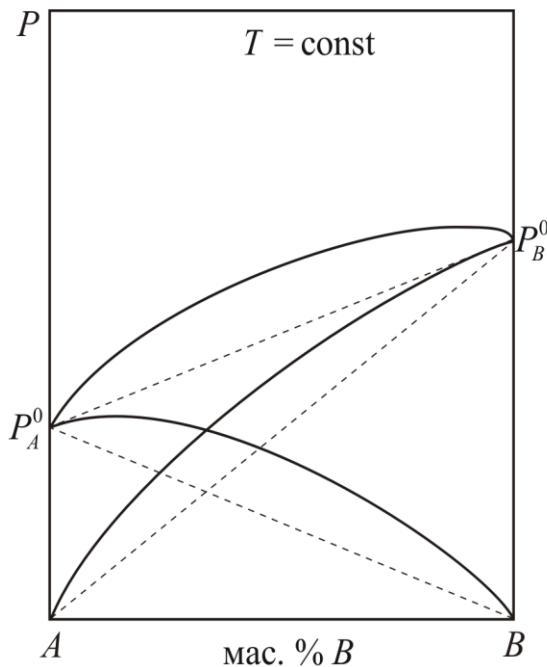


Рис.3.13. Залежність тиску пари від складу розчину з позитивним відхиленням від закону Рауля

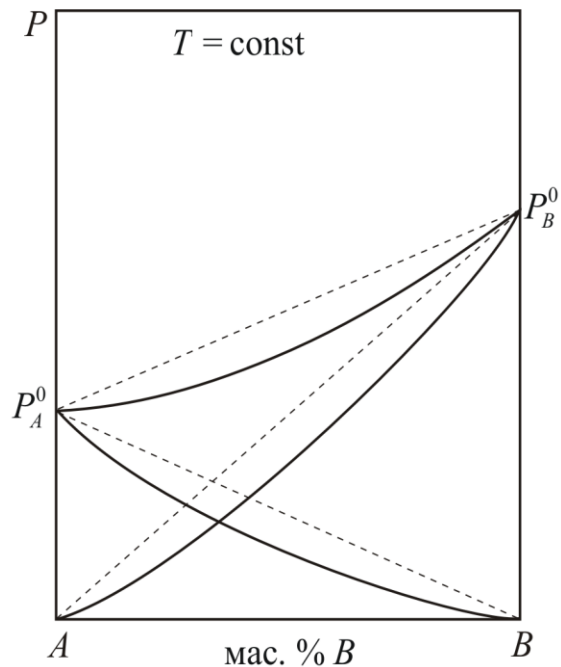


Рис. 3.14. Залежність тиску пари від складу розчину з негативним відхиленням від закону Рауля

Якщо $f_{AA} < f_{AB}$ і $f_{BB} < f_{AB}$, тобто сили взаємодії між однорідними молекулами менші за сили взаємодії між різнорідними молекулами, то при утворенні легкої суміші теплота виділяється, а молекулам вигідніше перебувати в рідкій фазі. При цьому загальний тиск пари буде нижчий від тиску, що відповідає лінійній залежності. Такі легкі суміші називаються леткими сумішами з негативним відхиленням від закону Рауля (приклади: вода – йодистий водень, вода – HNO_3 , хлороформ – ацетон (див. рис. 3.13 та рис. 3.14)).

Відхилення від закону Рауля є істотними, якщо на залежності загального тиску пари від складу при позитивних відхиленнях є область, в якій тиск більший від більшого тиску чистого компонента, а при негативних відхиленнях є область, у якій тиск менший від меншого тиску чистого компонента. Інакше кажучи, легка суміш (розчин) істотно відхиляється від закону Рауля, якщо на кривій залежності загального тиску пари від складу є точка екстремуму (мінімум або максимум). Так, на рис. 3.13 відхилення є істотними позитивними, на рис. 3.14 – негативними, але несуттєвими. Істотність або неістотність відхилень приводить до різних діаграм стану летких систем.

Перегонка легких сумішей

Незалежно від типу легкої суміші в них є одна загальна властивість: склад пари і склад рідини, що перебуває з ним у рівновазі, не однакові. Дійсно, за законом Рауля $p_2 = p_2^0 N_2^p$ для будь-якого компонента розчину. З іншого боку, за законом Дальтона $p_2 = p_{\text{заг}} N_2^r$. Ліві частини цих виразів рівні, з цього випливає, що мають бути рівними й праві. Але тиск пари над чистим розчинником явно не може дорівнювати загальному тиску пари над розчином, отже, складові пари й рідини не однакові: $N_2^p \neq N_2^r$.

Рівноважні склади рідкої і газоподібної (пароподібної) фаз при різних тисках (при $T = \text{const}$) або при різних температурах (при $p = \text{const}$) прийнято відображати на діаграмах стану, які для таких систем отримали назву діаграм перегонки.

На рис. 3.15, 3.16, 3.17 схематично наведені діаграми стану, що відповідають різним типам летких сумішей. Інтерпретація діаграм стану летких систем здійснюється на основі тих же правил і принципів, які використовуються для інших типів діаграм.

Поводження летких сумішей підпорядковується також законам Коновалова.

Перший закон Коновалова: насичена пара порівняно з рівноважним з ним розчином відносно багатша тим компонентом, додавання якого до системи підвищує загальний тиск пари або (при цьому тиску) знижує температуру кипіння (при якій тиск насиченої пари над поверхнею рідини дорівнює зовнішньому тиску).

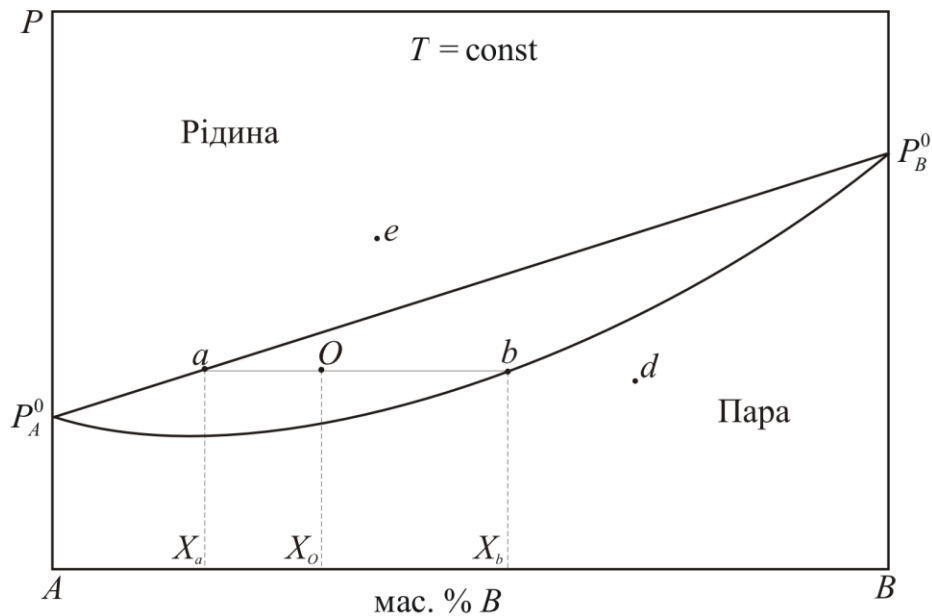


Рис. 3.15. Діаграма стану для леткої системи, що не має істотних відхилень від закону Рауля

Розглянемо діаграму стану, наведену на рис. 3.15. У системі, що відповідає фігуративній точці O , утримуються рідина (точка a) і пара

(точка b). З діаграми легко бачити, що пара (точка X_a) у порівняно з рідиною містить у своїй сполуці більше компонента B (точка X_b). Компонент B в цій системі має більший тиск своїх рівноважних парів, тобто є більше летким. Тому можна дати трохи інше, але те саме за змістом формулювання першого закону Коновалова: *пара порівняно з рівноважною з нею рідиною відносно багатша більш летким компонентом.*

Другий закон Коновалова: у точках екстремуму на кривих загального тиску пари (або температур кипіння) склади рівноважної рідини й пари збігаються.

Суміші, в яких проявляється другий закон Коновалова, мають на діаграмах стану особливі точки (рис. 3.16, 3.17, точки N), в яких криві рідини й пари перетинаються, тобто мають однаковий склад. Такі точки називаються *азеотропними* (від грецького: азеотроп – постійно киплячий).

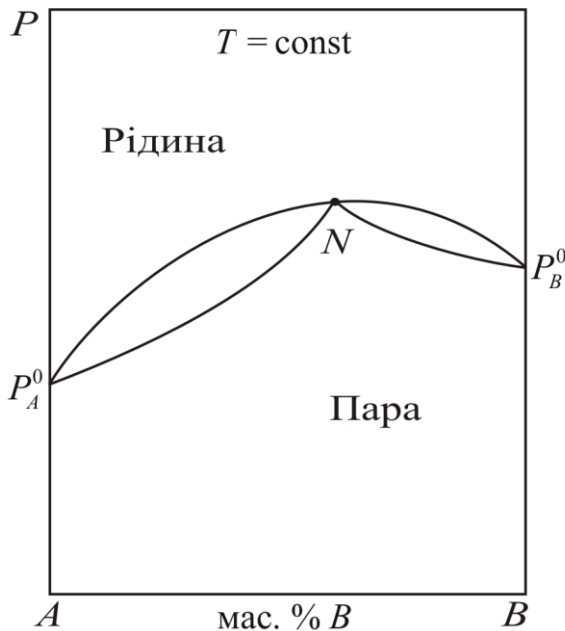


Рис. 3.16. Діаграма стану в реальних розчинах з позитивним відхиленням від закону Рауля

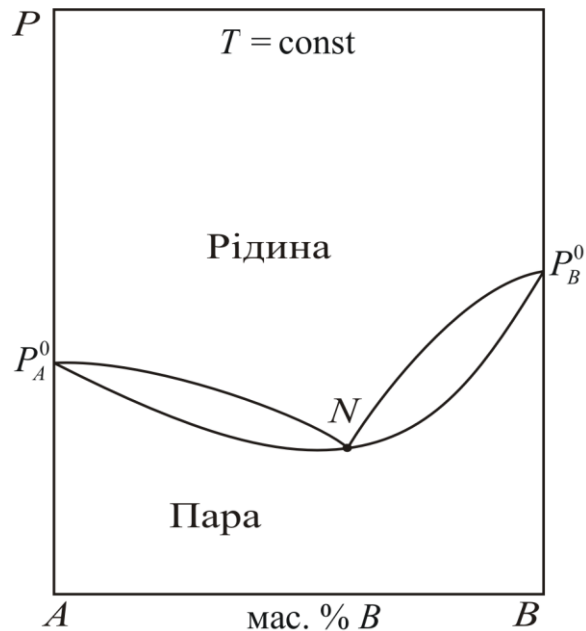


Рис. 3.17. Діаграма стану в реальних розчинах з негативним відхиленням від закону Рауля

Розходження в складах рідини й пари, що перебувають у рівновазі, дозволяє розділити рідку суміш на компоненти шляхом перегонки.

Поділ рідких сумішей перегонкою можна провести різними способами. Одним із способів проведення перегонки може бути зменшення тиску при постійній температурі. Цей спосіб використовується, наприклад, у виробництві розчинної кави. Більш поширеною є перегонка при постійному тиску зі зміною температури. Залежно від методики проведення перегонку при постійному тиску називають: перегонка в рівновазі, фракційна перегонка, ректифікація.

Найпростішим випадком є перегонка в рівновазі, наведена на діаграмі температура – склад (рис. 3.18).

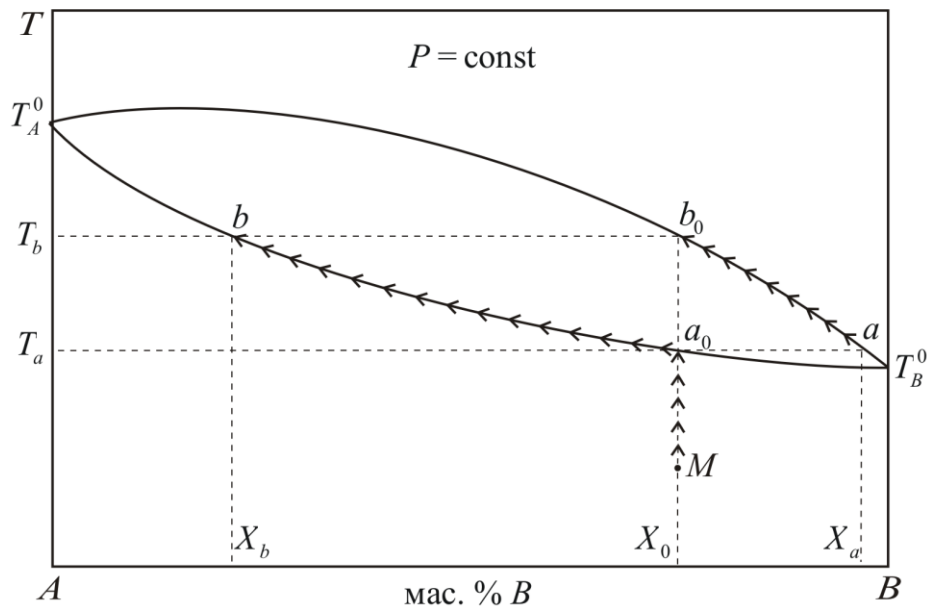


Рис. 3.18. Схема перегонки розчину в рівновазі

Вихідну суміш складу X_0 , що відображається фігуративною точкою M , нагрівають при постійному тиску до кипіння, схематично шлях, за яким протікає процес, зазначений стрілочками. Рідка суміш складу X_0 нагрівається до температури T_a без зміни складу. У точці a_0 рідина закипає при T_a , і з'являються перші пухирці пари складу X_a (точка a). Оскільки компонент B більш леткий, ніж компонент A , у процесі кипіння вміст його в рідині зменшиться. У результаті цього рідина збагатиться більш висококиплячим компонентом A , що викличе підвищення температури кипіння розчину. Зміна складу розчину і пов'язана з ним зміна температури кипіння рідини зазначені стрілочками від a_0 до b . При цьому пара

буде змінювати склад по кривій лінії пари від a до b_0 , тобто, доти, поки склад пари буде дорівнювати складу вихідної рідини. Остання крапля рідини відповідає точці b і має склад X_b .

Поділ компонентів розчину шляхом перегонки в рівновазі відрізняється простотою й особливо зручний в тих випадках, коли температури кипіння чистих речовин різко відмінні або ж коли потрібно лише збагачення суміші одним з компонентів.

Фракційна перегонка – процес, що складається з багаторазових повторень трьох стадій:

- нагрівання вихідної рідини до кипіння й одержання деякої кількості пари певного складу, при якому в пару переводиться тільки частина рідкої суміші;
- конденсація отриманої пари;
- випар конденсату для одержання пари нового складу, більш багатого легколетким компонентом.

Схему фракційної перегонки наведено на рис.3.19.

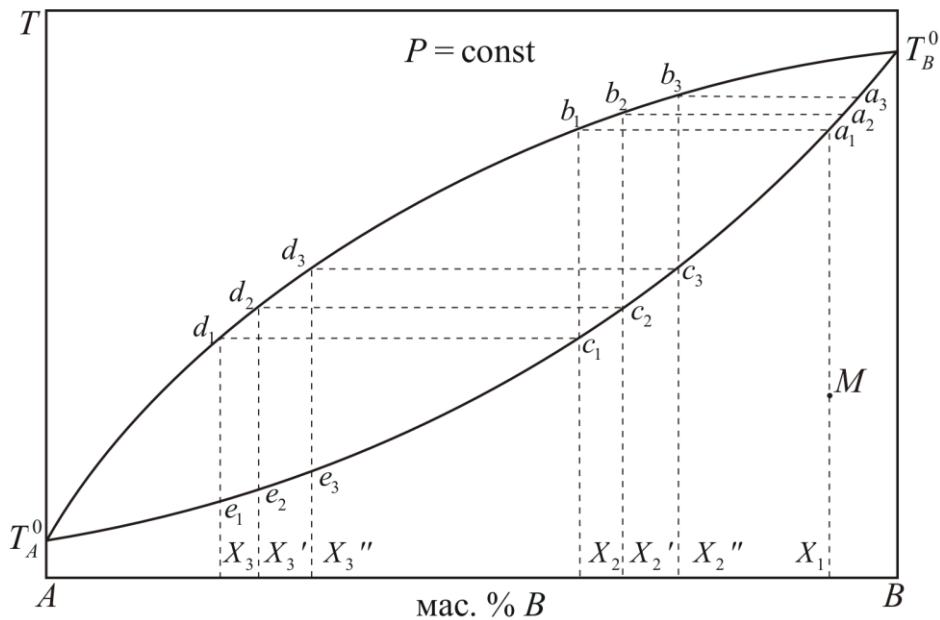


Рис. 3.19. Схеми фракційної перегонки

Вихідну суміш складу X_1 (точка M на рис. 3.19) нагрівають при постійному зовнішньому тиску до кипіння (точка a_1). Перші порції пари, яким відповідає точка b_1 , мають склад X_2 , у ньому переважає легкокип-

лячий компонент A . При випарі зміниться склад рідини (точка a_2) і пари (точка b_2). Конденсація цієї пари дає першу рідку фракцію складу X_1' . При подальшому випарі склади рідини і пари знову зміняться, утвориться друга рідка фракція складу X_2'' і т.д. Послідовні порції пари, що утворюються таким способом, зображуються точками, що лежать на верхній кривій праворуч від точки b_1 аж до кінця кривої в точці T_B^0 . Склади рідких фракцій, отриманих при конденсації цих порцій пари, визначаються точками X_1' , X_2'' і т.п., що лежать як ліворуч, так і праворуч від точки X_1 , тобто вміст компонента B в них змінюється від X_2' до 1 (середній склад цих фракцій дорівнює складу X_1 вихідного розчину). Нагріваючи одну зі сконденсованих фракцій, наприклад X_2 , до кипіння в точці c_1 , одержують перші порції пари, яким відповідає точка d_1 (склад X_3), потім одержують першу фракцію конденсату (склад X_3'') і подальші фракції, аж до чистого компонента B . З'єднуючи близькі за складом фракції послідовних перегонки і повторюючи фракціонування, поступово збільшують маси крайніх фракцій конденсату й зменшують маси середніх фракцій, що в остаточному підсумку приведе до чистих компонентів A і B .

При фракційній перегонці розчину, що містить азеотропну суміш, одержують не чисті компоненти A і B , а один із компонентів і азеотропну суміш. Спрощену схему перегонки сумішей різних типів наведено на рис. 3.20.

Ректифікація. На практиці поділ сумішей проводять безперервною фракційною перегонкою, яка має назву ректифікації. Вона здійснюється в ректифікаційних колонах безперервної або періодичної дії. Широкого застосування набувають тарілчасті колони, де відбувається безперервний контакт пари, що рухається уверх, з рідиною (флегмою), що перебуває на тарілках. Ректифікаційна колона має ряд горизонтальних полиць тієї або іншої конструкції, які називаються тарілками. Кількість їх залежить від властивостей поділюваних компонентів. У працюючій установці на кожній тарілці перебуває кипляча рідина певного складу. Рівень рідини визначається висотою виступу зливальної труби.

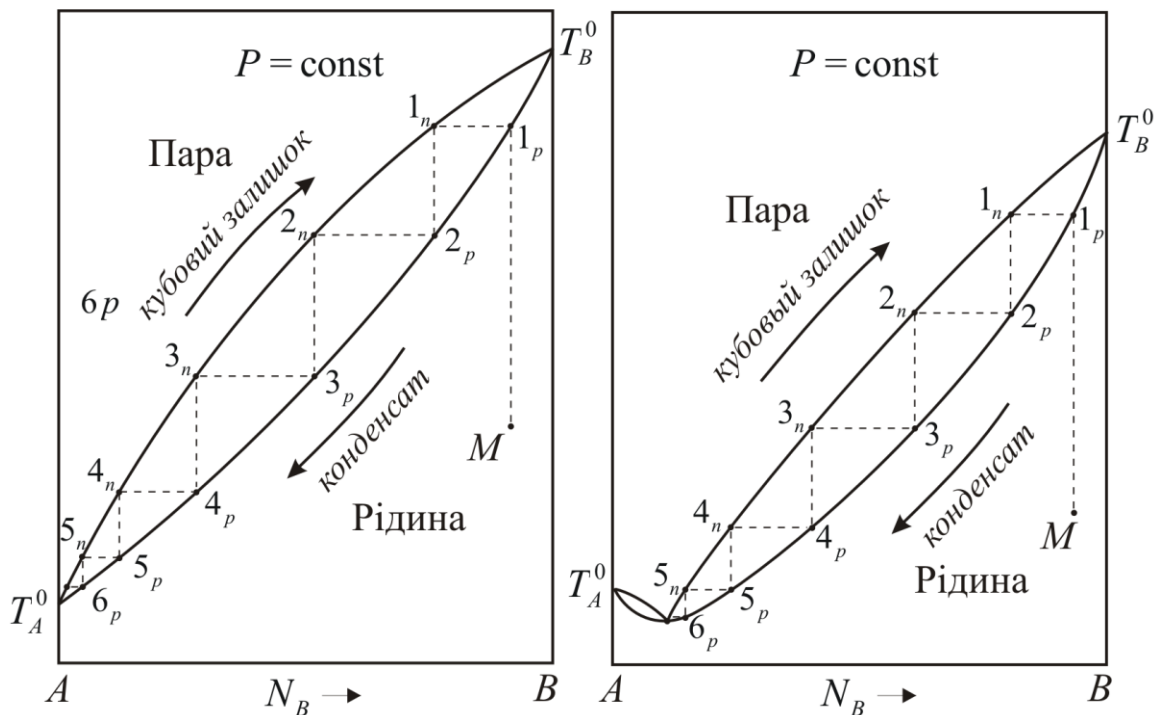


Рис. 3.20. Схема фракційної перегонки летучих сумішей різних типів

Розчин, що підлягає перегонці, попередньо нагрівають до кипіння і подають на одну з верхніх тарілок. При цьому рівень рідини на цій тарілці перевищує висоту зливної труби, і рідина стікає по ній на наступну тарілку, де температура вища (нагрівач перебуває внизу, у кубовій частині). Опинившись на тарілці, що розташована нижче, в нерівноважних умовах, рідина частково випаровується. У пару надходить більшою мірою легколеткий компонент, а рідина збагачується менш летким компонентом і перетікає на тарілку, що розташована нижче (і т.д., до кубової частини).

Одночасно на кожній тарілці відбуваються процеси часткової конденсації пари. Вона піднімається вверх, проходить через рідину на розташованій вище тарілці. Тут температура нижча і пара частково конденсується, збагачуючись при цьому більш летким компонентом.

Зіткнення рідини й пари, взаємна зміна їхніх складів відбувається тільки на тарілках. В остаточному підсумку при поділі неазеотропних сумішей більш леткий компонент у вигляді конденсату відбирається з верхньої частини колони, а в кубовій частині збирається менш леткий

компонент. Азеотропні суміші повністю розділити на два чистих компоненти A і B при постійному тиску не вдається, але можна одержати в чистому вигляді один із компонентів і азеотропну суміш (див. рис. 3.20).

У дефлегмаційних і ректифікаційних колонках послідовні перегонки об'єднані в один автоматизований процес, що приводить до поділу компонентів рідкої суміші, – ректифікацію. Принцип процесу ректифікації полягає в тому, що рідина і пара різного складу надходять на цю тарілку з різних сторін, між ними відбувається теплообмін і масообмін. У результаті цих процесів склад пари зміщується у бік більш леткого компонента, а склад рідини зміщується у бік менш леткого компонента. Відбувається також охолодження пари, що приводить до часткової її конденсації, нагрівання, і частковий випар рідини.

Таким чином, потік пари, що сходить, втрачаючи в результаті контакту з рідиною висококиплячий компонент і здобуваючи легкокиплячий компонент, збагачується ним; рідина ж, що стікає в міру скупчення її на тарілках по переливних трубках униз, поступово збагачується висококиплячим компонентом.

Розподіл розчиненої речовини між двома рідинами, що не змішуються. Екстракція

Розглянемо рівновагу в трикомпонентній системі, що складається із двох практично нерозчинних або обмежено розчинних рідин і компонента, що розчиняється в кожній з них. Концентрація цього компонента в співіснуючих рідких шарах виявляється не однаковою.

Рівновага розчиненої речовини між двома рідинами, I і II, що не змішуються, згідно з термодинамічною умовою рівноваги в гетерогенних системах, характеризується рівністю її хімічних потенціалів в обох фазах: $\mu_2^I = \mu_2^{II}$.

Якщо виразити хімічний потенціал через активності, одержимо:

$$\frac{a^I}{a^{II}} \exp\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) = K_p. \quad (3.72)$$

Оскільки стандартні хімічні потенціали при даній температурі – величини сталі, відношення активностей розчиненої речовини для даної системи при даній температурі також буде сталою величиною. У цьому є зміст закону розподілу Нернста – Шилова:

Відношення активностей речовини, розподіленої між двома нерозчинними або обмежено розчинними рідинами при даній температурі, є величина стала, незалежно від кількості розчиненої речовини.

Стала величина у виразі (3.72) одержала назву істинної константи (або коефіцієнта) розподілу.

Якщо виразити хімічний потенціал через молярні концентрації, можна отримати математичну формулу закону розподілу, в якій коефіцієнт розподілу буде не точною сталою, і тому називається формальним коефіцієнтом розподілу:

$$\frac{c^I}{c^{II}} = K'_p. \quad (3.73)$$

Закон розподілу у формі (3.73) точно застосовується тільки до дуже розведених розчинів, причому взаємна розчинність рідин практично не має змінюватися в присутності речовини, що розподіляється між ними.

Якщо має місце дисоціація або асоціація розчиненої речовини в одній або у двох фазах, при розрахунку коефіцієнта розподілу необхідно вводити відповідні виправлення:

$$\frac{c^I}{(c^{II})^n} = K'_p, \quad n = \frac{M_1}{M_2}, \quad (3.74)$$

де M_1 – подана молекулярна маса розчиненої речовини в першій рідині; M_2 – подана молекулярна маса розчиненої речовини в другій рідині.

На розподілі речовини між двома розчинниками, що не змішуються, заснований метод екстракції.

Екстракцією називається витягання розчиненої речовини з вихідної фази (твердої або рідкої) за допомогою розчинника (екстрагента), що не змішується з першим.

Екстракція широко застосовується для витягання складових частин складних природних і технічних розчинів у аналітичній хімії. За допомогою процесу екстракції досягають більш повного витягання масел з насінь, наприклад, соняшника. Ні чим іншим, як екстракцією, є заварювання чаю, кави або одержання різних лікарських настоїв.

Для більш повного витягання розчиненої речовини екстракцію проводять кілька разів. Більш ефективно екстрагувати речовину кілька разів невеликими порціями екстрагента, ніж один раз такою самою загальною кількістю екстрагента. Це прямо впливає із закону розподілу. Та кількість речовини, що переходить в екстрагент, не може бути більшою, ніж відповідне відношення концентрацій у законі розподілу, як би довго ми не «чекали». У випадку ж, коли ми розбиваємо екстрагент на порції, щоразу ми додаємо «порожній» розчинник. Тому, як би мало не залишилося речовини у вихідній фазі, є можливість переходу в «порожній» розчинник.

Рівновага рідина – рідина.

Обмежена взаємна розчинність рідин у бінарних системах

Не всі рідини можуть змішуватися одна з одною однаковою мірою. Не існує завершеної теорії, на основі якої можна було б завбачати межі взаємної розчинності речовин. Однак можливо встановити групи речовин, для яких орієнтовно можна зробити висновок про їхню взаємну розчинність.

Якщо бінарні суміші мають дуже великі позитивні відхилення від закону Рауля, то вони утворюють гомогенну систему тільки при певних співвідношеннях компонентів. Додавання першої рідини до другої при постійній температурі до визначеної концентрації викликає утворення

насиченого розчину першого компонента. Те саме спостерігається при додаванні другої рідини до першої.

Таким чином, змішування двох рідин у будь-яких співвідношеннях з утворенням насичених розчинів дає трифазну рівноважну систему, що складається з двох рівноважних розчинів, які не змішуються, і насиченої пари над ними постійного складу. Такі системи характеризуються рівністю хімічних потенціалів кожного компонента у всіх фазах. Обмежена взаємна розчинність таких рідин залежить від температури, вплив якої на різні системи різний.

Існують системи (див. рис. 3.21, 3.22), в яких розчинність рідин зі зростанням температури збільшується, що обумовлено позитивними значеннями диференціальної теплоти розчинення рідин. Такі системи називаються системами з верхньою критичною температурою розчинення (ВКТР).

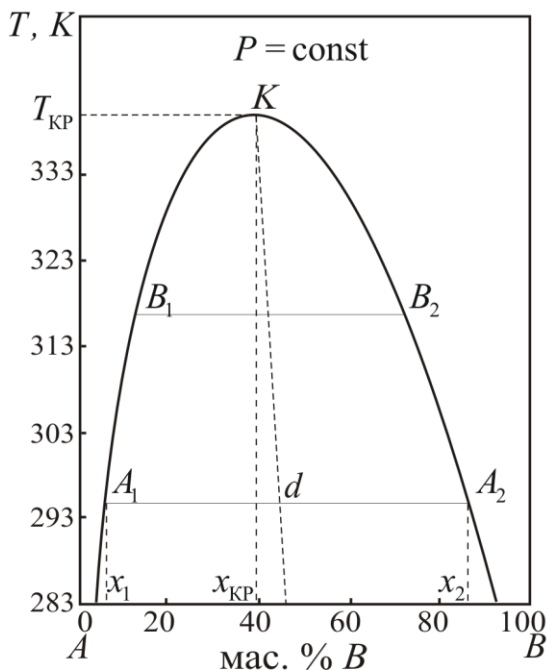


Рис. 3.21 Діаграма стану системи вода (A) – фенол (B) з верхньою критичною температурою розчинення

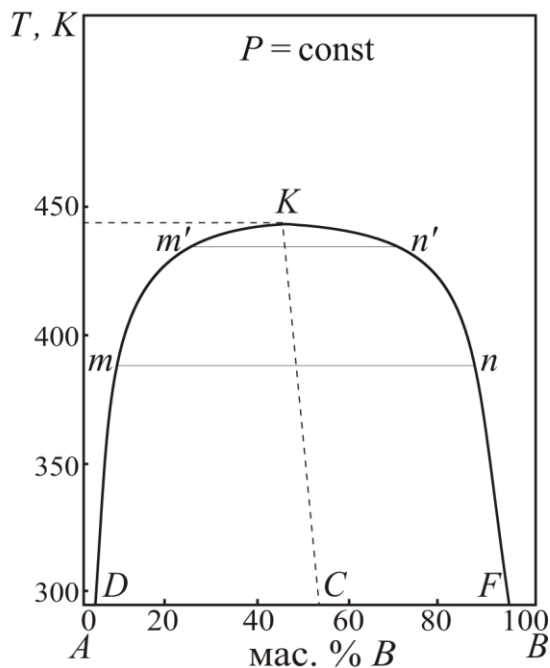


Рис. 3.22 Діаграма стану системи вода (A) – анілін (B) з верхньою критичною температурою розчинення

Якщо при кімнатній температурі змішати фенол і воду у визначених пропорціях, то утворяться дві рідкі фази і пара (див. область під кривою A_1KA_2 , (див. рис. 3.21.). Вивчаючи зазначену систему, можна не враховувати пароподібну фазу, тому що зміна тиску в практично здійснюваних межах незначно впливає на рівновагу, що існує між двома рідинами. Отже, якщо не враховувати пароподібну фазу при постійному тиску, система є *моноваріантною*, для якої $f = K - \Phi + n = 2 - 2 + 1 = 1$.

Фігуративні точки в гомогенній області (див. рис. 3.21 та 3.22 вище кривої A_1KA_2) зображують стан однофазної *біваріантної* системи $f = 2 - 1 + 1 = 2$. Для системи «вода – фенол» зі збільшенням температури збільшується концентрація фенолу у водній фазі – крива A_1B_1K і вміст води в шарі фенолу – крива A_2B_2K . У точці K криві плавно переходять одна в одну. Температура, при якій склади обох насичених розчинів стають тотожними, називається *верхньою критичною температурою розчинення* $T_{кр}$. Вище цієї температури компоненти утворюють гомогенний розчин у будь-яких співвідношеннях.

У гетерогенній області система розширюється на дві гомогенні фази, що перебувають у рівновазі (співіснуючі фази). Наприклад, для точки d (див. рис. 3.19) при $T = 293$ К система, що складається з 40 % фенолу і 60 % води, розширюється на дві рівноважні фази A_1 і A_2 складу X_1 і X_2 . Відносні кількості співіснуючих фаз можуть бути визначені за правилом важеля:

$$\frac{\text{маса фази } A_1}{\text{маса фази } A_2} = \frac{\overline{dA_1}}{\overline{dA_2}}. \quad (3.75)$$

Для систем із ВКТР криві розчинності A_1KA_2 , (див. рис. 3.21) і DKF (див. рис. 3.22) нагадують параболу, дотична до якої при $T_{кр}$ перпендикулярна до осі температур. Найбільша зміна складу спостерігається в межах декількох градусів нижче $T_{кр}$.

Відповідно до *правила Алексєєва* (1886 р.), точки розподілу конод навпіл перебувають на загальній прямій $Kx_{кр}$ (див. рис. 3.21) або KC (див. рис. 3.22), що закінчується в критичній точці розчинення K , або

середня арифметична величина зі складу рівноважних фаз є лінійною функцією температури – *правило прямолінійного діаметра*:

$$\frac{X_1 + X_2}{2} = a \cdot T_{\text{кр}} + b, \quad (3.76)$$

де a і b – емпіричні константи.

Розв'язавши рівняння для двох температур, можна визначити a і b . Для критичної температури розчину

$$X_1 = X_2 = X_{\text{кр}}, \quad (3.77)$$

і тоді

$$\frac{2X_{\text{кр}}}{2} = a \cdot T_{\text{кр}} + b \quad \text{і} \quad X_{\text{кр}} = a \cdot T_{\text{кр}} + b. \quad (3.78)$$

Правило Алексєєва є наближеним і може застосовуватися, якщо склад системи виражається в масових відсотках.

Кількість систем, що мають ВКТР, досить велика. До них належать: метиловий спирт – гексан; сірковуглець – метиловий спирт; анілін – гексан, бензол – сірка, бромистий алюміній – бромистий натрій, нітробензол – вода та інші.



Методика розв'язання різних задач при вивченні діаграм з обмеженою взаємною розчинністю рідин у бінарних системах

Розглянемо на прикладі діаграми взаємної розчинності бінарної системи «фенол – вода» розв'язок різних питань, що виникають при розшифровці подібних діаграм розшарування.

Задача

1. Побудувати діаграму стану $T = f(C_B)$ бінарної системи (ТК; C_B мас. %) за експериментальним даними таблиці 1.

2. Визначити температуру і склад у верхній критичній точці розчинення (ВКТР). Указати характер взаємодії компонентів у системі.

3. Визначити коефіцієнти α і β лінії Алексєєва.

4. Простежити процес охолодження від $T_1 = 340$ К до $T_4 = 310$ К (кількість фаз; число степенів свободи) системи, отриманої змішуванням $n = 7,96$ молів компонента A і $n = 2,0$ молів компонента B .

5. При $T_4 = 310$ К визначити маси сполучених фаз і маси кожного компонента.

6. Указати, як варто змінити склади гомогенних систем F і G , щоб при $T_4 = 310$ К системи стали гетерогенними.

Таблиця 3.1 – Система Вода (H_2O) (A) – фенол (C_6H_6O) (B)

Склад	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_A , мас. %	92,0	90,2	83,2	75,8	66,0	58,2	47,3	33,2	25,7	18,1
C_B , мас. %	8,0	9,8	16,7	24,2	34,0	41,8	52,7	66,8	74,3	81,9
T , °C	27,0	42,8	57,3	63,2	65,9	64,7	59,7	47,9	38,5	27,0

Розв'язання

В таблиці 3,1 наведені вихідні дані для подальших розрахунків, на базі цих даних будують діаграму стану $T = f(C_B)$ бінарної системи «вода – фенол» (рис. 3.23). Перетворемо таблицю 3.1 до зручного для побудови графіка вигляду (табл. 3.2):

Таблиця 3.2 – Вода (H_2O) (A) – фенол (C_6H_6O) (B)

Склад	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_B , мас. %	8,0	9,8	16,7	24,2	34,0	41,8	52,7	66,8	74,3	81,9
T , К	300	315,8	330,3	336,2	338,9	337,7	332,7	320,9	311,5	300,0

1) Вище кривої aKb (див. рис. 3.23) система гомогенна, одна фаза – рідкий розчин, що складається з води й фенолу, два степені свободи – температура і склад. Система в середині кривої aKb гетерогенна, дві рідкі фази, один степінь свободи – або температура, або склад. Крива a

показує склади розчинів фенолу у воді (фаза a), крива Kb – розчинів води у фенолі (фаза b). Для визначення складів співіснуючих у рівновазі рідких розчинів через точку, що відповідає заданому складу при заданій температурі, варто провести ізотерму. Перетинання ізотерми із кривими aK і Kb визначає склади таких розчинів.

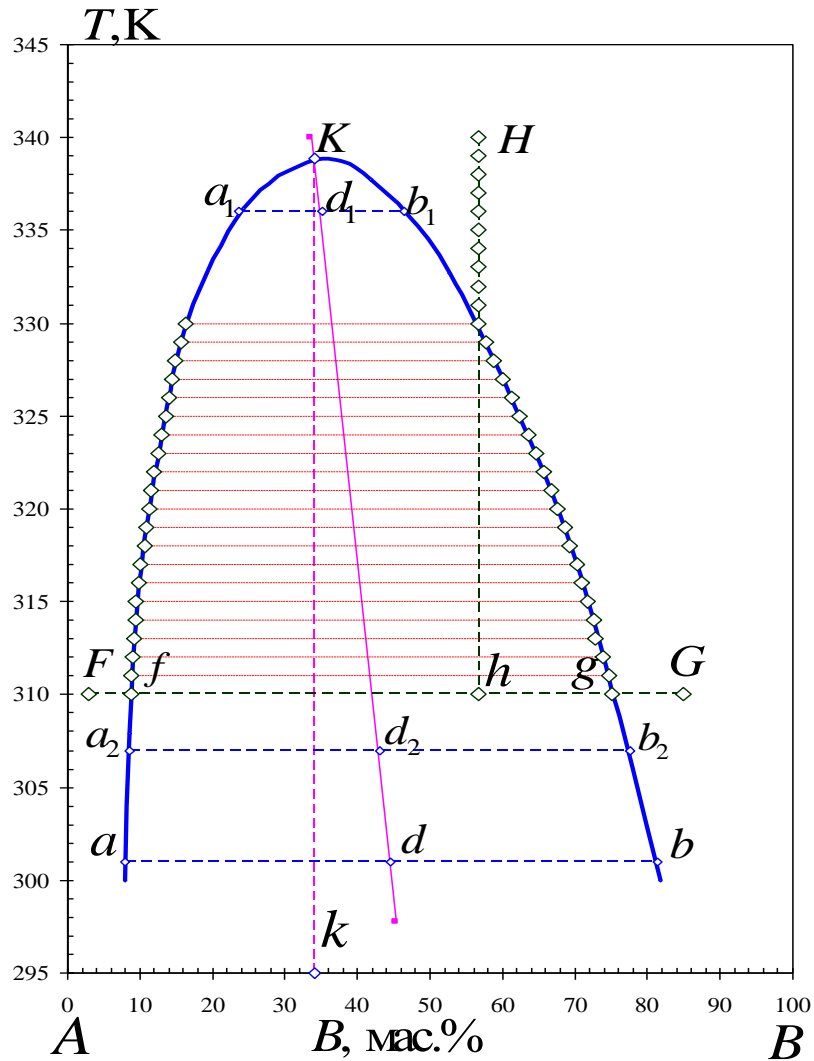


Рис. 3.23. Діаграма фазового стану $T = f(c_B)$ бінарної системи «вода – фенол»

2) Якщо відрізки ізотерм a_1b_1 , a_2b_2 і ab розділити навпіл і через центри d_1 , d_2 і d провести пряму лінію прямолінійного діаметра Алексеєва, то ця пряма пройде через усі аналогічні центри і перетне криву фа-

зової рівноваги aKb у критичній точці K . Для системи «вода – фенол»:
 $T_{кр} = 339 \text{ К}$, $C_{кр B} = 34 \text{ мас. \%}$.

Наявність верхньої критичної температури розчинення (ВКТР) означає, що диференціальна теплота розчинення фенолу у воді ендотермічна, тобто при розчиненні одного моля першої рідини в нескінченно великій кількості майже насиченого її розчину в другій рідині поглинається деяка кількість тепла. Тоді на підставі принципу Ле Шательє (за другим началом термодинаміки) впливає, що розчинність компонентів у системі буде зростати з підвищенням температури.

3) Рівняння лінії прямолінійного діаметра Алексєєва має вигляд

$$\frac{a+b}{2} = d = \alpha \cdot T + \beta, \quad (3.70)$$

де α і β – константи, визначити які можна із системи двох рівнянь для двох температур. Наприклад, для $T_1 = 336 \text{ К}$ і $T_2 = 307 \text{ К}$:

$$\frac{23,7 + 46,5}{2} = 35,1 = \alpha \cdot 336 + \beta \quad (3.80)$$

та

$$\frac{8,6 + 77,6}{2} = 43,1 = \alpha \cdot 307 + \beta. \quad (3.81)$$

Очевидно, що

$$\alpha = (35,1 - 43,1)/(336 - 307) = -0,28; \quad (3.82)$$

$$\beta = 43,1 - (-0,28 \cdot 307) = 127,8. \quad (3.83)$$

Таким чином, для системи «вода – фенол» рівняння лінії прямолінійного діаметра Алексєєва має вигляд

$$\frac{a+b}{2} = -0,28 \cdot T + 127,8. \quad (3.84)$$

4) Для проведення процесу охолодження від $T_1 = 340 \text{ К}$ до $T_2 = 310 \text{ К}$ системи, отриманої змішуванням $n = 7,96$ моль компоненти A і $n = 2,0$ моль компонента B , необхідно подати її склад у масових відсотках. Враховуючи, що $M_A = 18 \text{ г/моль}$, а $M_B = 94 \text{ г/моль}$, склад системи визначають за формулою

$$C_B = \frac{100 \cdot (n_B \cdot M_B)}{[(n_B \cdot M_B) + (n_A \cdot M_A)]} = \frac{100 \cdot (2,0 \cdot 94)}{[(2,0 \cdot 94) + (7,96 \cdot 18)]} = 56,7 \% . \quad (3.85)$$

Очевидно, що

$$m_A = n_A \cdot M_A = 7,96 \cdot 18 = 143,3 \text{ г} ; \quad (3.86)$$

$$m_B = n_B \cdot M_B = 2,0 \cdot 94 = 188,0 \text{ г} ; \quad (3.87)$$

$$m = m_A + m_B = 143,3 + 188,0 = 331,3 \text{ г} . \quad (3.88)$$

На рис. 3.23 точка H становить систему загальною масою 331,3 г із масовим вмістом 56,7 % компонента B (фенол). При охолодженні системи її розчинність знижується. На області від $T_1 = 340 \text{ К}$ до $T_2 = 331 \text{ К}$ система гомогенна. При $T_3 = 330 \text{ К}$ система розшаровується на дві фази:

Позначимо фазу, склад якої відображається уздовж кривої aK , як фазу №1 ($C_A = 83,7 \% ; C_B = 16,3 \%$), а фазу, склад якої відображається на кривій Kb , як фазу №2 ($C_A = 43,3 \% ; C_B = 56,7 \%$). Зміна складу рівноважних фаз при охолодженні показано ромбами на лініях FK і KG .

5) При $T_4 = 310 \text{ К}$ масові склади фаз: №1 – $C_A = 91,3\%$; $C_B = 8,7\%$ і №2 – $C_A = 24,8 \% ; C_B = 75,2 \%$. Загальна маса системи дорівнює 331,3 г.

За діаграмою стану можна не тільки визначити склад фаз, які перебувають у рівновазі, а й оцінити їх відносну й абсолютну кількість. Для цієї мети й служить правило важеля, згідно з яким

$$\frac{\text{маса фази №1}}{\text{маса фази №2}} = \frac{\text{відрізок } h - g}{\text{відрізок } f - h} .$$

Кількість кожної фази виражається безпосередньо у вагових одиницях, якщо склад на діаграмі дано у вагових відсотках, і в молях, якщо склад на діаграмі дано у мольних відсотках.

При розрахунках скористаємось масовим складом одного з компонентів, наприклад, компонента B :

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{(75,2 - 56,7)}{(56,7 - 8,7)} = 0,384 ; \quad \frac{m_A}{m - m_A} = 0,384 ; \quad (3.89)$$

$$m_A = \frac{m \cdot 0,384}{1 + 0,384} = \frac{331,3 \cdot 0,384}{1,384} = 91,9 \text{ г}; \quad (3.90)$$

$$m_B = m - m_A = 331,3 - 91,9 = 239,4 \text{ г}. \quad (3.91)$$

Окремо визначимо масовий вміст у грамах кожного компонента в кожній фазі:

фаза №1

$$m_{A_1} = C_A \cdot M_a / 100 = 91,3 \cdot 91,9 / 100 = 83,9; \quad (3.92)$$

$$m_{B_1} = C_B \cdot M_b / 100 = 24,8 \cdot 239,4 / 100 = 59,4; \quad (3.93)$$

фаза №2

$$m_{A_2} = C_B \cdot M_a / 100 = 8,7 \cdot 91,9 / 100 = 8,0; \quad (3.94)$$

$$m_{B_2} = C_B \cdot M_b / 100 = 75,2 \cdot 239,4 / 100 = 180,0. \quad (3.95)$$

Для зручності зведемо отримані дані в таблицю 3.

Таблиця 3.3

	Маса, г $T=340\text{K}$	Фаза	Маса, г $T=310\text{K}$	C_A , мас. % $T=310\text{K}$	C_B , мас. % $T=310\text{K}$	m , г $T=310\text{K}$	m , г $T=310\text{K}$
<i>A</i>	143,3	№1	91,9	91,3	8,7	83,9	8,0
<i>B</i>	188,0	№2	239,4	24,8	75,2	59,4	180,0
<i>A+B</i>	331,3		331,3			143,3	188,0

б) Як видно з рис. 3.23, при $T_4 = 310 \text{ K}$ склад у точці F (мас %) гомогенної системи дає стовпець 2 (табл. 3.4), а склад у точці f (мас %) гетерогенної системи – стовпець 4 (табл. 3.4). Якщо для спрощення розрахунків вибрати маси (г) компонентів A і B , що збігаються з їхніми масовими відсотками (табл. 3.4, стовпець 3), то очевидно, що для одержання складу в точці f (мас %) (табл. 3.4, стовпець 4) необхідно, не змінюючи маси компонента A (97 г), збільшити кількість компонента B до величини m_B^1 , додавши x_B , г (табл. 3.4, стовпець 5):

$$8,7 \% = \frac{100 \cdot m_B^1}{(m_B^1 + m_A)}; \quad (3.96)$$

$$\frac{8,7}{100} = 0,087 = \frac{m_B^1}{(m_B^1 + 97)}; \quad (3.97)$$

$$m_B^1 = m_B + x_B = (0,087 \cdot 97) / (1 - 0,087) = 9,2 \text{ г}; \quad (3.98)$$

$$x_B = 9,2 - 3,0 = 6,2 \text{ г}. \quad (3.100)$$

Для зручності зведемо отримані дані в таблицю 3.4.

Таблиця 3.4

Речовина	C_F , мас %	m , г	C_f , мас %	m_f , г
A H ₂ O	97,0	97,0	91,3	97,0
B C ₆ H ₆ O	3,0	3,0	8,7	9,2
Сума	100,0	100,0	100,0	106,2

Склад гомогенної системи в точці G (мас %) дає стовпець 2 (табл. 3.5). Очевидно, що для одержання складу в точці g (мас %) (табл. 3.5, стовпець 4), необхідно, не змінюючи маси компоненти B (85 г), збільшити кількість компонента A до величини m_A^1 , додавши x_A , г (табл. 3.5, стовпець 5):

$$m_A^1 = m_A + x_A = (1 - 0,752) \cdot 85 / 0,752 = 28,0 \text{ г}; \quad (3.101)$$

$$x_A = 28,0 - 15,0 = 13,0 \text{ г}. \quad (3.102)$$

Таблиця 3.5

Речовина	C_G , мас %	m , г	C_g , мас %	m_g , г
A H ₂ O	15,0	15,0	24,8	28,0
B C ₆ H ₆ O	85,0	85,0	75,2	85,0
Сума	100,0	100,0	100,0	113,0

При поступовому додаванні фенолу до води в умовах постійних тиску та температури спочатку не відбувається збільшення кількості фаз (рух від F до G). Система є розчином фенолу у воді. Лише при досягненні концентрації фенолу (f), що перевищує його розчинність за цих умов, з'являється друга фаза (g) – розчин води у фенолі. Надалі додавання фенолу приводить до зміни кількісного співвідношення між

цими двома розчинами: кількість розчину води у фенолі відносно зростає. Нарешті, при ще більшому додаванні фенолу, система знову стає однофазною і буде являти собою розчин води у фенолі. Доти, доки система є двофазною, склади рівноважних шарів не змінюються. Тут зміна відносної кількості компонентів приводить лише до різних співвідношень у кількості рівноважних фаз.

Системи, в яких взаємна розчинність двох рідин збільшується зі зниженням температури, називаються системами з нижньою критичною температурою розчинення (НКТР).

Такими системами є: «діетиламін – вода», 1-метилпіперидин – вода, триметиламін – вода (рис. 3.24), «2,4,6-триметилпіридин – вода» (рис. 3.25).

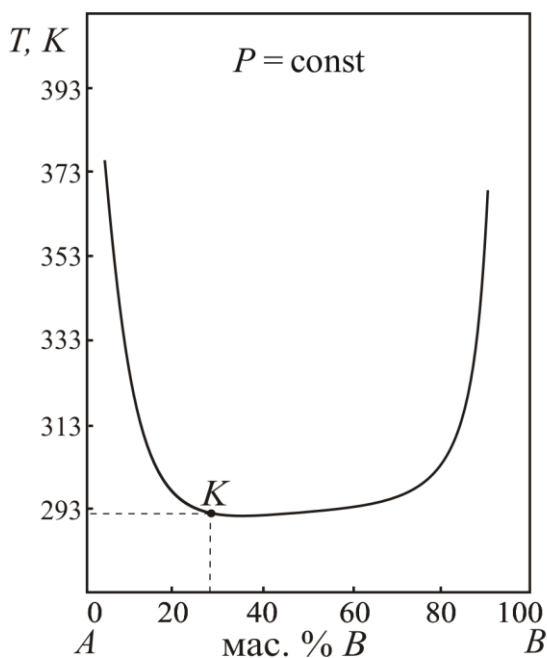


Рис. 3.24. Діаграма стану системи «вода (A) – триметиламін (B)»

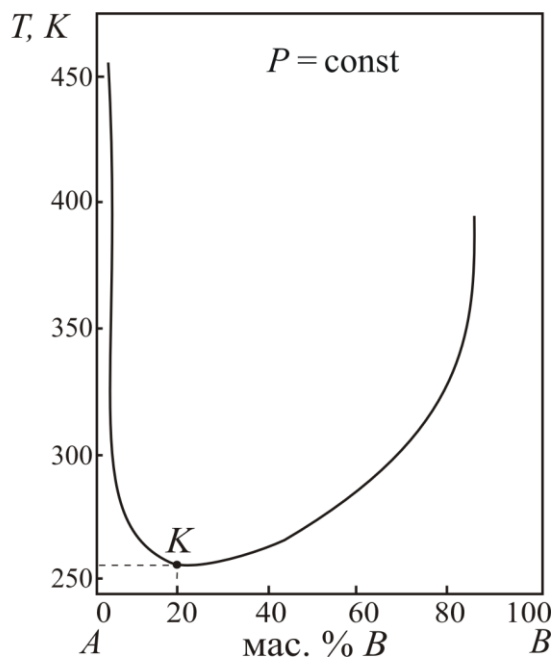


Рис. 3.25. Діаграма стану системи «вода (A) – 2,4, 6-триметилпіридин (B)»

Як видно з рис. 3.24 і 3.25, взаємна розчинність компонентів при всіх температурах вище НКТР – мала, але зростає зі зменшенням температури. У той час як $T_{кр}$ можна визначити з великою точністю, відпо-

відну критичну концентрацію точно визначити складно, і правило Алексєєва для цих систем не застосовується.

Існують системи, в яких розчинність компонентів у визначеному інтервалі температур збільшується при підвищенні і при зниженні температури – системи з верхніми та нижніми критичними температурами розчинення. Наприклад, «вода – нікотин» (рис. 3.26), «вода – метилети-лкетон».

Склад фаз в обох критичних точках однаковий. За межами замкнутої кривої розчинності існує гомогенна рідка фаза, де компоненти системи змішуються необмежено.

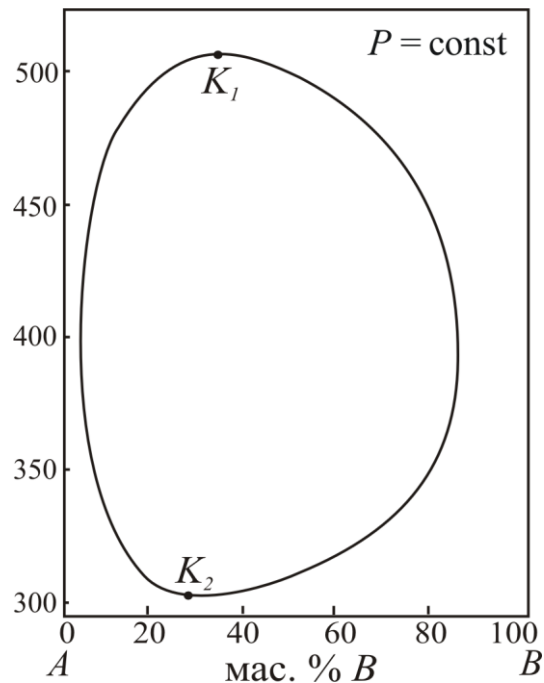


Рис. 3.26. Діаграма стану системи «вода (A)– нікотин (B)»



Контрольні запитання до лабораторної роботи
«Визначення молекулярної маси нелеткої речовини
кріоскопічним методом»

1. Як змінюється тиск насиченої пари розведеного розчину нелеткої речовини в рідкому леткому розчиннику як функція його концентрації в розчині?
2. Визначити температуру кипіння й тиск пари при температурі $T_2 = 298$ К водного розчину, що замерзає при температурі $T_1 = 271,5$ К. Кріоскопічна константа води $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$; ебуліоскопічна константа води $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,516$; тиск пари води при T_2 дорівнює 3168 Па.
3. Як розрахувати ступінь дисоціації або асоціації розчиненої речовини за температурою замерзання розчину?
4. Як варто вибирати розчинник для кріоскопічного й ебуліоскопічного методів визначення молекулярної маси нелеткої речовини?
5. Які розчини називаються ідеальними? Який вигляд мають діаграми тиск – склад і температура кипіння – склад для ідеальних розчинів?
6. Як формулюється й записується закон Рауля? Які розчини підпорядковуються закону Рауля?
7. Визначити, користуючись довідковими даними, на яку величину зміниться тиск насиченої пари над 1 кг води при температурі $T = 298$ К, якщо в ній розчинити $17,1 \cdot 10^{-3}$ кг $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Поданий ступінь дисоціації солі взяти рівним 0,5.
8. Що називається теплотою випару рідини? Від яких факторів вона залежить і як її можна експериментально визначити?
9. Чи розрізняється і як тиск насиченої пари над двома розчинами однакової концентрації в леткому розчиннику, якщо в одному розчині розчинена речовина летка, в іншому – нелетка?

10. Як змінюється величина зниження тиску насиченої пари (ΔP_1) розведеного розчину нелеткої речовини в леткому розчиннику при підвищенні температури?

11. Як впливає зміна молекулярного стану розчиненої речовини на тиск насиченої пари над розведеним розчином нелеткої речовини в леткому розчиннику?

12. Визначити молекулярну масу камфори, якщо температура замерзання чистого бензолу вища за температуру замерзання розчину, що містить $2,242 \cdot 10^{-4}$ кг камфори й $30,55 \cdot 10^{-3}$ кг бензолу, на $0,246^\circ$, а теплота плавлення бензолу при температурі замерзання дорівнює $9,8$ кДж/моль.

13. Яка із систем (леткий розчинник, розведений розчин нелеткої речовини й розведений розчин леткої речовини з тією самою концентрацією) буде мати найбільшу температуру кипіння й чому?

14. Кріоскопічні сталі води, бензолу й камфори відповідно рівні $1,86$; $5,16$; $40,00$. Який із цих розчинників найкращий для найбільш точного визначення молекулярної маси нелеткої речовини кріоскопічним методом і чому?

15. Визначити підвищення температури кипіння водного розчину, що містить $0,005$ моль розчиненої нелеткої речовини в $0,2$ кг води, якщо питома теплота випару води при нормальній температурі кипіння дорівнює 2255 кДж/кг.

16. Як залежить тиск насиченої пари розчиненої леткої речовини від температури?

17. Як впливає дисоціація розчиненої речовини на тиск насиченої пари над розведеним розчином нелеткої речовини в леткому розчиннику?

18. Визначити осмотичний тиск $0,05\text{M}$ розчину Na_2SO_4 при $T = 300$ К, якщо поданий ступінь дисоціації сульфату натрію $\alpha = 0,8$.

19. Визначити молярну теплоту випару бензолу, якщо розчин, що містить $0,5$ г нелеткої розчиненої речовини (з молекулярною масою

182) в 42 г бензолу, кипить при $t_2 = 80,27$ °С. Температура кипіння чистого бензолу $t_1 = 80,1$ °С.

20. Який термодинамічний сенс коефіцієнта активності компонента в розчині?

21. Які відомі методи визначення чистоти органічних речовин?

22. Що називається активністю компонента розчину? Чи залежить вона від прийнятого способу вираження концентрації?

23. Які висновки має рівняння Рауля? Для чого вони застосовуються?

24. Які способи вираження концентрації розчину відомі? Як вони пов'язані один з одним?

25. Визначити температуру замерзання водного розчину, якщо тиск пари його становить 99 % від тиску пари чистої води при тій самій температурі. Теплота плавлення льоду $6\,029$ Дж/моль.

26. Яка пара називається насиченою? Як її тиск пов'язаний з температурою? Навести графіки: тиск пари – температура і тиск пари – зворотна температура.

27. Визначити молекулярну масу камфори, якщо температура замерзання чистого бензолу $T_1 = 278,500$ К, а температура замерзання розчину, що містить $2,242 \cdot 10^{-4}$ кг камфори в $3,055 \cdot 10^{-2}$ кг бензолу, $T_2 = 278,254$ К. Молярне зниження температури кристалізації бензолу $5,16$ °С.

28. Як пояснити, що розчини однакової концентрації тієї самої нелеткої речовини в різних розчинниках мають різні зниження температури замерзання?

29. Як можна експериментально визначити й теоретично розрахувати ебуліоскопічну й криоскопічну сталі? Від чого вони залежать?

30. Які відомі методи визначення молекулярних мас неелектролітів і ступеня дисоціації електролітів засновані на вивченні властивостей розведених розчинів?

31. Чому при вимірюванні температури замерзання необхідне постійне інтенсивне перемішування розчину?

32. Що називається температурою початку кристалізації? Як вона визначається?

33. Розчин, що містить 0,001 моль хлориду цинку в 1 кг води, замерзає при $T_1 = 273,155$ К, а розчин 0,0819 моль в 1 кг води – при $T_2 = 272,775$ К. Обчислити коефіцієнт i . Кріоскопічна константа для води $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$.

34. Що називається температурою замерзання? Як вона визначається?

35. Що називається ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа? Від чого він залежить?

36. Що таке осмотичний тиск, як його можна виміряти та яким закономірностям він підпорядковується в розведених розчинах неелектролітів і електролітів?

37. У чому особливість настроювання термометра Бекмана для кріоскопічних і ебуліоскопічних вимірювань?

38. Який фізичний сенс і розмірність кріоскопічної та ебуліоскопічної константи?

39. Що називається температурою кипіння рідини? Як вона визначається?

40. Чому для розведених розчинів замерзання їх відбувається не при постійній температурі?

41. Які обмеження варто враховувати при кріоскопічних і ебуліоскопічних вимірюваннях молекулярної маси розчинених речовин?

42. Визначити ебуліоскопічну константу бензолу, якщо температура кипіння бензолу $T = 353,36$ К, а його молярна теплота випару при температурі кипіння $30\,795$ Дж/моль.

43. Як варто проводити вимірювання температури процесу за допомогою термометра Бекмана?

44. В якому напрямку й на скільки зміниться тиск пари при зниженні температури кипіння на 5° , якщо при $1,01325 \cdot 10^5$ Па, $T = 373$ К і молярна теплота випару води дорівнює 40660 Дж/моль (мольний об'єм рідкої води $0,01878$ дм³/моль, мольний об'єм пари $30,115$ дм³/моль)?

45. Як залежить тиск насиченої пари розчиненої леткої речовини від температури?

46. Визначити молекулярну масу саліцилової кислоти, $4,0 \cdot 10^{-4}$ кг якої розчинені в етиловому спирті й $0,0106$ кг розчину кипить при температурі на $0,337^\circ\text{C}$ вище температури кипіння чистого спирту. Молекулярне підвищення температури кипіння етилового спирту $1,19^\circ\text{C}$.

47. Чому в рівнянні $\Delta T_{\text{зам}} = E_{\text{зам}} \cdot m$ використовується моляльна концентрація розчину?

48. Яка розбіжність між результатами серії вимірів температури термометром Бекмана припустима?

49. Що характеризує осмотичний коефіцієнт? Як він визначається?

50. Визначити температуру кипіння розчину й тиск пари при $T = 373$ К, якщо в 1 кг води розчинено $0,0684$ кг цукру ($M = 342$), а теплота випару води при температурі кипіння дорівнює $2256,7 \cdot 10^3$ Дж/кг.

51. Чому при замерзанні морської води випадають кристали льоду, при плавленні яких можна одержати прісну воду?

52. Як можна визначити, в якому молекулярному стані (асоційованому, нормальному, дисоційованому) перебуває речовина в розчині?

53. Визначити підвищення температури кипіння водного розчину, що містить $0,005$ моль розчиненої нелеткої речовини в $0,200$ кг води, якщо питома теплота випару води при нормальній температурі кипіння дорівнює 2255 кДж/кг.

54. Визначити температуру кипіння й осмотичний тиск розчину тростинного цукру в 1 кг води при $T = 373$ К, якщо густина розчину $d = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, а тиск пари розчину становить $98,88$ % від тиску пари чистої води при тій самій температурі.

55. В яких межах перебуває концентрація досліджуваного розчину й чому?

56. Чому варто уникати сильного переохолодження кріоскопа і як це зробити?

57. Який спосіб настроювання термометра Бекмана, придатний для роботи з будь-яким розчинником, найкращий і чому?

58. Визначити молекулярну масу хіноліну, якщо температура замерзання чистого бензолу $T_1 = 278,440$ К, а температура замерзання розчину, що містить $2,802 \cdot 10^{-3}$ кг хіноліну в $0,10$ кг бензолу, дорівнює $277,340$ К. Кріоскопічна стала бензолу дорівнює $5,12$ °С.

59. Визначити молекулярну масу розчиненої нелеткої речовини, $0,01$ кг якої перебуває в $0,1$ кг ефіру ($M = 74$), якщо при температурі $T = 293$ К тиск пари цього розчину $P = 426$ мм рт. ст., а тиск пари чистого ефіру $P_0 = 442$ мм рт. ст.

60. Визначити температуру кипіння розчину нафталіну в бензолі, якщо температура замерзання чистого бензолу $T_1 = 278,440$ К, а температура замерзання розчину дорівнює $373,32$ К, а температура кипіння чистого бензолу $T_2 = 353,25$ К. Кріоскопічна стала бензолу дорівнює $5,12$ °С, а ебуліоскопічна стала бензолу дорівнює $2,6$ °С.



Контрольні запитання до лабораторної роботи «Побудова діаграм плавкості двокомпонентних систем з евтектикою»

1. Що називається точкою евтектики? Як вона визначається за допомогою трикутника Таммана?

2. Що називається фазою, компонентом, складовими системи й термодинамічним ступенем свободи? Навести приклади.

3. Скільки складових частин, компонентів і термодинамічних ступенів свободи має система $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$?

4. Яка структура характерна для сплавів, склади яких перебувають ліворуч і праворуч від евтектичної точки?

5. Навести й пояснити криву охолодження для індивідуальної речовини. Як визначити шлях кристалізації для сумішей різного складу за діаграмою плавкості?

6. Що називається прихованою теплотою кристалізації? Як вона проявляється на кривій охолодження? Як її визначити?

7. У чому суть методу термічного аналізу? Чи можна передбачати характер кривих охолодження?

8. Як за кривими охолодження побудувати діаграму плавкості?

9. Яка залежність між температурою плавлення й тиском найбільш типова для більшості речовин? Чому у води і деяких інших речовин ця залежність має інший характер?

10. Навести фазову діаграму двох речовин із простою евтектикою; побудувати криві охолодження сплавів різних складів, пояснити процеси, що протікають на окремих ділянках кривих охолодження.

11. Як називається евтектика у випадку водних розчинів?

12. Як за діаграмою плавкості зробити висновок, чи ізоморфно або неізоморфно кристалізуються компоненти А і В?

13. Навести фазову діаграму двох речовин, якщо речовини утворюють між собою стійку хімічну сполуку; побудувати криві охолодження сплавів різних складів, пояснити процеси, що протікають на окремих ділянках кривих охолодження.

14. Скільки складових частин і компонентів має система, що складається з NaCl(тв) , $\text{K}_2\text{SO}_4\text{(тв)}$, KCl(тв) , $\text{H}_2\text{O(р)}$?

15. Навести фазову діаграму двох речовин, якщо хімічна сполука розкладається, не досягнувши температури плавлення; побудувати криві охолодження сплавів різних складів, пояснити процеси, що протікають на окремих ділянках кривих охолодження.

16. Що називається твердим розчином? Які види твердих розчинів існують? Як їх визначають?

17. Скільки складових частин, компонентів і термодинамічних степенів свободи має система $\text{H}_2\text{(г)}$, $\text{O}_2\text{(г)}$ при $t = 2000\text{ }^\circ\text{C}$?

18. Навести фазову діаграму двох речовин, якщо речовини необмежено розчиняються як у твердому, так і в рідкому стані; побудувати криві охолодження сплавів різних складів, пояснити процеси, що протікають на окремих ділянках кривих охолодження.

19. Навести фазову діаграму двох речовин, якщо речовини обмежено розчиняються у твердому стані; побудувати криві охолодження сплавів різних складів, пояснити процеси, що протікають на окремих ділянках кривих охолодження.

20. Що називається лініями ліквідусу й солідуса діаграми плавкості системи із простою евтектикою? Навести приклад.

21. Як відбувається процес евтектичної кристалізації? Навести криву охолодження сплаву.

22. Як визначити кількість компонентів системи (за Гіббсом)?

23. Як впливає зовнішній тиск на положення евтектичної точки?

24. Які сполуки називаються дальтонідами, який їх склад?

25. У чому розходження понять: «евтектична точка», «евтектична температура» і «евтектика»?

26. Навести фазову діаграму двох речовин, якщо речовини обмежено розчиняються в рідкому стані; побудувати криві охолодження сплавів різних складів, пояснити процеси, що протікають на окремих ділянках кривих охолодження.

27. Скільки складових частин, компонентів і термодинамічних степенів свободи має система $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$ при надлишку $\text{HCl}(\text{г})$?

28. Що називається правилом важеля? Як воно застосовується для визначення кількості речовин, що перебувають у рідкому й твердому станах? Навести приклад.

29. Які сплави мають постійну температуру плавлення?

30. Що можна визначити за довжиною горизонтальної площадки на кривій охолодження?

31. Що називається температурою кристалізації евтектики? Як вона визначається?

32. Який процес називається перитектичним, як він відбувається?

33. Як визначити температури початку й кінця кристалізації, плавлення?

34. Навести диференціальну й інтегральну форми рівняння Шредера. Указати його застосування для визначення температури евтектики.

35. Навести й пояснити вигляд кривих охолодження з рівняння швидкості зниження температури при охолодженні.

36. Які речовини можуть утворювати при охолодженні безперервний ряд твердих розчинів?

37. В яких випадках за допомогою рівняння Шредера можна визначити евтектичну точку, якщо відома температура й теплота плавлення компонентів A і B , що утворюють сплав?

38. Як за допомогою рівняння Шредера можна розрахувати теплоту плавлення компонентів A і B , якщо дана діаграма плавкості?

39. Скільки фаз і степенів свободи на площині, на лініях і в потрійних точках на діаграмі стану води? При яких умовах система має мінімум степенів свободи й чому він дорівнює?

40. Скільки фаз і степенів свободи на площині, на лініях і в потрійних точках на діаграмі стану сірки? При яких умовах система має мінімум степенів свободи й чому він дорівнює?

41. Сірка може існувати у вигляді 4-х фаз – ромбічної й моноклінної модифікації, рідкої й пароподібної. Скільки фаз і степенів свободи одночасно містить рівноважна суміш?

42. Що називається інтегральною й диференціальною теплотою розчинення і як вона визначається?

43. Як визначити за діаграмою стану значення окремих площин, ліній, точок?

44. Які експериментальні дані необхідні для побудови діаграм плавкості?

45. Для системи $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{Ca}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$ указати кількість складових частин і компонентів, максимальну кількість термодинамічних степенів свободи.

46. Як визначити за діаграмою стану число компонентів, степенів свободи, фаз, їх склад і масове співвідношення?

47. Чому дорівнює кількістьчисло термодинамічних степенів свободи однокомпонентної системи, що містить рідку й тверду фази в стані рівноваги?

48. Як визначити, при яких температурах система гомогенна?

49. Чому у твердому розчині кристали не однорідні за хімічним складом?

50. Для системи $\text{Fe(тв)} \rightarrow 2\text{Fe(тв)} + \text{S}_2(\text{г})$ указати максимальну кількість термодинамічних степенів свободи.

51. Що таке конгруентна точка плавлення? Навести приклад.

52. Що називається перитектичною горизонталлю? Якій температурі вона відповідає?

53. Як визначити за діаграмою стану початок і кінець плавлення будь-якого сплаву?

54. Що називається сингулярною точкою? Які властивості мають хімічні сполуки, що мають таку точку?

55. Що називається поліморфізмом, енантіотропією і монотропією? Які системи мають такі властивості?

56. Чому дорівнює кількість компонентів для водних сольових розчинів систем $(\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O})$, $(\text{KNO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{KCl})$, $(\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{KCl})$?

57. Якими факторами визначається величина горизонтальної ділянки кривої охолодження?

58. Що називається безваріантним і одноваріантним перетворенням? Навести приклади кривих охолодження.

59. Як зробити за діаграмою плавкості висновок про стійкість хімічної сполуки, утвореної компонентами A і B , указати її склад і верхню температурну межу існування у твердому стані?

60. Який з компонентів (A або B) відіграє провідну роль у процесі евтектичної кристалізації?



**Контрольні запитання до лабораторної роботи
«Вивчення взаємної розчинності
двохкомпонентних систем з обмеженою
розчинністю»**

1. Що називається розчинністю речовини? Як вона виражається?
2. Як проводять вимірювання температури системи при вивченні діаграми взаємної розчинності?
3. Як зміняться склади (і маси) рівноважних фаз, якщо при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ у системі «вода – нікотин» (див. рис. 9.3), що містить 30 мас. % *A*, збільшити концентрацію води до 50 мас. % *A*?
4. На діаграмі (рис. 9.4) в інтервалі температур 440 – 270 К указати процес охолодження складу *V*.
5. Які фактори впливають на взаємну розчинність рідин?
6. Як визначити відносний вплив температури на розчинність фенолу у воді й води у фенолі (див. рис. 9.1)?
7. Система «вода – нікотин» (див. рис. 9.3) масою 100 г (55 мас. % *B*) нагріта до $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Яку мінімальну кількість нікотину варто додати до цієї системи, щоб вона стала гомогенною без зміни температури?
8. Система (див. рис. 9.4) загальною масою 10 кг містить 60 мас. % *A*. Які фази, якого складу перебувають у рівновазі при $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$? Які їхні кількості в кілограмах?
9. Як варто варіювати концентрації компонентів розчину двох обмежено розчинних рідин (див. рис. 9.1), щоб вийшла симетрична крива розчинності?
10. Визначити маси фенолу і води у розчинах фенолу у воді й води у фенолі (див. рис. 9.1), якщо 1 кг системи з масовою часткою фенолу $N = 0,6$ охолодити до температури $T = 320\text{ K}$.
11. Чому не збігаються склади фаз при ВКТР ($t = 208\text{ }^{\circ}\text{C}$, 32 мас. % *B*) і НКТР ($t = 60,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 29 мас. % *B*) у системі (див. рис. 9.3)?
12. Навести й пояснити приклад фазових діаграм температура – склад, тиск – склад, склад пари – склад рідини для нероздільнокиплячої системи, що підпорядковується закону Рауля.

13. Що називається критичною температурою розчинення? Як визначити її експериментально?

14. Як впливають на взаємну розчинність рідин при постійній температурі й тиску природа й концентрація сторонніх домішок?

15. При $T = 310 \text{ K}$ перебуває суміш 60 г води (A) і 40 г триетиламіну (B). За допомогою діаграми розчинності (див. рис. 9.4) визначити склад суміші.

16. Навести й пояснити приклад фазових діаграм температура – склад, тиск – склад, склад пари – склад рідини для системи, що утворює азеотропну суміш із мінімумом температури кипіння.

17. Що називається температурою помутніння й температурою посвітління розчину? Як вони визначаються експериментально?

18. Температура суміші з 30 г фенолу й 70 г води дорівнює $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 9.1). Які кількості й склад фаз такої системи?

19. Які експериментальні методи існують для побудови діаграм стану?

20. Навести й пояснити приклад фазових діаграм температура – склад, тиск – склад, склад пари – склад рідини для системи, що утворює азеотропну суміш із максимумом температури кипіння.

21. У чому полягає правило Алексеева і як визначити параметри лінії Алексеева?

22. Скільки грамів фенолу й води потрібно додати до системи (див. рис. 9.1), що містить 80 мас.% B ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), щоб викликати утворення нової фази? Указати її склад.

23. Як переконатися в тому, що стан рівноваги при визначенні розчинності досягнуто? Як виключити можливість устанавлення метастабільної рівноваги?

24. Навести й пояснити приклад фазових діаграм температура – склад, тиск – склад, склад пари – склад рідини для системи із взаємно нерозчинними рідкими фазами.

25. Які зміни будуть спостерігатися, якщо, нагріваючи суміш, що складається із двох рідких фаз, до досягнення гомогенності час від часу давати рідині відстоюватися?

26. Розчин містить 15 мас. % *B* при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 9.1). Як треба змінити температуру системи, щоб викликати її розшарування?

27. Використовуючи діаграму взаємної розчинності (див. рис. 9.1), визначити кількість і склад фаз, що перебувають у рівновазі при охолодженні 1 кг розчину (1) до $T = 350\text{ K}$.

28. Навести й пояснити приклад фазових діаграм температура – склад, тиск – склад, склад пари – склад рідини для системи із частково взаємно нерозчинними рідкими фазами.

29. Що називається фігуративною точкою на діаграмі стану? Що вона визначає?

30. У якому фазовому стані будуть перебувати при $t = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ системи (див. рис. 9.1), що містять 10, 23,5, 40, 85, 90 мас.% *B*? Указати кількість фаз і степенів свободи для цих систем.

31. На діаграмі (див. рис. 9.1) указати й пояснити кількість фаз і степенів свободи в точках 1 – 7. Чи підпорядковується закону Рауля ця система? Що це означає? Відповідь пояснити.

32. Який компонент і в якій кількості необхідно додати до 200 г системи (див. рис. 9.2), що містить 20 мас.% *B*, щоб температура розшарування стала дорівнювати $166,8\text{ }^{\circ}\text{C}$?

33. Що називається ізобарною й ізотермічною діаграмами стану бінарної суміші? Як їх будують?

34. Як розрахувати відношення ваги водного шару до ваги фенольного шару, якщо при $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ суміш фенолу й води (див. рис. 9.1), що містить 60 мас.% *A*, розділяється на два шари, причому фенольний шар містить 70 мас.% *B*, а водний шар – 92 мас.% *A*?

35. На діаграмі (див. рис. 9.1) в інтервалі температур $345 - 265\text{ K}$ указати процес охолодження складу *I*.

36. Який компонент і в якій кількості необхідно додати до 200 г системи (див. рис. 9.2), що містить 75 мас. % B , щоб температура розшарування стала дорівнювати $166,8\text{ }^{\circ}\text{C}$?

37. Що відбудеться, якщо при постійній температурі до однієї з обмежено розчинних рідин невеликими порціями додавати іншу?

38. Температура суміші 30 г фенолу й 70 г води $T = 310\text{ K}$. Які склади й кількості рівноважних фаз (див. рис. 9.1)?

39. На діаграмі (див. рис. 9.1) в інтервалі температур $345 - 265\text{ K}$ указати процес охолодження складу II.

40. Який склад системи, отриманої змішанням 186 г компонента A і 258 г компонента B при $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 9.2)?

41. Які рідкі шари називаються сполученими? Яку властивість має конода?

42. Як варто змінити температуру розчину (див. рис. 9.1), що містить 55 мас.% B , щоб домогтися виділення нової фази?

43. На діаграмі (див. рис. 9.1) в інтервалі температур $445 - 255\text{ K}$ указати процес охолодження складу III.

44. До якої температури T необхідно нагріти суміш (див. рис. 9.2), що містить 0,8 моль B і 0,2 моль A , щоб вона стала гомогенною? Який її склад і маса?

45. Як визначити відносні кількості сполучених розчинів? У чому полягає правило важеля?

46. Визначити склад і співвідношення між фазами при охолодженні 20 г розчину, що містить 50 мас.% B від $t_1 = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $t_2 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ і до $t_3 = -4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 9.1).

47. На діаграмі (див. рис. 9.2) указати й пояснити кількість фаз і степенів свободи в точках 1 – 7. Чи підпорядковується закону Рауля ця система? Що це означає? Відповідь пояснити.

48. Який компонент і в якій кількості необхідно додати до 100 г системи (див. рис. 9.1), що містить 20 мас. % B , щоб температура розшарування стала $67,5\text{ }^{\circ}\text{C}$?

49. Які властивості має верхня критична точка розчинення (ВКТР), або точка Алексєєва (див. рис. 9.1)?

50. Що буде відбуватися з гомогенним розчином (див. рис. 9.1), що містить 5 мас.% B при $t = 25$ °С, якщо до нього поступово додати 20 г фенолу?

51. На діаграмі (див. рис. 9.3) указати й пояснити кількість фаз і степенів свободи в точках 1 – 5. Чи підпорядковується закону Рауля ця система? Що це означає? Відповідь пояснити.

52. Чим можна пояснити відсутність ВКТР у системі «вода – триетиламін» (див. рис. 9.1)?

53. Визначити при температурі $T = 315$ К мольний склад системи, отриманої при змішанні 150 г аніліну й 50 г води (див. рис. 9.2).

54. Як змінюється розчинність води й нікотину системи «вода – нікотин», що містить 45 мас.% B (див. рис. 9.3) при підвищенні температури від $t_1 = 60$ °С до $t_2 = 210$ °С?

55. На діаграмі (див. рис. 9.3) в інтервалі температур 485 – 325 К указати процес охолодження складу IV.

56. Як експериментально визначають взаємну розчинність двох рідин?

57. Як проводять зміну складу системи при вивченні діаграми взаємної розчинності?

58. Як змінюється фазовий і масовий склад системи (див. рис. 9.4), що містить 30 мас.% A , якщо її нагрівають від $T_1 = 250$ К до $T_2 = 350$ К?

59. На діаграмі (див. рис. 9.4) указати й пояснити кількість фаз і степенів свободи в точках 1 – 6. Чи підпорядковується закону Рауля ця система? Що це означає? Відповідь пояснити.

60. Який компонент і в якій кількості необхідно додати до 100 г системи (див. рис. 9.1), що містить 65 мас. % B , щоб температура розшарування стала дорівнювати 67,5 °С?

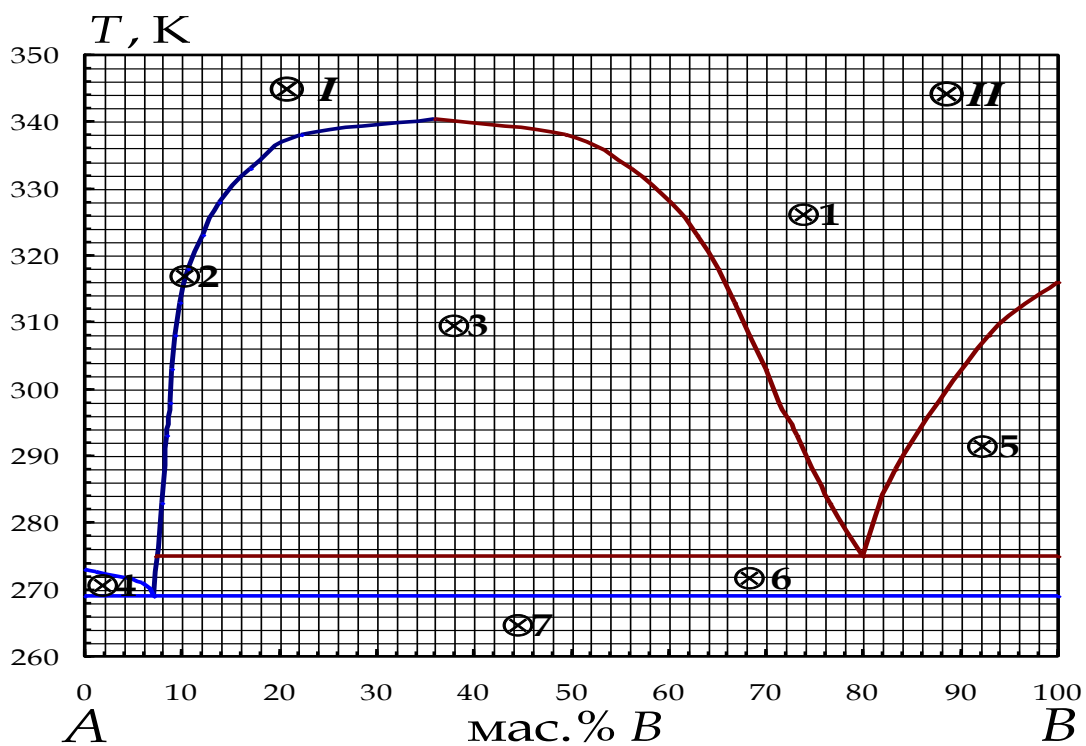


Рис. 9.1. Діаграма стану системи «вода (A) – фенол (B)»

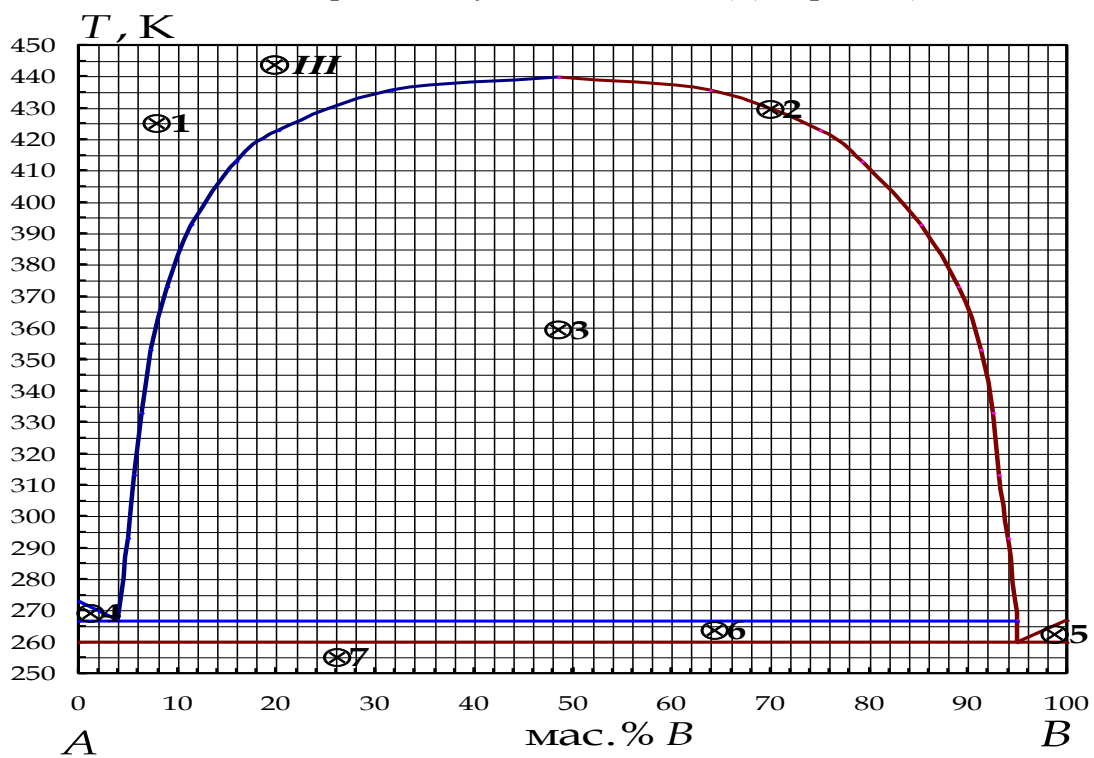


Рис. 9.2. Діаграма стану системи «вода (A) – анілін (B)»

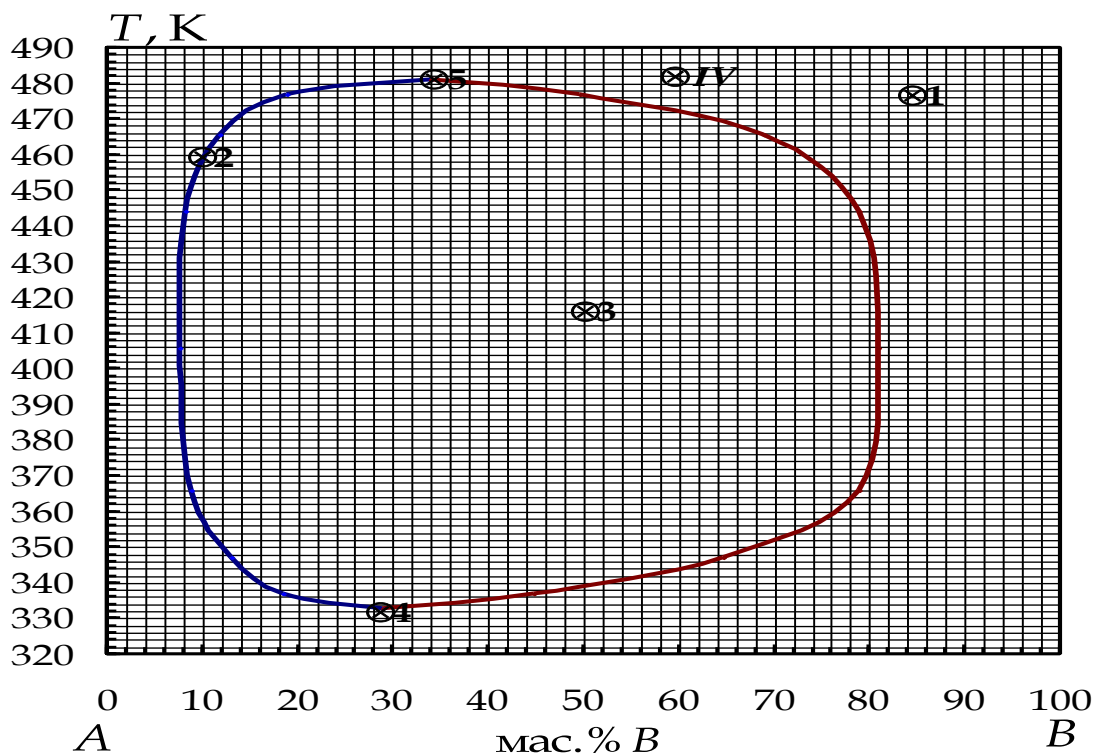


Рис. 9.3. Діаграма стану системи «вода (A) – нікотин (B)»

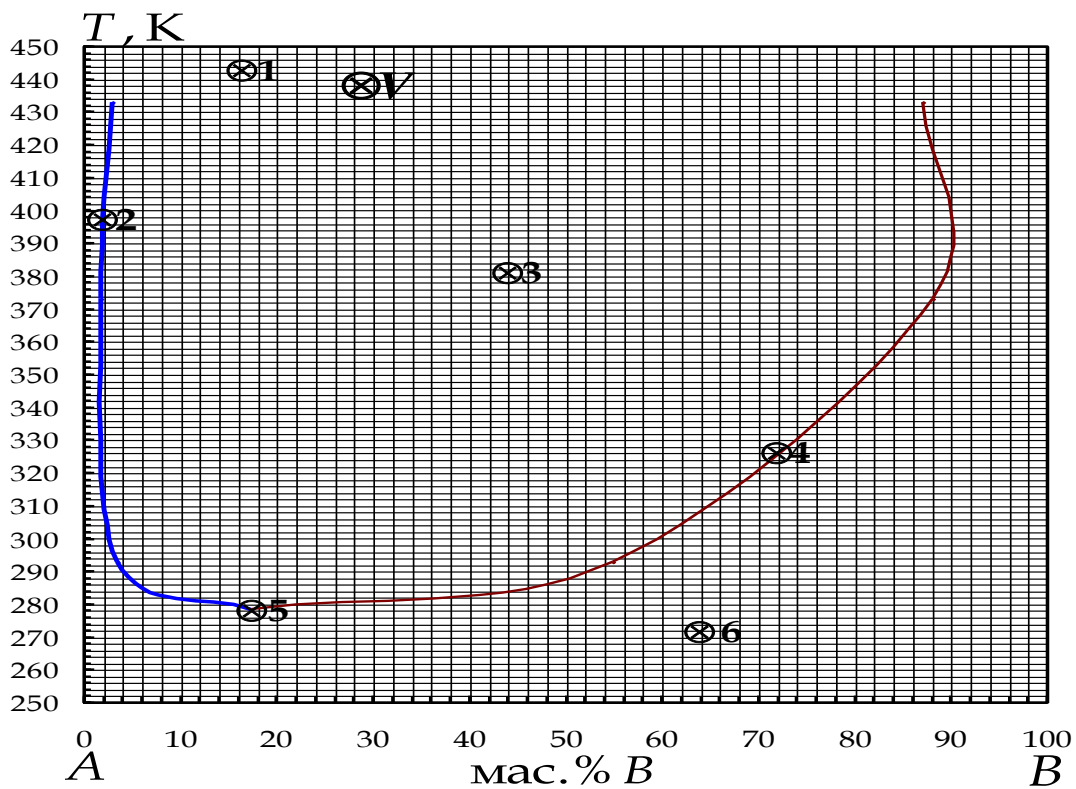


Рис. 9.4. Діаграма стану системи «вода (A) – триетиламін (B)»



Контрольні запитання до лабораторної роботи 22 Дослідження розподілу розчиненої речовини між двома розчинниками, що не змішуються»

1. Який вираз має закон Нернста – Шилова для ідеальних систем?
2. Який фізичний сенс має коефіцієнт розподілу, від чого він залежить?
3. Як впливають на закон розподілу в системі «рідина – рідина» абсолютні й відносні кількості кожного з розчинників із розчиненої речовини?
4. У чому причини відхилень від закону Нернста – Шилова?
5. Який вираз має закон Нернста – Шилова для реальних систем?
6. Які особливості закону розподілу, якщо розподіляється речовина, що реагує з одним із розчинників?
7. Як можна визначити, в якому з розчинників змінюється молекулярний склад розподіленої речовини (відбувається асоціація або дисоціація)?
8. Як виконується закон розподілу для систем «рідина – газ», «рідина – тверде тіло», «тверде тіло – газ»?
9. Для чого на практиці застосовується закон розподілу?
10. Навіщо при титруванні кислоти в органічному шарі додають воду? Чи має значення кількість доданої води?
11. В якому інтервалі значень перебуває n для реальних систем? Чи можна змінювати при необхідності значення n ?
12. Як варто екстрагувати слабку кислоту -з водного розчину?
13. Навіщо при екстрагуванні компонентів з водних розчинів органічними розчинниками до системи додають різні солі?
14. Чи має значення для точності визначення коефіцієнта розподілу об'єм відібраних проб?

15. Якими критеріями варто керуватися при підборі органічного розчинника для екстракції речовини з водного шару?
16. Яка особливість закону розподілу, якщо у двох розчинниках, що не змішуються, розподілені кілька невзаємодіючих речовин?
17. Які фактори впливають на величину коефіцієнта розподілу?
18. Що відбудеться з коефіцієнтом розподілу між рідкою й газовою фазами, якщо в систему ввести ще один газ?
19. В одному з методів одержання абсолютного етилового спирту до нього при перемішуванні доливають бензол. Чи можна вважати цей процес екстракцією води зі спирту?
20. Від чого залежить точність експериментального визначення коефіцієнта розподілу? Чи можна її підвищити?
21. Як варто проводити екстракцію речовини з водного розчину певним об'ємом органічного розчинника, щоб збільшити ступінь витягання цієї речовини? Що на практиці вважається повним витяганням?
22. Які особливості закону розподілу для електролітів?
23. Якщо до системи із двох не рідин, що змішуються, додавати речовину, в результаті чого в одному із шарів розчин стане насиченим, то яка концентрація розчиненої речовини в другому шарі?
24. У чому особливості побудови діаграми взаємної розчинності у трикомпонентній системі?
25. У чому особливість закону Нернста – Шилова для розподілу речовини між твердою й рідкою фазами?
26. Які принципи й найбільш вигідні умови процесу екстракції?
27. Як варто проводити одноступеневе екстрагування речовини з водного розчину у випадку його дисоціації?
28. Якщо для системи коефіцієнти розподілу визначені при двох температурах, яку інформацію можна витягти із цих результатів?
29. Яка залежність між числовими значеннями коефіцієнта розподілу, якщо розподіл відбувається за загальним законом Нернста – Шилова, $(C_1 / C_2^n) = K$ й концентрація виражена один раз у грамах на дециметр³, а іншим разом – у молях на дециметр³?

30. Як визначити графічно значення K , якщо розподіляється речовина, що має в обох розчинниках однакову молекулярну масу?

31. Як визначити швидкість екстракції (кількість речовини, що переходить за одиницю часу з однієї фази в іншу)? Яка стадія процесу екстракції є лімітуючою?

32. Яка роль диспергування обох рідких фаз у процесі екстракції?

33. Чим визначається ефективність процесу розподілу?

34. Що називається вилуговуванням і з якою метою воно проводиться?

35. Концентрація янтарної кислоти у водному шарі дорівнює $2,2 \text{ г/дм}^3$, а в ефірному – $1,21 \text{ г/дм}^3$. Чому дорівнює коефіцієнт розподілу янтарної кислоти між водою й ефіром?

36. При $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ розчин йоду у воді містить $0,0516 \text{ г/дм}^3$ речовини і перебуває в рівновазі з розчином йоду в чотирихлористому вуглеці, що містить $4,41 \text{ г/дм}^3$ йоду. Визначити коефіцієнт розподілу йоду між водою й чотирихлористим вуглецем при цій температурі.

37. Коефіцієнт розподілу йоду між чотирихлористим вуглецем і водою дорівнює $85,5$. Який об'єм чотирихлористого вуглецю необхідний, щоб при однократній екстракції зі 100 см^3 розчину витягти 50% йоду, що міститься у воді?

38. Пікринова кислота має константу дисоціації у воді $K_d = 0,164$. Знайти коефіцієнт розподілу пікринової кислоти між бензолом і водою, якщо концентрація кислоти у водному розчині дорівнює $0,02 \text{ г-екв/дм}^3$, а в бензольному шарі – $0,07 \text{ г-екв/дм}^3$.

39. Коефіцієнт розподілу етилового спирту між чотирихлористим вуглецем і водою дорівнює $0,0244$. Які концентрації етилового спирту будуть мати розчини його у воді й чотирихлористому вуглеці, якщо $0,2$ моль спирту змішати з 200 см^3 води й 100 см^3 чотирихлористого вуглецю?

40. Коефіцієнт розподілу йоду між водою й сірковуглецем дорівнює $0,0017$. Водний розчин йоду, що містить 1 г йоду в 1 дм^3 , збовту-

ють із сірковуглецем. До якої величини зменшиться кількість йоду у водному розчині, якщо до 1 дм³ йоду додати 50 см³ сірковуглецю?

41. Коефіцієнт розподілу броміду ртуті між водою й бензолом дорівнює 0,90. Визначити, наскільки змінилася концентрація броміду ртуті у воді при досягненні рівноваги, якщо 0,012 м³ водного розчину броміду ртуті концентрації 0,015 кмоль/м³ змішали з 0,02 м³ бензолу.

42. Коефіцієнт розподілу масляної кислоти між водою та аміловим спиртом дорівнює 0,09. Вихідна концентрація кислоти у водному розчині дорівнює 0,05 кмоль/м³. З яким об'ємом амілового спирту необхідно змішати 1 м³ вихідного водного розчину, щоб її залишкова концентрація склала 0,012 кмоль/м³?

43. Екстракцію йодиду ртуті з водного розчину проводять рівними порціями бензолу. Для цього змішують 1 м³ водного розчину Hg з 10⁻² м³ бензолу й після досягнення рівноваги рідини розділяють. Потім водний розчин Hg змішують знову з 10⁻² м³ бензолу й т.д. Скільки необхідно провести таких операцій, щоб вміст йодиду ртуті у водному розчині знизити з 10⁻³ [кмоль/м³] до 10⁻⁵ [кмоль/м³], якщо коефіцієнт розподілу дорівнює 0,026?

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

$$K_p^{I_2} = \frac{C(\text{CCl}_4)}{C(\text{H}_2\text{O})} = 86 \quad \text{і} \quad K_p^{\text{ICN}} = \frac{C(\text{H}_2\text{O})}{C(\text{CCl}_4)} = 0,18,$$

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

45. Коефіцієнт розподілу йоду в системі «гліцерин – хлороформ» $K_p = \frac{C_r}{C_x}$ при $T_1 = 313$ К дорівнює 0,349, а при $T_2 = 323$ К – 0,330. Визначити стандартні зміни енергії Гіббса, ентальпії та ентропії при переході йоду з хлороформу у гліцерин.

46. Знайти коефіцієнти рівняння, що описують розподіл лауринової кислоти при $T = 273\text{K}$ у системі «ізооктан – ацетонітрил». Концентрація лауринової кислоти в ацетонітрилі – C_1 , а в ізооктані – C_2 .

C_1 , кмоль/м ³	0,0093	0,0126	0,0166	0,0193	0,0228
C_2 , кмоль/м ³	0,0154	0,0263	0,0455	0,0589	0,0864

47. Коефіцієнт розподілу йоду між гліцерином і діетиловим ефіром дорівнює 0,20. Вихідна концентрація йоду в гліцерині дорівнює 0,016 кмоль/м³. Скільки разів необхідно проводити екстракцію йоду ефіром при рівному співвідношенні об'ємів вихідної рідини й екстрагенту, щоб кінцева концентрація йоду в гліцерині була б не більше 0,0002 кмоль/м³?

48. Коефіцієнт розподілу лимонної кислоти між водою й ефіром дорівнює 155. Скільки води варто додати до 25 см³ розчину кислоти в ефірі, щоб витягти з нього 25 % кислоти?

49. Коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між водою й ефіром дорівнює 1,87. Скільки ефіру потрібно додати до 100 см³ водного розчину, щоб витягти з нього 50 % кислоти?

50. Що називається рідинною екстракцією? На яких принципах вона заснована?

51. Що називається екстрагентом, екстрактом і рафінатом? Як проводиться одноступенева екстракція?

52. Що впливає на рівновагу при екстракції в системі «рідина – рідина»?

53. Як найбільш ефективно проводити одноступеневу екстракцію в системі «тверде тіло – рідина»? Відповідь обґрунтувати.

54. Як визначається кількість отриманого екстракту й рафінату при рідинній екстракції?

55. Що називається ізотермою екстракції? Як її визначити експериментально?

56. Як виглядають типові ізотерми екстракції неелектролітів та електролітів?

57. Як найбільш ефективно проводити одноступеневу екстракцію в системі «рідина – рідина»?

58. В чому відмінність багатоступеневої екстракції при перехресній течії від багатоступеневої протитечійної екстракції в системі «рідина – рідина»?

59. Які існують методи інтенсифікації процесу екстракції?

60. Що називають коефіцієнтом розподілу? Які фактори впливають на екстракційний поділ?



Контрольні запитання до лабораторної роботи «Дослідження легких бінарних сумішей»

1. Що називається насиченою парою рідини? Як визначити її тиск статичним і динамічним методом?

2. Під тиском $P = 26,6 \cdot 10^3$ Па циклогексан і етилацетат киплять при однаковій температурі. Чому при нормальному тиску температура кипіння циклогексану вище температури кипіння етилацетату на $3,6$ °С?

3. Що називається фазами, складовими, компонентами системи?

4. Яка загальна термодинамічна умова фазової рівноваги?

5. Що називається критичною точкою кипіння для води?

6. До якого значення потрібно знизити тиск, щоб температура кипіння діетиланіліну знизилася до $T_2 = 463$ К, якщо в нормальних умовах він кипить при $T_1 = 489$ К, а середня теплота його випару $48,5$ кДж/моль?

7. Як визначити температуру кипіння рідини й теплоту випару графічним методом?

8. Якими точками починається й закінчується крива залежності тиску насиченої пари рідини від температури?

9. Що називається числом термодинамічних степенів свободи системи?

10. Подати графік температурної залежності теплоти випару рідини аж до критичної температури.

11. Що називається температурою кипіння? Як вона визначається?

12. При нормальному тиску температури кипіння трифторхлорметану й циклогексану майже однакові. Чи будуть ці рідини кипіти при однаковій температурі при перегонці при зниженому тиску, якщо створити однакове розрідження? Якщо температури кипіння будуть різні, то для якої речовини температура $T_{\text{кип}}$ буде вище? Теплота випару циклогексану вдвічі більше теплоти випару трифторхлорметану.

13. Є розведений розчин легкої речовини в рідкому легкому розчиннику. За яким законом змінюється тиск насиченої пари розчиненої речовини як функція його концентрації в розчині?

14. Написати математичний вираз для загального тиску насиченої пари над двокомпонентним ідеальним розчином, якщо N_1 і N_2 – молярні частки компонентів, P_1° і P_2° – тиски насиченої пари над чистими компонентами.

15. При температурі $T = 315$ К тиск насиченої пари над етилацетатом і над циклогексаном однаковий. Однакова кількість молів нелеткої речовини розчинена в однаковій за масою кількості циклогексану й етилацетату. Чи будуть і як відрізнятися зниження тиску насиченої пари ΔP над цими розчинами?

16. Є два розчини однакової концентрації в легкому розчиннику. В одному розчині розчинена речовина летка, в іншому – нелетка. Чи розрізняється і як тиск насиченої пари над цими розчинами?

17. Як змінюється величина зниження тиску насиченої пари (ΔP_1) розведеного розчину нелеткої речовини в легкому розчиннику при підвищенні температури?

18. Як впливає асоціація розчиненої речовини на тиск насиченої пари над розведеним розчином нелеткої речовини в легкому розчиннику?

19. Є леткий розчинник, розведений розчин нелеткої речовини й розведений розчин легкої речовини з тією самою концентрацією. Яка із цих систем буде мати найбільшу температуру кипіння й чому?

20. Як залежить тиск насиченої пари розчиненої леткої речовини від температури?

21. Як впливає дисоціація розчиненої речовини на тиск насиченої пари над розведеним розчином нелеткої речовини в леткому розчиннику?

22. Які з таких тверджень:

а) закон Рауля $P_i = P_i^0 N_i$ зберігається для кожного компонента розчину;

б) $\Delta V_{\text{зміш}} = 0$; в) $\Delta S_{\text{зміш}} = 0$; г) $\Delta G_{\text{зміш}} = 0$; д) $\Delta H_{\text{зміш}} = 0$

справедливі для ідеального бінарного розчину при постійній температурі?

23. Які основні ознаки ідеальної рідкої бінарної суміші? При яких умовах вона утвориться?

24. Навести графіки різних типів діаграм «температура кипіння – склад» для рідких бінарних систем, що змішуються у всіх співвідношеннях. При яких умовах з'являється максимум або мінімум на діаграмі?

25. Що таке азеотропна суміш? Указати особливості її розділення.

26. Пояснити перший і другий закони Коновалова на прикладі діаграм «температура кипіння – склад». Чому така діаграма завжди складається із двох кривих?

27. Як розрахувати співвідношення між кількостями пари й рідини в системі, що відповідає точці цього складу й перебуває в області між двома кривими?

28. У чому особливість процесу перегонки у випадку додатного відхилення від закону Рауля?

29. У чому особливість процесу перегонки у випадку від'ємного відхилення від закону Рауля?

30. Які основні умови розділення перегонкою бінарних рідких сумішей, що змішуються у всіх відношеннях?

31. Сформулювати перший закон Коновалова. Навести приклади.

32. Визначити склад пари, що перебуває в рівновазі з рідиною, яка містить 30 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (див. рис. 24.1).

33. Вивести формулу, що показує співвідношення між складом рідини й рівноважної пари за умови, що ця система, (див. рис. 24.1) підпо-

рядковується закону Рауля у всьому діапазоні концентрацій ($N_{C_2H_5OH}^p$ і $N_{C_2H_5OH}^l$ – молярні частки етанолу в рідині й у парі; $P_{C_2H_5OH}^0$ – тиск насиченої пари над чистим етанолом; P – загальний тиск у системі).

34. Чи підпорядковується закону Рауля система, наведена на рис. 24.1? Відповідь пояснити.

35. Розрахувати кількість молів рідини й пари, що перебувають у рівновазі при температурі $t = 60$ °С, якщо система містить 6 моль $C_2H_5OC_2H_5$ і 14 моль C_2H_5OH (див. рис. 24.1).

36. Визначити температуру початку кипіння розчину, що містить 172 кг C_2H_5OH і 216 кг $C_2H_5OC_2H_5$ (див. рис. 24.1).

37. Указати температури початку й закінчення конденсації системи, що містить 80 % H_2O (див. рис. 24.2). Який склад перших крапель рідини на початку конденсації?

38. Які фази і якого складу перебувають у рівновазі, якщо система, що складається з 2 моль CH_3COOH і 2 моль H_2O , нагріта до температури $t = 105$ °С (див. рис. 24.2)?

39. Як зміниться склад пари над рідиною (див. рис. 24.2), що містить 20 % H_2O , якщо до неї додати деяку кількість CH_3COOH ?

40. Скільки степенів свободи має система, що містить 100 % CH_3COOH при температурі $t = 118$ °С? Які параметри стану можна міняти, не порушуючи фазової рівноваги в цій системі (див. рис. 24.2)?

41. Обчислити в масових відсотках склад розчину (див. рис. 24.2), що починає кипіти при температурі $t = 105,7$ °С.

42. 15 моль парорідинної суміші, що містить 56 мол. % CH_3COOH і 44 мол. % H_2O , нагріто до температури $t = 107$ °С (див. рис. 24.2). Визначити, скільки грамів CH_3COOH буде міститися в суміші при цій температурі.

43. У якому фазовому стані перебуває система, що містить 45 % $C_2H_5OC_2H_5$ при температурі $t = 65$ °С (див. рис. 24.3)?

44. При якій температурі почнеться кипіння системи, що містить 60 % CCl_4 (рис. 24.3)? Який при цьому буде склад пари?

45. Користуючись одним із правил Вревського, визначити, як зміниться склад пари над рідиною певної концентрації, якщо підвищити загальний тиск над системою (див. рис. 24.3). Вважати, що парціальна молярна теплота випару кожного компонента пропорційна його температурі кипіння.

46. На підставі наведеної діаграми (див. рис. 24.3) дати висновок про тепловий ефект взаємодії $C_2H_5OC_2H_5$ і CCl_4 .

47. Визначити масу пари й масу рідини, якщо 1 кг рідини, що містить 30 мол. % CCl_4 , нагрітий до температури $t = 60$ °C (див. рис. 24.3).

48. Визначити, мінімальну кількість (кілограмів) якого компонента потрібно додати до 1 кг системи, що містить 40 мол. % CCl_4 при температурі $t = 50$ °C (див. рис. 24.3), щоб почалося кипіння без зміни температури.

49. При якій температурі повністю зникне рідка фаза в процесі нагрівання системи, що містить 15 мол. % CCl_4 (див. рис. 24.4)?

50. Сформулювати другий закон Коновалова. Навести приклади.

51. Суміш C_2H_5OH і CCl_4 невідомого складу починає кипіти при температурі $t_1 = 70$ °C (див. рис. 24.4). Визначити склад суміші, якщо при додаванні до неї декількох сантиметрів³ C_2H_5OH температура початку кипіння знизилася до температури $t_2 = 67$ °C.

52. Указати кількість компонентів (К), фаз (Ф) і степенів свободи (С) для системи, що містить 62,5 мас. % CCl_4 при температурі $t = 63,8$ °C (точка мінімуму на рис. 24.4).

53. Скільки молів C_2H_5OH перейде в пару (див. рис. 24.4), якщо систему, що містить 20 моль C_2H_5OH і 20 моль CCl_4 , нагріти до температури $t = 65,5$ °C?

54. Який компонент і в якій кількості (кг) можна виділити вкінці в чистому вигляді при ректифікації 50 кг суміші, що містить 20 мас. % C_2H_5OH (див. рис. 24.4)?

55. Указати на діаграмі координати точок, де в рівновазі перебувають дві фази однакового складу (див. рис. 24.5).

56. Який буде вкінці склад дистилляту й кубового залишку в результаті ректифікаційної перегонки розчину, що містить 75 % H_2O (див. рис. 24.5)?

57. Користуючись правилами Вревського, визначити, чи зміниться і як склад азеотропної суміші й склад пари над рідиною, що містить 50 % H_2O (див. рис. 24.5), якщо загальний тиск над системою підвищити від 10^5 до 10^7 Па. Вважати, що парціальна молярна теплота випару кожного компонента пропорційна його температурі кипіння.

58. Виходячи з діаграми кипіння (див. рис. 24.5), порівняти величину сил взаємодії між однойменними й різнойменними частинками в розчині $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$.

59. Розрахувати кількість пари (кг), що утвориться при нагріванні 1 кг розчину (рис. 24.5), який містить 60 мол. % H_2O , до температури $t = 105^\circ\text{C}$.

60. Який компонент і в якій кількості (кілограмів) потрібно додати до суміші, що містить 2 моль HCOOH і 8 моль H_2O , щоб одержати азеотропну суміш (див. рис. 24.5)?

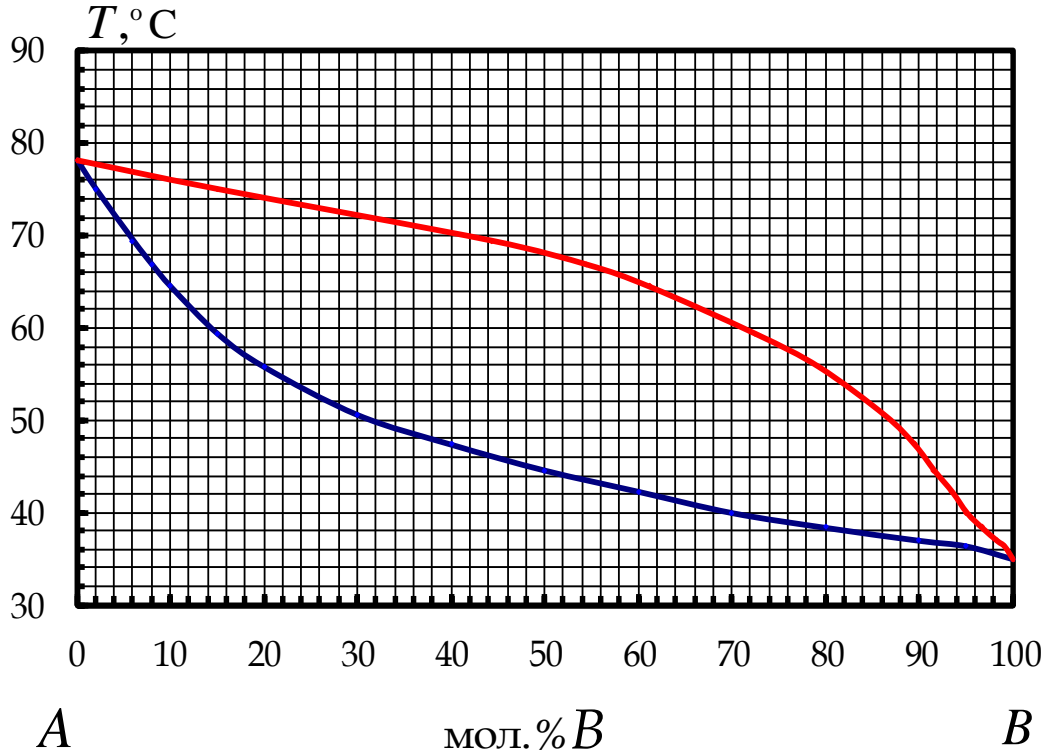


Рис. 24.1. Діаграма стану системи ($A - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $B - \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)

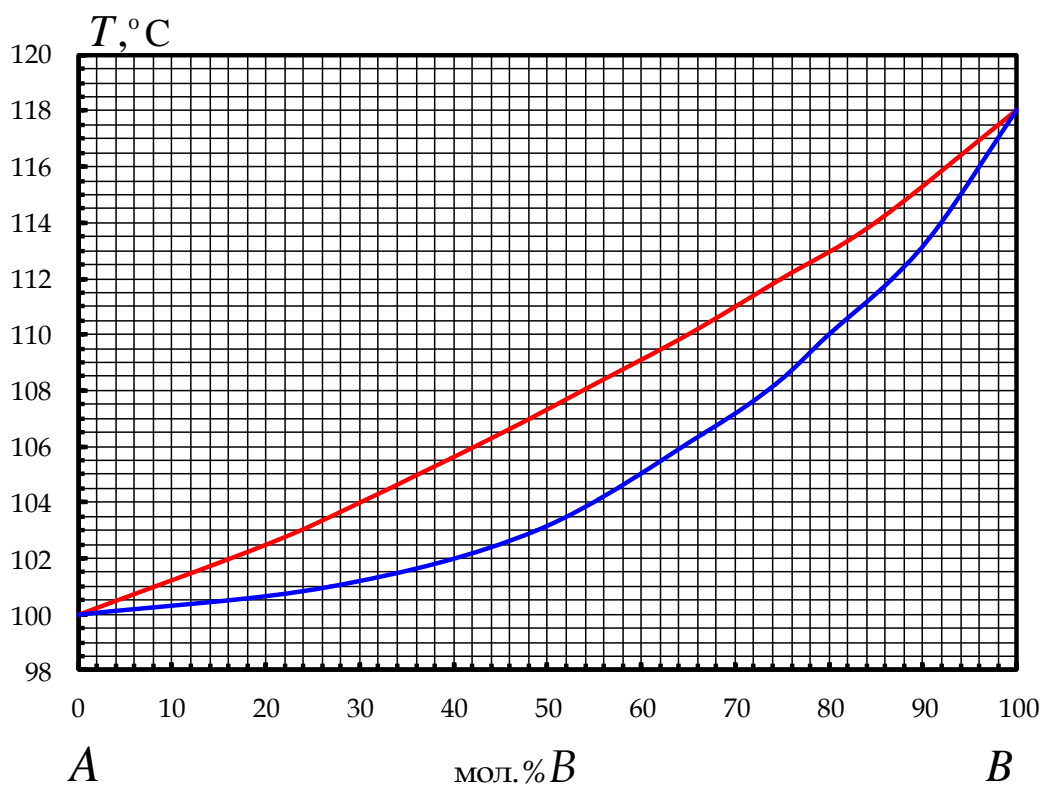


Рис. 24.2. Діаграма стану системи ($A - H_2O$, $B - CH_3COOH$)

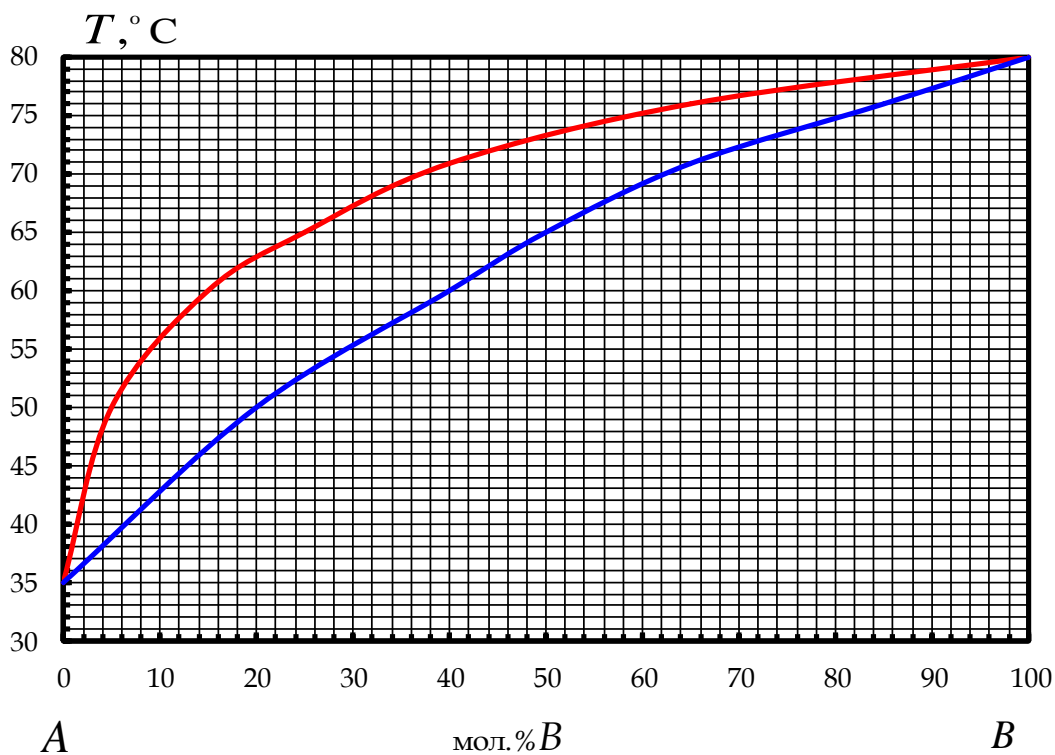


Рис. 24.3. Діаграма стану системи ($A - C_2H_5OC_2H_5$, $B - CCl_4$)

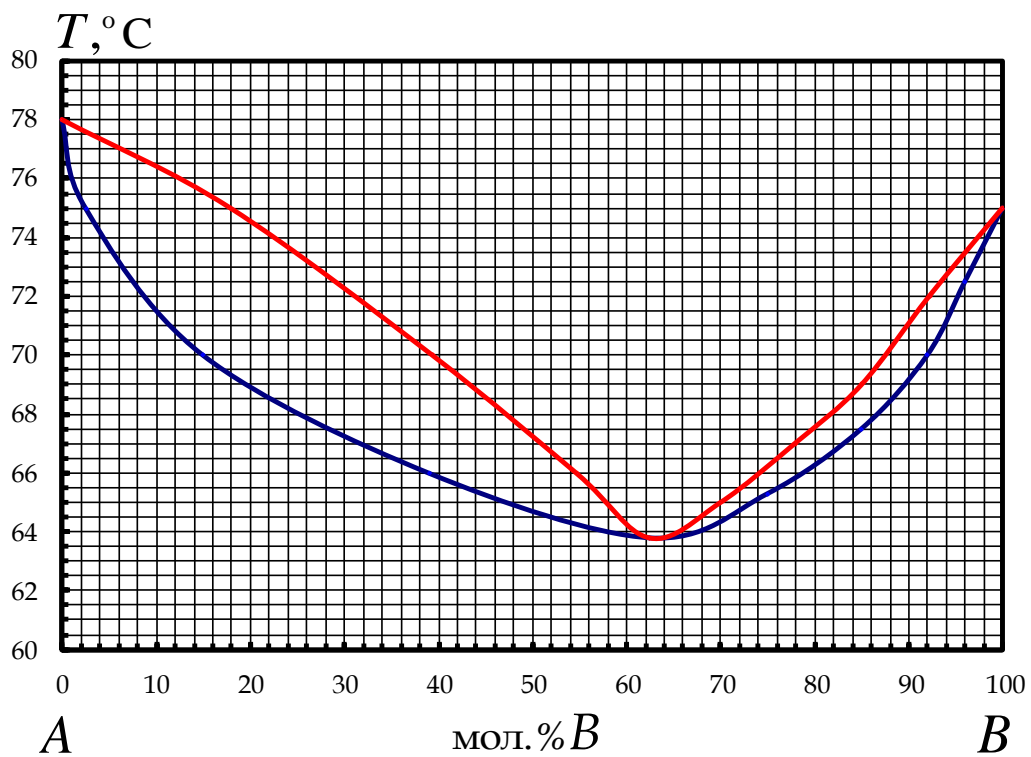


Рис. 24.4. Діаграма стану системи ($A - C_2H_5OH$, $B - CCl_4$)

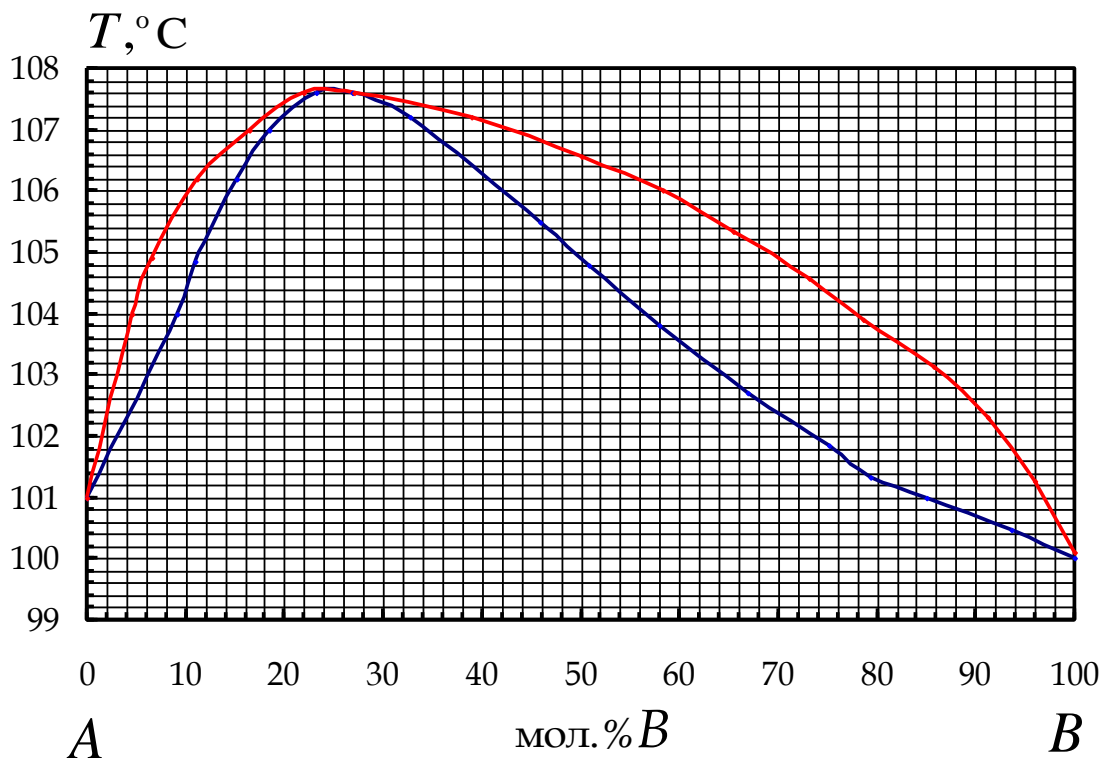


Рис. 24.5. Діаграма стану системи ($A - HCOOH$, $B - H_2O$)

4. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

В цьому розділі розглянуто закономірності, пов'язані з перетворенням хімічної та електричної форм енергії. Особливу увагу приділено розгляду електродних процесів, що протікають в електрохімічних системах, а також теорії електролітів, як для рівноважних процесів (електролітична дисоціація, сольватація, теорія міжіонної взаємодії), так і нерівноважних – у розчинах електролітів (електропровідність, дифузія).

Розчини електролітів. Електролітична дисоціація

Речовини, що зазнають при взаємодії з розчинником дисоціації на іони та ті, що надають розчинам здатність проводити електричний струм, називаються електролітами. Для пояснення процесів, що відбуваються в таких розчинах, скористаємося класичною теорією електролітичної дисоціації Арреніуса, в основі якої лежать певні положення.

1. Деякі речовини, що називаються електролітами, при розчиненні у відповідних розчинниках здатні розпадатися на протилежно заряджені частинки, які називаються іонами. Цей процес називається *електролітичною дисоціацією*.

2. Електроліти розпадаються при розчиненні не повністю. Частка молекул, що розпалися на іони, називається *ступенем дисоціації* ($\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{дис}} + n_{\text{недис}}}$). Іншою кількісною характеристикою є константа дисоціації. Ступінь дисоціації залежить від природи речовини, температури й концентрації: ступінь дисоціації α збільшується при розведенні розчину. Константа дисоціації електроліту залежить тільки від природи речовини й температури.

3. Сили взаємодії між іонами відсутні, і вони поведуться в розчині як ідеальні гази, тобто класична теорія поширюється тільки на дуже розведені розчини.

Всі електроліти поділяються за кількістю іонів, що утворилися при дисоціації, на бінарні, тринарні й т.д. Крім того, електроліти розділяють за їх здатністю дисоціювати на сильні й слабкі. При цьому сильними електролітами називаються такі, в яких практично всі молекули при утворенні розчину розпалися на іони; слабкими – в яких тільки частина молекул розпалася на іони. Ступінь дисоціації і константа дисоціації – терміни, що застосовуються тільки до слабких електролітів, і обидві ці величини пов’язані між собою рівнянням. Для прикладу розглянемо дисоціацію бінарного електроліту:



Відповідно до закону діючих мас, $K_d = \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}}$, якщо c – концентрація електроліту, а α – ступінь дисоціації, то рівноважні концентрації відповідних іонів і недисоційованих молекул електроліту будуть дорівнювати відповідно

$$c_M^+ = \alpha \cdot c, \quad c_A^- = c \cdot \alpha, \quad c_{MA} = c \cdot (1 - \alpha). \quad (4.104)$$

Підставляючи ці співвідношення у вираз для константи дисоціації, на прикладі слабого бінарного електроліту одержуємо **закон розведення Оствальда, відповідно до якого в розведених розчинах константа дисоціації слабого електроліту не залежить від концентрації розчину й визначається**

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (4.105)$$

Незважаючи на деякі недоліки теорії Арреніуса, основні її положення дозволяють вирішувати багато проблем, зокрема, теорія пояснює умови рівноваги в розчинах електролітів.

У теорії розчинів електролітів багато уваги приділяється вивченню характеру розподілу іонів у розчині, що визначається співвідношенням між енергією електростатичної взаємодії й енергією хаотичного руху іонів. Оскільки ці енергії порівнянні за величиною, реальний роз-

поділ іонів у електроліті є проміжним між хаотичним і впорядкованим. У цьому полягає своєрідність, специфічність розчинів електролітів і труднощі, що виникають при створенні теорії розчинів електролітів, оскільки насамперед необхідно з'ясувати характер розподілу іонів.

Електростатичні сили прагнуть створити такий розподіл, при якому кожний іон оточений тільки іонами протилежного знака, але цьому протидіє хаотичний рух іонів, що призводить до безладного розподілу. Ці протилежні тенденції приводять до того, що біля кожного іона утвориться своєрідна іонна атмосфера, в якій переважають іони протилежного (порівняно із центральним іоном) знака.

Теорія Арреніуса не враховувала цієї обставини, і багато висновків цієї теорії суперечать з дослідом. Так, наприклад, константа дисоціації електроліту в широкому діапазоні концентрацій змінюється. Мінливість констант дисоціації, що спостерігалася в багатьох слабких електролітах уже в області помірних концентрацій, також пов'язана із проявом цих взаємодій і, зокрема, сил міжіонної взаємодії, що не було передбачено й враховано класичною теорією електролітичної дисоціації. Зі збільшенням концентрації електроліту відбувається неповна дисоціація молекул, взаємне притягання іонів, їхня гідратація й інші ефекти ще більшою мірою впливають на різні властивості розчину. Сумарний вплив їх на кожну з термодинамічних властивостей може бути виражений формальним способом через *коефіцієнт активності* електроліту в цьому розчині. Метод активності полягає в тому, що в термодинамічних розрахунках використовують не аналітичну концентрацію компонента в розчині, а «виправлену концентрацію» (активність), тобто ту, яку він мав би, якби система «розчинена речовина – розчинник» була б ідеальною. Активність пов'язана з концентрацією співвідношенням $c = \gamma a$, де γ – коефіцієнт активності, величина, за допомогою якої кількісно враховуються відхилення реальної системи від ідеальної. В сильно розведених розчинах, коли міжіонна взаємодія стає дуже малою, активність розчину наближається до його концентрації, а величина коефіцієнта активності – до одиниці, тобто в міру розведення розчину

$m \rightarrow 0$, $a \rightarrow m$ і $\gamma \rightarrow 1$. Змінення коефіцієнта активності, що спостерігаються з підвищенням концентрації, відображають сумарний вплив на властивості розчину ефектів взаємного притягання іонів, їх гідратації, неповної дисоціації (якщо вона має місце) і т.п.

Таким чином, коефіцієнт активності характеризує роботу переносу одного моля речовини з реального середовища в ідеальне. Це можна показати в такий спосіб. Хімічний потенціал реальної системи:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a. \quad (4.106)$$

Тоді $\mu = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0 + RT \ln \gamma c = \mu^0 + RT \ln c + RT \ln \gamma = \mu_{\text{ид}} + RT \ln \gamma$, звідки $\ln \gamma = (\mu - \mu_{\text{ид}}) / RT = A / RT$, де A – робота переносу з реальної системи в ідеальну. При цьому як стандартний стан розчинів електролітів обирається стан уявного розчину, в якому одночасно активність, концентрація і коефіцієнт активності дорівнюють одиниці.

Згідно з викладеним вище, класичну концентраційну константу дисоціації слабкого електроліту (4.105) варто замінити на термодинамічну константу дисоціації K° , виражену через активність учасників процесу. Загальна активність (a) характеризує електроліт у цілому, без поділу його на катіони й аніони. Через неможливість визначення активності окремих іонів уведено поняття «середньої активності» (a_{\pm}), яка, природно, залежить від активності катіонів і аніонів (a_+) та (a_-).

Щоб знайти співвідношення, що пов'язують усі згадані величини, розглянемо найпростіший процес електролітичної дисоціації бінарного сильного електроліту. Відповідно до (4.103), $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$.

При розчиненні електроліту у воді встановлюється рівновага між його недисоційованими й дисоційованими формами, а отже, стають рівними їхні хімічні потенціали:

$$\mu = \mu_+ + \mu_- \quad (4.107)$$

Виразимо хімічні потенціали кожного учасника процесу електролітичної дисоціації через їх активності:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad \mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+, \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (4.108)$$

Підставимо (4.108) в (4.107):

$$\mu = \mu_+ + \mu_- = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0_+ + RT \ln a_+ + \mu^0_- + RT \ln a_- . \quad (4.109)$$

У стандартному стані $\mu^0 = \mu^0_+ + \mu^0_-$, отже,

$$RT \cdot \ln a = RT \cdot \ln a_+ + RT \cdot \ln a_- = RT \cdot \ln(a_+ \cdot a_-),$$

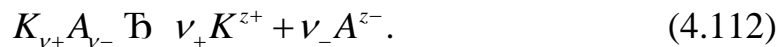
звідки $a = a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2$. Таким чином, середня активність a_{\pm} – це середньгеометрична величина активностей катіона a_+ і аніона a_- :

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} . \quad (4.110)$$

Оскільки активність є добутком концентрації на коефіцієнт активності, то написане вище співвідношення потребує введення середнього коефіцієнта активності й середньої концентрації: $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$ і $c_{\pm} = \sqrt{c_+ \cdot c_-}$, тобто $a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$,

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c_{\pm} . \quad (4.111)$$

Перенесемо всі попередні міркування на загальний випадок електrolітичної дисоціації сильного електроліту $K_{\nu_+} A_{\nu_-}$



Загальне кількість іонів, що утворюються при дисоціації електроліту,

$$\nu = \nu_+ + \nu_- . \quad (4.113)$$

Хімічний потенціал електроліту μ в цілому пов'язаний з хімічними потенціалами іонів μ_+ і μ_- співвідношенням

$$\mu = \nu_+ \cdot \mu_+ + \nu_- \cdot \mu_- . \quad (4.114)$$

Виразимо хімічні потенціали кожного учасника процесу електролітичної дисоціації через їх активність:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad \mu_+ = \mu^0_+ + RT \ln a_+, \quad \mu_- = \mu^0_- + RT \ln a_- . \quad (4.115)$$

Підставимо (4.115) в (4.114)

$$\mu^0 + RT \ln a = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \ln a_-, \quad (4.116)$$

оскільки в стандартному стані

$$\mu^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0, \quad (4.117)$$

то, скоротивши обидві частини рівності на RT , одержимо співвідношення:

$$\ln a = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- = \ln (a_+)^{\nu_+} + \ln (a_-)^{\nu_-} = \ln (a_+)^{\nu_+} (a_-)^{\nu_-},$$

або

$$a = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (4.118)$$

Замість добутку активностей уводиться, як було зазначено вище (4.110), середнє значення, що визначається як середнє геометричне з активностей катіона й аніона:

$$a = \sqrt[\nu]{a_+ \cdot a_-}, \quad (4.119)$$

тоді

$$a = a_{\pm}^{\nu}. \quad (4.120)$$

Молярність катіона m_+ й аніона m_- в розчині електроліту

$$m_+ = m \cdot \nu_+ \quad \text{і} \quad m_- = m \cdot \nu_-, \quad (4.121)$$

їхні коефіцієнти активності γ_+ і γ_- , тоді іонні активності дорівнюють:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+ \quad \text{і} \quad a_- = \gamma_- \cdot m_-. \quad (4.122)$$

Для коефіцієнтів активності також уводиться поняття середнього коефіцієнта активності γ_{\pm} електроліту

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}} \quad (4.123)$$

так само як і середньої іонної молярності m_{\pm} електроліту

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}} = \sqrt[\nu]{(m \cdot \nu_+)^{\nu_+} \cdot (m \cdot \nu_-)^{\nu_-}} = m \cdot \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}}. \quad (4.124)$$

Позначимо через L співмножник при молярності m у виразі (4.22)

$$L = v_{\pm} = \sqrt[3]{v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}}} . \quad (4.125)$$

Тоді розрахунок середньої моляльності електроліту здійснюється за формулою:

$$m_{\pm} = m \cdot v_{\pm} = Lm. \quad (4.126)$$

Середня активність виражається через середню моляльність електроліту:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m \cdot L. \quad (4.127)$$

Задача. Визначити середню іонну активність 0,1 моляльного водного розчину BaCl_2 , якщо $\gamma_{\pm} = 0,5$ (використовувати різні методи розрахунку).

Розв'язання.

1) У нашому випадку $v_{+} = 1, v_{-} = 2$, отже, $v = 3$.

Середня іонна активність $a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{+}^{v_{+}} \cdot a_{-}^{v_{-}}}$. Активність катіона $a_{+} = \gamma_{+} \cdot m_{+}$, аніона $a_{-} = \gamma_{-} \cdot m_{-}$, у свою чергу, концентрація катіона $m_{+} = m \cdot v_{+} = 0,1 \cdot 1 = 0,5$, аніона $m_{-} = m \cdot v_{-} = 0,1 \cdot 2 = 0,2$; тоді $a_{+} = \gamma_{+} \cdot m_{+} = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25$ і $a_{-} = \gamma_{-} \cdot m_{-} = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1$.

Таким чином, $a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{+}^{v_{+}} \cdot a_{-}^{v_{-}}} = \sqrt[3]{0,25^1 \cdot 0,1^2} = 0,079$.

2) $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$, $m_{\pm} = \sqrt[3]{m_{+}^{v_{+}} \cdot m_{-}^{v_{-}}} = \sqrt[3]{0,5 \cdot (0,2)^2} = 0,158$, $m_{+} = m v_{+} = 0,1 \cdot 1 = 0,1$, $m_{-} = m v_{-} = 0,1 \cdot 2 = 0,2$; $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = 0,5 \cdot 0,158 = 0,079$.

3) $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m \cdot L$, $L = v_{\pm} = \sqrt[3]{v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}}} = \sqrt[3]{1^1 \cdot 2^2} = 1,58$; $a_{\pm} = 0,5 \cdot 0,1 \cdot 1,58 = 0,079$.

Зіставлення різних способів розрахунку приводить до однакових результатів. На наш погляд, третій спосіб найбільш раціональний. Таким чином, для розрахунку середньої іонної активності розчину електроліту необхідно знайти його аналітичну концентрацію, у довіднику [9] уточнити значення середнього коефіцієнта активності для цієї концентрації і розрахувати L , що не залежить від типу електроліту, залежить тільки від кількості катіонів (v_{+}) і аніонів (v_{-}) у формулі електроліту.

В таблиці 4.1 наведені співвідношення між моляльністю m , середньою іонною моляльністю m_{\pm} , середнім коефіцієнтом активності γ_{\pm} й середньою іонною активністю a_{\pm} для деяких типів електролітів.

Таблиця 4.1 – Середні іонні активності різних типів електролітів

Тип електроліту	Приклад	γ_{\pm}	$m_{\pm} = m \cdot \nu_{\pm} = m \cdot L$	$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$
1 – 1; 2 – 2; 3 – 3	KCl; CuSO ₄ ; AlPO ₄	$\sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}}$	m	$m\gamma_{\pm}$
1 – 2, 2 – 1	MgCl ₂ , K ₂ SO ₄	$\sqrt[3]{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}^2}$	$4^{1/3} m$	$1,58 m\gamma_{\pm}$
1 – 3, 3 – 1	AlCl ₃ , Na ₃ PO ₄	$\sqrt[4]{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}^3}$	$27^{1/4} m$	$2,28 m\gamma_{\pm}$
2 – 3, 3 – 2	[Ca ₃ (PO ₄) ₂] [Al ₂ (SO ₄) ₃]	$\sqrt[5]{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}^4}$	$108^{1/5} m$	$2,55 m\gamma_{\pm}$

Іонна сила розчину

В результаті експериментальних досліджень виявилось, що іони, які утворюються при електролітичній дисоціації, впливають на іонні коефіцієнти активності, причому, чим більша валентність іона, тим сильніший цей вплив. Для розрахунку цього впливу Г. Н. Льюїсом було запропоновано емпіричне правило іонної сили розчину: середній коефіцієнт активності речовини, що дисоціює на іони γ_{\pm} , є функцією іонної сили I розчину; тобто для всіх розчинів з однією й тією самою іонною силою, незалежно від природи електроліту, коефіцієнти активності для всіх іонів одного типу (з однаковою валентністю) будуть однакові. При цьому іонну силу I , що для розчину сильного електроліту, який містить i типів іонів з концентраціями m_i (або c_i) і зарядами z_i , визначимо як

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2, \text{ або } I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (4.128)$$



Методика розрахунків іонної сили розчинів електролітів

Задача. Розрахувати іонну силу 0,2 моляльного розчину CaCl_2 .

Розв'язання: Іонна концентрація катіона $m_+ = m \cdot \nu_+ = 0,2$ моль/кг, заряд його дорівнює 2^+ ; а іонна концентрація аніона $m_- = m \cdot \nu_- = 0,2 \cdot 2 = 0,4$ моль/кг, заряд його дорівнює 1^- . Тоді $I = 1/2 (0,2 \cdot 2^2 + 0,4 \cdot 1^2) = 0,6$.

Задача. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,01 моль/кг H_2SO_4 і 0,02 кмоль/кг CuSO_4 .

Розв'язання: При розрахунку іонної сили розчину, що містить суміш електролітів, необхідно враховувати концентрації всіх присутніх у розчині іонів з урахуванням їх зарядів. Концентрації присутніх іонів: $[\text{H}^+] = 0,01 \cdot 2 = 0,02$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 + 0,02 = 0,03$.

Тоді $I = 1/2 (0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,11$.

Оскільки іонна сила розчину електроліту не залежить від природи електроліту, а визначається тільки його концентрацією й зарядом іонів, виведемо прості співвідношення, що зв'язують іонну силу розчину з його концентрацією для різного типу електролітів.

Для 1–1 валентного електроліту $m_+ = m_- = m$, заряд катіона й аніона = 1. $I = 1/2 (m \cdot 1 + m \cdot 1) = m$. Результати аналогічних розрахунків для інших типів електролітів наведемо у вигляді табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Зв'язок іонної сили різних типів електролітів із концентрацією

Тип електроліту	Іонна сила (I)
1–1 (NaNO_3)	$I = m$
1–2 ($\text{Li}_2 \text{CO}_3, \text{Ca}_2$)	$I = 1/2 (2 \cdot m \cdot 1 + m \cdot 4) = 3 m$
1–3 ($\text{Al}_3, \text{K}_3(\text{PO}_4)$)	$I = 1/2 (3 \cdot m \cdot 1 + m \cdot 9) = 6 m$
2–2 CuSO_4	$I = 1/2 (m \cdot 4 + m \cdot 4) = 4 m$.
2–3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$I = 1/2 (2 \cdot m \cdot 9 + 3 m \cdot 4) = 15 m$.

Залежність γ від іонної сили розчину виконується при концентраціях розчинів менш 0,02 моль/кг, при концентраціях до 0,2 моль/кг – це правило виконується приблизно. У розчинах же середніх і високих концентрацій внаслідок великої концентрації іонів ускладнюється характер міжіонної взаємодії і проявляються індивідуальні властивості електролітів.

Теорія розчинів сильних електролітів Дебая – Хюккеля

У розчинах сильних електролітів, поряд з електростатичними силами притягання й відштовхування, між зарядженими частинками проявляються ще й сили Ван-дер-Ваальса, сили іон-дипольної взаємодії та інші короткодійні сили.

У виразі для хімічного потенціалу іона

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \cdot m_i + RT \cdot \ln \gamma_i$$

перші два доданки дають парціальну вільну енергію одного моля ідеального розчину іонів i , а третій доданок характеризує надлишкову вільну енергію, порівняну з вільною енергією в розчині, що беруть як ідеальний. Розрахунок цієї вільної енергії є основним завданням теорії розчинів електролітів. У загальному випадку завдання досить складне, тому використовують певні спрощені модельні подання. Основою сучасних теорій розчинів електролітів є теорія П. Дебая й Е. Хюккеля. Теорія сильних електролітів Дебая – Хюккеля дає можливість розрахувати енергію електростатичної взаємодії між іонами, роботу утворення (або руйнування) іонних атмосфер. Ця енергія й відрізняє властивості реального розчину електроліту від властивостей ідеального розчину, що містить незаряджені частинки. Це розходження може бути виражене через коефіцієнт активності γ . Таким чином, розрахувавши енергію електростатичної взаємодії, можна обчислити й коефіцієнт γ .

Основні положення електростатичної теорії розведених розчинів сильних електролітів Дебая й Хюккеля:

- а) сильні електроліти в розчині повністю дисоційовані;

б) приймається, що відстані між іонами нескінченно великі порівняно з розмірами самих іонів, тому іони ототожнюються з матеріальними точками, що мають певний заряд (власним об'ємом іонів зневажають);

в) розподіл іонів у розчині відповідає моделі іонної атмосфери, коли навколо цього іона формується деякий проміжний статистичний розподіл густини іонів протилежного знака, і ця густина швидко убиває з відстанню від центрального іона. Припускається, що до розподілу іонів у розчині застосовується принцип Больцмана і сили, що діють між ними, за своєю природою електростатичні; електростатична взаємодія розглядається як взаємодія між іоном і його іонною атмосферою;

г) припускається, що до розподілу заряду навколо іона застосовується рівняння Пуассона, що зв'язує густину заряду з потенціалом. Строго кажучи, це рівняння застосовується лише до безперервного заряду. Заряди ж іонів у іонній атмосфері дискретні. Безперервність заряду в цьому випадку можна розглядати як результат деякого статистичного розподілу;

д) приймається, що діелектрична проникність розчинника поблизу іона дорівнює діелектричній проникності розчину.

В теорії Дебая – Хюккеля важливу роль відіграє поняття іонної атмосфери, яку варто розглядати як середньостатистичну в часі перевагу іонів протилежного знака поблизу цього центрального іона; як систему з безупинно зменшуваною в міру віддаленості від центрального іона густиною заряду. При цьому «радіус» іонної атмосфери є величина, кратна деякій характеристичній довжині. Її не можна розуміти геометрично, як радіус сфери, за якою дія центрального іона стає рівною нулю. Ця величина вказує лише на те, що іонна атмосфера створює в точці, де перебуває центральний іон, такий потенціал, що виник би, якби заряд цієї атмосфери був би розподілений по поверхні найтоншої оболонки сфери заряду з радіусом, що відповідає цій характеристичній

довжині. Радіус іонної атмосфери $\frac{1}{\chi}$ визначається як

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon k T 1000}{8 \pi e^2 N_A I}} = 1,9 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}}. \quad (4.129)$$

Радіус іонної атмосфери зменшується зі збільшенням іонної сили електроліту I (тобто зі зростанням концентрації або заряду іонів) і зростає зі збільшенням температури T (температурний ефект частково компенсується зменшенням діелектричної проникності ε електроліту при нагріванні).

Теорія Дебая – Хюккеля дозволила знайти вираз для середнього коефіцієнта активності (γ_{\pm}) $z_+ z_-$ валентного електроліту:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| A \sqrt{I}, \quad (4.130)$$

де $A = 1,825 \cdot 10^6 \cdot (\varepsilon T)^{3/2}$. Це граничний закон Дебая – Хюккеля. Наприклад, у розведеному водному розчині при $T = 298$ К і $\varepsilon = 78,3$ $A = 0,509$, тому для водних розчинів 1:1 електролітів граничний закон, враховуючи (4.130), запишеться у вигляді: $\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{c}$.

Граничний закон Дебая – Хюккеля, що виконується тільки у випадку сильно розведених ($c \sim 0,01 - 0,05$ моль/л) розчинів (крива 1. рис. 4.27), теоретично обґрунтував правило іонної сили. Для цієї іонної сили розчину середній коефіцієнт активності електроліту є величиною сталою і не залежить від природи інших електролітів у розчині.

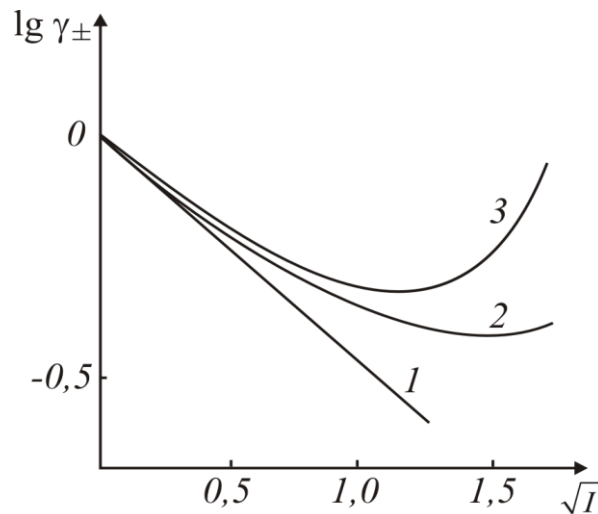


Рис. 4.27. Залежність $\lg \gamma_{\pm}$ від \sqrt{I}

Електропровідність розчинів

Залежно від природи провідника носіями електричного струму в системі можуть бути електрони або іони. У розчинах електролітів перенос електрики здійснюється за рахунок переміщення іонів. Кількісною характеристикою здатності розчинів переносити електричний струм є електропровідність.

Електропровідність – є величина, зворотна опору. В свою чергу опір R залежить від довжини провідника l , площі поперечного перерізу S і питомого опору ρ :

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Розрізняють питому й молярну електропровідності. *Питомою електропровідністю* κ називається електропровідність електроліту, вміщеного між двома електродами площею 1 см^2 кожний, розташованими на відстані 1 см один від одного [$\text{Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$]. Питома електропровідність є величиною, зворотною питомому опору, $\text{Ом} \cdot \text{м}$:

$$\kappa = 1/\rho. \quad (4.131)$$

Молярною електропровідністю λ називається електропровідність шару електроліту завдовжки 1 см , вміщеного між електродами такої площі, щоб об'єм електроліту, розташований між ними, містив 1 г-екв речовини. Молярна електропровідність електроліту при даній концентрації (κ_c) пов'язана з питомою електропровідністю при тій самій концентрації (λ_c) співвідношенням, [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{метр}^2 \cdot \text{моль-еквівалент}^{-1}$]

$$\lambda_c = \kappa_c / c, \quad (4.132)$$

де c – концентрація електроліту, ($\text{моль-екв} \cdot \text{метр}^{-3}$).

У хімічній практиці концентрацію виражають у [$\text{моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{дм}^{-3}$], а питомий опір – в [$\text{Ом} \cdot \text{метр}$]. У цьому випадку в співвідношенні для електричної провідності з'являється відповідний коефіцієнт, [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{сантиметр}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{еквівалент}^{-1}$]:

$$\lambda_c = 1000 \cdot \kappa_c / c = \kappa_c / \varphi, \quad (4.133)$$

де φ – розведення, об’єм розчину, в якому перебуває 1 г-екв речовини.
 $[\alpha] = 1/\text{Ом}\cdot\text{м}$; $[\lambda] = \text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}$; $[c] = \text{моль}/1000\cdot\text{см}^3$.

Молярна електропровідність розчинів із розведенням збільшується, при досить великому розведенні досягає максимуму й більше не зростає. Це пояснюється тим, що у слабких електролітів у міру розведення зростає ступінь дисоціації (α), тобто збільшується кількість іонів; у сильних електролітів збільшуються відстані між іонами, а отже, послабляються сили взаємодії між ними, що збільшує швидкість руху іонів. Молярна електропровідність нескінченно розведених розчинів називається електропровідністю при нескінченному розведенні й позначається λ^0 , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль-екв}^{-1}$.

Відповідно до закону незалежного руху іонів Кольрауша,

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (4.134)$$

де λ_+^0 й λ_-^0 – рухливості катіона й аніона відповідно при нескінченному розведенні. Значення λ_+^0 й λ_-^0 беруть з довідкових таблиць. Якщо слабкий електроліт розпадається за схемою



то константа рівноваги (дисоціації) набуває вигляду:

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}, \quad (4.136)$$

де a_i – активності відповідних компонентів.

Для розчину слабого електроліту з відносно малою концентрацією для розрахунків рівноваги замість активності можна використовувати концентрації. Якщо загальна концентрація НА дорівнює c , а ступінь дисоціації α , рівноважні концентрації $a_{H^+} = c_{A^-} = c \cdot \alpha$, то

$$K_{\text{д}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (4.137)$$

Ця формула є аналітичним вираженням **закону розведення Оствальда** (для бінарного електроліту), відповідно до якого **константа**

електролітичної дисоціації при постійній температурі не залежить від концентрації (розведення) розчину.

Оскільки ступінь дисоціації

$$\alpha_c = \lambda_c / \lambda_0, \quad (4.138)$$

де λ_c – молярна електропровідність при концентрації c , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; а λ_0 – молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину, то

$$K_{\text{д}} = \frac{\lambda_0^2 \cdot c}{\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda_c)}. \quad (4.139)$$

Для сильних електролітів залежність молярної електропровідності від концентрації для розведених розчинів характеризується емпіричним рівнянням Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}, \quad (4.140)$$

де A – стала рівняння. На підставі цього рівняння можна визначити граничне значення молярної електропровідності електроліту, не користуючись довідковими даними про рухливість іонів, якщо відома залежність молярної електропровідності від концентрації. Термодинамічні властивості розчинів сильних електролітів значно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів. Щоб проводити необхідні розрахунки для реальних розчинів, замість концентрації використовується активність ($a = \gamma c$).

Швидкості іонів при одиничному градієнті потенціалу в 1 В/м називають абсолютними швидкостями іона в розчинах u_+ і u_- [$\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$]. Абсолютна швидкість, помножена на число Фарадея F (96500 Кл), називається рухливістю іона V_i і виражається в одиницях електропровідності, тобто

$$V_+ = Fu_+; \quad V_- = Fu_-. \quad (4.141)$$

Переносниками струму в розчинах електролітів служать іони, але оскільки абсолютні швидкості руху аніонів і катіонів у розчині не однакові, більшу частину струму завжди переносять більш швидкі іони. Величину, за допомогою якої можна виразити частинку електрики, що переносять іони цього виду, називають числом переносу й позначають t_+ для катіонів і t_- для аніонів:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-}; t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-}. \quad (4.142)$$

Між числами переносу й рухомостями іонів у сильних електролітах існує залежність:

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-} \text{ або } \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \text{ й } \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}. \quad (4.143)$$

Враховуючи (4.143) і (4.143), одержуємо

$$\lambda_+ = \lambda^0 t_+ \quad \text{і} \quad \lambda_- = \lambda^0 t_- \quad (4.144)$$

При цьому очевидно, що

$$t_+ + t_- = 1. \quad (4.145)$$

Таким чином, для розрахунку K_D послідовність розрахунків така:

$$\rho \rightarrow \varkappa \rightarrow \lambda \rightarrow \lambda_0 \rightarrow \alpha \rightarrow K_D.$$



Методика виконання кондуктометричних розрахунків

Задача. Для розчину слабого електроліту $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$:

1. Побудуйте графіки залежності питомої й молярної електропровідностей від розведення.
2. Перевірте, чи підпорядковується водний розчин наведеного електроліту закону розведення Оствальда.
3. Якщо розчин електроліту є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначте, при якій концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині дорівнює 0,1, а також чому дорівнює рН цього розчину.

4. Визначте, при якій концентрації рН розчину дорівнюватиме $2 \div 4$.

5. Розрахуйте числа переносу (t_+ і t_-) й абсолютні швидкості руху (u_+ і u_-) іонів H^+ і $(CH_3)_2C_6H_3COO^-$ (A^-) у розчині.

Вихідні дані наведено в таблиці.

Розчин електроліту $(CH_3)_2C_6H_3COOH$									
λ^0 , Ом·см ² / моль-екв ¹		Залежність питомого опору ρ , Ом см, розчину електроліту від концентрації c , моль/л							
		Пара- метр	Значення параметра						
λ_+^0	λ_-^0	c	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001
349,8	34,2	ρ	12,1	17,3	25,1	39,7	57,8	82,0	136,0

Розв'язання.

1. Для побудови графіків виконуємо попередні розрахунки. При цьому враховуємо, що розведення (φ) – це величина, зворотна концентрації, а питома й мольна електропровідності розраховуються за формулами (4.131) і (4.132) відповідно. Результати розрахунків заносимо в таблицю, на підставі якої будуємо відповідні графіки (рис. 4.28, рис. 4.29).

Результати розрахунків:

Пара- метри	Значення параметрів (у розмірностях вихідних даних)						
c	0,1000	0,0500	0,0250	0,0100	0,0050	0,0025	0,0010
ρ	12,1	17,3	25,1	39,7	57,8	82,0	136,0
φ	10,0	20,0	40,0	100,0	200,0	400,0	1000,0
κ	0,08264	0,05780	0,03984	0,02519	0,01730	0,01220	0,00735
λ	0,8264	1,1561	1,5936	2,5189	3,4602	4,8780	7,3529
K_d	$4,94 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$	$4,69 \cdot 10^{-5}$	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$

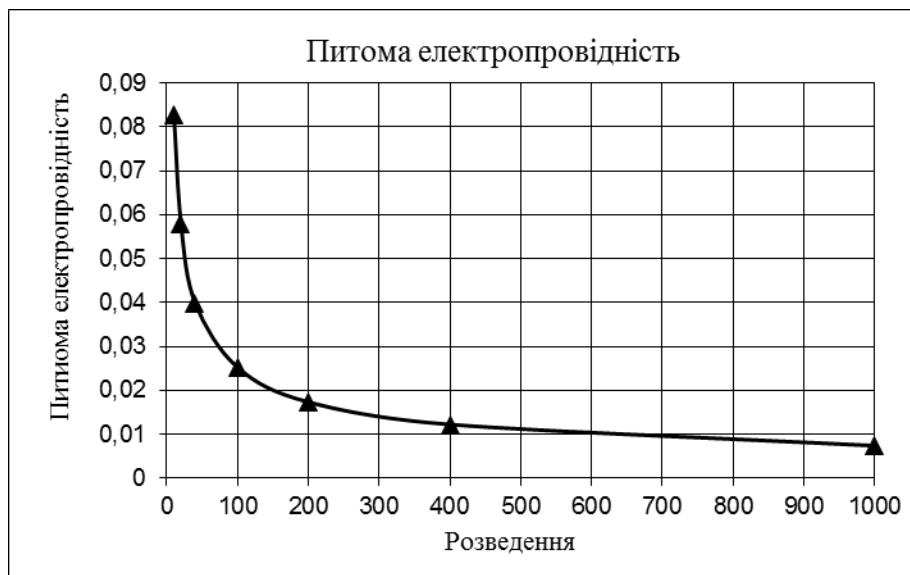


Рис.4.28. Залежність питомої електропровідності від розведення

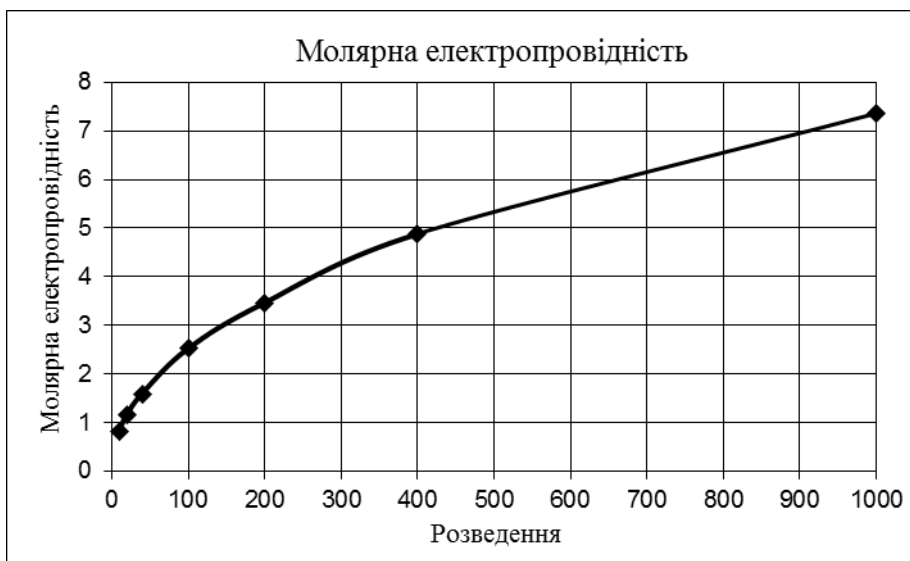
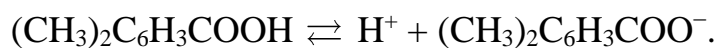


Рис.4.29. Залежність молярної електропровідності від розведення

2. Для слабкого електроліту обчисліть константу дисоціації K_d . Заданий електроліт розпадається за рівнянням



Скористаємося рівнянням (4.137) і розрахуємо значення константи дисоціації K_d для різних вихідних концентрацій. Аналізуючи отримані значення (відповідний рядок таблиці розрахунків), бачимо, що для

розчинів різної концентрації константа дисоціації K_d зберігає (у межах припустимої експериментальної похібки) постійне значення. Це означає, що водний розчин наведеного електроліту підпорядковується закону розведення Оствальда. Підпорядкування розчину електроліту закону розведення Оствальда й мале значення константи дисоціації K_d свідчать, що наведений електроліт є слабким. Значення константи дисоціації K_d знаходимо як середню величину для розчинів різної концентрації: $K_d = 4,80 \cdot 10^{-5}$.

3. Розв'язавши рівняння (4.137) щодо концентрації при заданому значенні $\alpha = 0,1$, одержимо

$$c = \frac{K_d \cdot (1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{4,80 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,1)}{(0,1)^2} \approx 4,75 \cdot 10^{-3}.$$

Відповідно до рівняння дисоціації заданого електроліту $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO}^-$, концентрація протонів $c_{\text{H}^+} = c \cdot \alpha$, отже, $\text{pH} = -\lg(c_{\text{H}^+}) = -\lg(c \cdot \alpha) = -\lg(0,1 \cdot 4,75 \cdot 10^{-3}) = 3,3$.

Як було з'ясовано в пункті 2 цього прикладу, заданий електроліт є слабким, тому пункт 5 завдання для цього електроліту не виконується.

4. Для слабого електроліту $\text{pH} = -\lg_{\text{H}^+} c \cdot \alpha$, тобто при заданому pH ми маємо два невідомих: концентрацію й ступінь дисоціації. Щоб вирішити завдання, концентрацію протонів $c_{\text{H}^+} = \alpha \cdot c_{\text{HA}}$ виразимо через $\alpha \cdot c_{\text{HA}} = 10^{-\text{pH}}$, тоді закон розведення Оствальда можна записати в такому вигляді:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha \cdot 10^{-\text{pH}}}{1 - \alpha}. \quad (4.146)$$

Із цього рівняння можна розрахувати ступінь дисоціації електроліту

$$\alpha = \frac{K_d}{K_d + 10^{-\text{pH}}}. \quad (4.147)$$

Знаючи ступінь дисоціації, знаходимо концентрацію так, як це ми робили вже в пункті 3.

Нехай $\text{pH} = 3$, тоді $\alpha = \frac{4,8 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-5} + 10^{-3}} = 0,046$. Для заданої α роз-

рахуємо концентрацію розчину:

$$c = \frac{K_d(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-5}(1-0,046)}{0,046^2} = 0,022.$$

5. Число переносу розраховується за значеннями граничної молярної електропровідності в такий спосіб:

$$t_+ = \frac{\lambda_{\text{H}^+}^0}{\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{A}^-}^0} = \frac{35,0}{35,0 + 7,55} = 0,82,$$

$$t_- = 1 - 0,82 = 0,18.$$

Оскільки абсолютні швидкості пов'язані з рухомостями:

$\lambda_+^0 = Fu_+$, $\lambda_-^0 = Fu_-$, то u_+ розраховується так:

$$u_+ = \frac{\lambda_{\text{K}^+}^0}{F} = \frac{35,0}{96500} = 3,63 \cdot 10^{-4}, \quad u_- = \frac{\lambda_{\text{Cl}^-}^0}{F} = \frac{7,55}{96500} = 7,82 \cdot 10^{-5}.$$

Задача. Для розчину сильного електроліту HCl:

Таблиця вихідних даних

Розчин електроліту HCl									
Рухливість іона в нескінченно розведеному розчині, Ом ⁻¹ ·см ² ·моль-екв ⁻¹		Залежність питомого опору ρ , Ом·см, розчину електроліту від концентрації c , кмоль·м ⁻³							
		Параметри	Значення параметра						
λ_+^0	λ_-^0	c	0,100	0,050	0,030	0,010	0,005	0,0025	0,001
35,0	7,55	ρ	0,256	0,501	0,830	2,430	4,800	9,500	23,70

Розв'язання. За аналогією з прикладом 1 виконаємо розрахунки V , ρ , α , λ і K_d . Результати розрахунків заносимо в таблицю і будуємо графіки (рис. 4.30 – 4.32).

Таблиця розрахунків

Параметри	Значення параметра (у розмірностях вихідних даних)						
c	0,100	0,050	0,030	0,010	0,005	0,0025	0,001
ρ	0,256	0,501	0,830	2,430	4,800	9,500	23,700
V	10,0	20,0	33,3	100,0	200,0	400,0	1000,0
α	3,9063	1,9960	1,2048	0,4115	0,2083	0,1053	0,0422
λ	39,1	39,9	40,2	41,2	41,7	42,1	42,2
K_D	1,03	0,71	0,48	0,28	0,23	0,23	0,12
\sqrt{c}	0,316	0,224	0,173	0,100	0,071	0,050	0,032

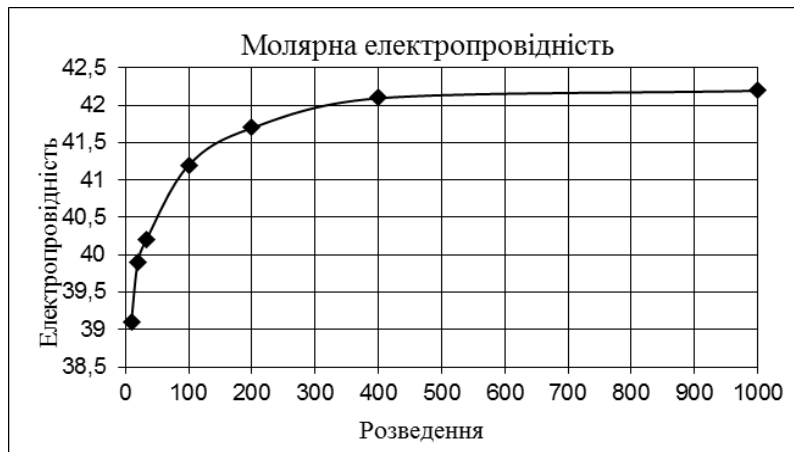


Рис. 4.30. Залежність молярної еквівалентної електропровідності від розведення



Рис. 4.31. Залежність питомої електропровідності від розведення

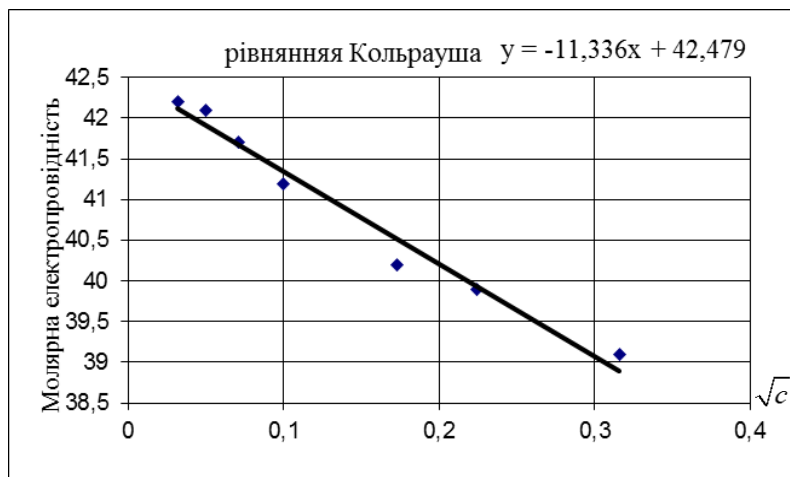


Рис. 4.32. Залежність молярної електропровідності від кореня із концентрації

Електродні процеси. Електрорушійна сила гальванічного елемента

Пристрій, в якому в результаті перебігу окисно-відновної реакції виникає електричний струм, називається гальванічним елементом. Гальванічний елемент складається із двох напівелементів: катода й анода; на катоді протікає реакція відновлення, на аноді – окислювання. У гальванічному елементі процеси окислювання й відновлення розділені (процеси здійснюються на різних електродах). Якщо зневажити дифузійним потенціалом, електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента E визначається як різниця між електродними потенціалами катода й анода: $E = E_+ - E_-$, де E_+ – потенціал більш позитивного електрода (катода). Розмір електродного потенціалу E визначається рівнянням Нернста:

$$E = E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (4.148)$$

де E_+^0 – стандартний електродний потенціал катода; a_{ox} , a_{red} – активності окисленої й відновленої форм; z – кількість електронів у рівнянні електродної реакції; R – газова стала, 8,31 Дж/моль·К.

Електродний потенціал електрода I роду, оборотного стосовно катіона M^{z+} , на якому протікає реакція: $M^{z+} + ze = M^0$ (відповідно до рівняння Нернста) розраховується як

$$E = E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+. \quad (4.149)$$

Як зазначалося раніше, активність іонів пов'язана з їхньою концентрацією співвідношенням: $a_+ = c_+ \cdot \gamma_{\pm}$, і $a_- = c_- \cdot \gamma_{\pm}$, де γ_{\pm} – середній іонний коефіцієнт активності електроліту, що залежить від концентрації розчину (береться з довідника); c_+ і c_- – іонні концентрації катіонів і аніонів, відповідно. У загальному вигляді для електроліту типу K_xA_y іонні концентрації розраховуються за рівнянням як

$$c_{\pm} = c \cdot \gamma_{\pm} \cdot (x^x \cdot y^y)^{\frac{1}{v}} = c \cdot \gamma_{\pm} \cdot L, \quad (4.150)$$

де x – кількість катіонів, y – кількість аніонів у формулі сполуки, $n = x + y$.

При 298 К для бінарного електроліту рівняння Нернста може бути записано:

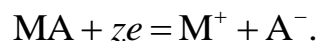
$$E = E^0 + \frac{0,059 \cdot \lg a_+}{z}. \quad (4.151)$$

До електродів першого роду належать і газові електроди (водневий, хлорний, кисневий і т.д.). Потенціал водневого електрода

$$E = \frac{0,059}{\lg a_+} = -0,059 \text{pH}, \quad (4.152)$$

де $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

На електродах II роду, що складаються з металу М, покритого його важкорозчинною сіллю МА і зануреного в розчин, що включає аніони, однакові з аніонами важкорозчинної солі, протікає електродна реакція



Електродний потенціал

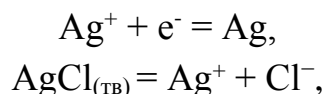
$$E_{M|MA|A^-} = E_{M|MA|A^-}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a^{z-}. \quad (4.153)$$

При температурі 298 К для бінарного електроліту рівняння Нернста може бути записане як

$$E = E^0 - \frac{0,059 \cdot \lg a^{z-}}{z}, \quad (4.154)$$

де a^{z-} – активність аніона.

Електроди другого роду оборотні відносно аніона. Але електроди II роду можна розглядати і як електроди I роду, оборотні відносно катіона. У таких електродах установлюються дві рівноваги: одна – між атомами металу й катіонами важкорозчинної солі, інша – між аніонами важкорозчинної солі й аніоном у розчині. Окисленою формою є важкорозчинна сіль, відновленою – атом металу й аніон розчину. Прикладом може служити хлорсрібний електрод



де перша стадія є потенціалвизначаючим процесом. Активність іонів срібла в розчині визначається добутком розчинності важкорозчинної солі (ДР_{AgCl}), постійним при заданій температурі. Якщо розглядати хлорсрібний електрод як оборотний стосовно катіона, то його потенціал можна обчислити за рівнянням Нернста $E_1 = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$, де $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0,799$ В (стандартний потенціал срібного електрода при $a_{\text{Ag}^+}=1$), a_{Ag^+} – активність іонів срібла.

З іншого боку, відповідно до (4.153) потенціал хлорсрібного електрода

$$E_2 = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}; \quad E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 = 0,222 \text{ В}.$$

Електродні потенціали E_1 і E_2 рівні між собою, тому що визначають потенціал того самого електрода при $T = 298$ К. Дорівнюючи праві частини, одержимо $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$.

З огляду на те, що $\text{ДР} = a_+ \cdot a_-$, після нескладних перетворень одержуємо:

$$0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 0,059 \lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} \quad (4.155)$$

або

$$\lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} = (E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}) / 0,059.$$

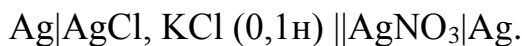
У такий спосіб добуток розчинності важкорозчинної сполуки пов'язаний з потенціалом електродів II роду.



Методика розрахунків добутку розчинності важкорозчинних сполук

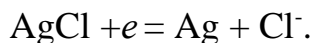
Задача. Розрахувати добуток розчинності AgCl.

Розв'язання. Для визначення ДР AgCl може служити електрохімічний ланцюг із заданою концентрацією іонів срібла в розчині нітрату срібла:



Сумарна реакція в елементі: $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

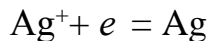
Лівий електрод являє собою електрод II роду, а правий – електрод I роду. На хлорсрібному електроді протікає реакція:



Запишемо вираз для потенціалу:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}; E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,222 \text{ В}.$$

На срібному електроді протікає реакція:



$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}; E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0,799 \text{ В}.$$

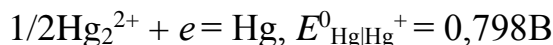
Знаючи концентрацію іонів срібла й скориставшись таблицями коефіцієнтів активності іонів за рівнянням Нернста, визначаємо потенціал катода. Знаючи ЕРС ланцюга й потенціал катода, знаходимо потенціал анода. Потім за розглянутою раніше методикою знаходимо ДР_{AgCl}

$$\lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} = (E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}) / 0,059 = (0,222 - 0,799) / 0,059 = -9,78;$$

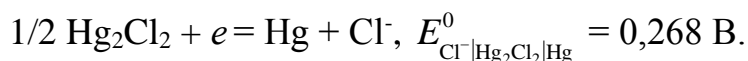
$$\text{ДР} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{іон/л}.$$

Інший спосіб потенціометричного визначення добутку розчинності важкорозчинної солі заснований на вимірі потенціалу електрода, оборотного відносно одного з іонів цієї солі (аніона).

Для прикладу обчислимо добуток розчинності каломелі (Hg_2Cl_2) при $T = 298 \text{ K}$. З таблиць стандартних потенціалів знаходимо потенціал ртутного електрода I роду, на якому протікає така реакція:



і каломельного електрода з реакцією



Кількість еквівалентів у молекулі каломелі $n = 2$.

Звідси за рівнянням:

$$\lg \text{ДР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \frac{2 \cdot \left(E_{\text{Cl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^0 - E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}^0 \right)}{0,059} = 2 \cdot \frac{(0,286 - 0,798)}{0,059} = -17,97$$

$$\text{ДР}_{298} = 1,1 \cdot 10^{-18}.$$

Електроди другого роду використовують як електроди порівняння. Найбільш відомими електродами порівняння є хлорсрібний ($\text{KCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$) і каломельний ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$) електроди, потенціали яких E_{xc} та $K_{\text{кал}}$ відповідно дорівнюють:

$$E_{\text{xc}} = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (T - 298), \quad (4.156)$$

$$K_{\text{кал}} = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4} (T - 298). \quad (4.157)$$

Окисно-відновні електроди, як правило, складаються з інертного металу (наприклад, платини), зануреного в розчин, що містить речовину з різним ступенем окислювання Ox і Red . Рівняння потенціалвизначаючої реакції має вигляд $\text{Ox} + ne = \text{Red}$. До окисно-відновних електродів належать, наприклад, електроди, в яких окислена й відновлена форми сполуки являють собою іони, причому електродна реакція полягає в зміні їхнього ступеня окислювання. Потенціал окисно-відновного електрода ($E_{\text{Red}|\text{Ox}}$):

$$E_{\text{Red}|\text{Ox}} = E_{\text{Red}|\text{Ox}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (4.158)$$

За допомогою ЕРС гальванічного елемента з одним електролітом, оборотним відносно катіона й аніона цього електроліту, можна визначити також середній іонний коефіцієнт активності γ_{\pm} цього електроліту:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{zF}{vRT} (E - E^0) + \ln L \cdot c, \quad (4.159)$$

де $L = v_{\pm} = \sqrt{v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}}}$; c – концентрація електроліту.

Якщо виміряти ЕРС гальванічного елемента E при різних температурах, можна визначити для реакції, що протікає в цьому елементі, його основні термодинамічні характеристики (ізобарний потенціал ΔG , ентальпію ΔH й ентропію ΔS).

ЕРС елемента визначається зменшенням ізобарного потенціалу оборотного процесу:

$$-\Delta G = zFE \quad \text{і} \quad \ln K_a = \frac{zF}{RT} E^0, \quad (4.160)$$

де K_a – константа рівноваги реакції; z – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі; F – стала Фарадея, рівна 96500 Кл.

Скориставшись рівнянням Гіббса – Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad \text{і} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (4.161)$$

можна розрахувати зміну ентропії й ентальпії реакції:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad \Delta H = -zFE + zFN \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (4.162)$$

Таким чином, якщо відомі потенціал одного з електродів і ЕРС елемента, то можна визначити потенціал іншого електрода, знайти активність іонів у розчинах, розрахувати рН розчину або добуток розчинності важкорозчинних сполук і розрахувати середній іонний коефіцієнт активності γ_{\pm} електроліту.



Методика розрахунків основних характеристик гальванічних елементів

Написати електродні реакції й розрахувати ЕРС гальванічних елементів, концентрації електролітів представлені в моль/л. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атм. Температура $T = 298 \text{ K}$. Середні коефіцієнти активності й стандартні електродні потенціали взяти з [9]. Дифузійні потенціали не враховувати.

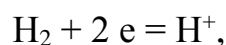
Задача.

Написати електродну реакцію й розрахувати ЕРС гальванічного елемента $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$.

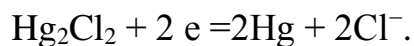
Концентрація електроліту дорівнює 0,15 моль/літр. У газових електродах тиск газу дорівнює 1 атм. Температура 298 К. Дифузійні потенціали не враховувати.

Розв'язання. І спосіб.

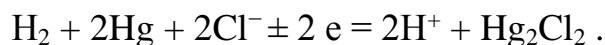
Напишемо реакції, що протікають на електродах. На негативному електроді йде реакція



на позитивному



Загальне рівняння реакції, що протікає в гальванічному елементі, одержуємо за допомогою алгебраїчного додавання електродних реакцій:



Стандартні потенціали знаходимо з довідкових даних:

$$E_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 = 0,286 \text{ В}, \quad E_{\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+}^0 = 0, \quad \text{таким чином, ЕРС гальванічного}$$

елемента $E^0 = 0,268 - 0 = 0,286 \text{ В}$.

Для цієї реакції відповідно до рівняння Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}.$$

Активності Hg, твердої Hg_2Cl_2 і H_2 рівні 1, тобто ЕРС елемента дорівнює $E - 0,268 - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$.

Оскільки $a_+ \cdot a_- = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2$, то $E = 0,268 - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\pm}^2)$.

Згідно з довідковими даними, середній коефіцієнт активності в розчині HCl з концентрацією $c = 0,15$ моль/л, $\gamma_{\pm} = 0,8895$. $a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$; а $c_{\pm} = c(x^x y^y)^{1/n}$; $a_{\pm} = 0,15 \cdot 1 \cdot 0,8895 = 0,133$.

Таким чином,

$$E = 0,268 - 0,059 \lg (0,133)^2 = 0,371 \text{ В.}$$

Розв'язання. II спосіб.

Це завдання можна розв'язати іншим способом, розрахувавши за формулою Нернста потенціал кожного електрода окремо. ЕРС ланцюга дорівнюватиме різниці між потенціалами катода й анода. Оскільки при розв'язанні використовувалося те саме рівняння, результати повинні збігтися.

На катоді протікає така реакція: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$.

При $T = 298 \text{ К}$ стандартний електродний потенціал каломельного електрода $E^0_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = 268 \text{ В}$. Визначимо за рівнянням Нернста потенціал каломельного електрода в цьому розчині

$$E_+ = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-} = 0,268 - 0,059 \lg(0,15 \cdot 0,8895) = 0,3196 \text{ В.}$$

Аналогічно розрахуємо потенціал анода (стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю): $E_- = 0,059 \cdot \lg 0,133 = -0,0516 \text{ В}$.

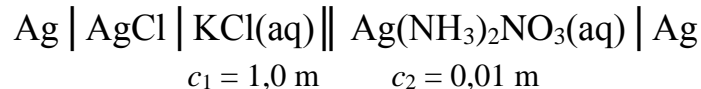
ЕРС всього ланцюга: $0,3195 - (-0,516) = 0,371 \text{ В}$.

Цей елемент є хімічним без переносу. Складається з газового електрода й електрода II роду.



**Контрольні запитання до лабораторної роботи
«Визначення електрорушійної сили (ЕРС)
гальванічних елементів»**

1. Визначити ЕРС ланцюга при $T = 298 \text{ K}$:



якщо $E^0(\text{Cl}^-:\text{AgCl}:\text{Ag}) = 0,222 \text{ В}$; $E^0(\text{Ag(NH}_3)_2^+ \mid \text{Ag}) = 0,373 \text{ В}$. Середні коефіцієнти активності $f(\text{KCl}) = 0,606$ і $f(\text{Ag(NH}_3)_2\text{NO}_3) = 0,430$.

2. Чи впливає присутність сторонніх індиферентних іонів на потенціал електрода першого роду в розчині малої й помірної концентрації?

3. Яку функцію виконує елемент Вестона при вимірі ЕРС гальванічного елемента?

4. Що відбудеться, якщо помістити пластинку Zn у розчин CuSO_4 ? Записати електродну реакцію.

5. Визначити добуток розчинності $\text{ДР}(\text{AgBr})$ при $T = 323\text{K}$, якщо при цій температурі стандартні потенціали $E^0(\text{Ag} \mid \text{AgBr} \mid \text{KBr}) = 0,046 \text{ В}$ і $E^0(\text{Ag} \mid \text{Ag}^+) = 0,749 \text{ В}$.

6. Що являють собою кислотні акумулятори? Навести приклади, записати електродні реакції.

7. Записати електрохімічний ланцюг гальванічного елемента Даніеля-Якобі. Указати місця виникнення стрибків потенціалів.

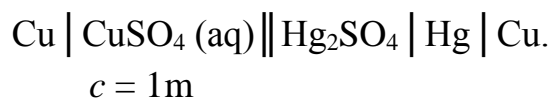
8. Яким тепловим ефектом супроводжується робота елемента Даніеля-Якобі?

9. Що являє собою дифузійний потенціал, як його виміряти, як його можна усунути в експерименті?

10. Чим визначається знак електродних потенціалів у концентраційному гальванічному елементі? Навести приклади.

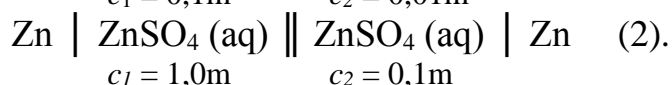
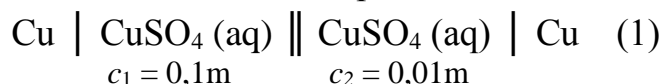
11. Чи можна обчислити ЕРС гальванічного елемента з теплового ефекту хімічного процесу, що протікає в ньому?

12. Користуючись даними довідника [9], розрахувати при $T = 298 \text{ K}$ ЕРС гальванічного елемента



13. Записати основне рівняння термодинаміки хімічного гальванічного елемента.

14. Зневажаючи дифузійним потенціалом, зрівняти за величиною ЕРС такі гальванічні елементи, взяті при однаковій температурі:



15. У чому полягає експериментальний метод визначення нормального електродного потенціалу металу?

16. Яка ЕРС ланцюга, складеного з Ag і Cu електродів, занурених у розчини їх азотнокислих солей з відношенням концентрацій 1:10 відповідно? Використовувати дані довідника [9].

17. Навести приклади хімічних гальванічних елементів і пояснити принцип їхньої роботи.

18. При $T = 298 \text{ K}$ $E^0(\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,005)) = +0,272 \text{ В}$. Обчислити стандартний потенціал мідного електрода.

19. Які фактори впливають на величину електродного потенціалу? За якою формулою можна її розрахувати?

20. Яким тепловим ефектом супроводжується робота ланцюга з від'ємним температурним коефіцієнтом?

21. У гальванічному елементі протікає реакція утворення газоподібних продуктів з конденсованих вихідних речовин. Чи впливає і як збільшення зовнішнього тиску на величину ЕРС?

22. Для яких гальванічних елементів величина ЕРС не залежить від величин стандартних електродних потенціалів? Навести приклади.

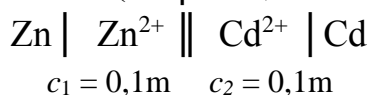
23. Розрахувати $E^0(\text{Ag} \mid \text{AgI} \mid \text{KI})$ при $T = 286 \text{ K}$, якщо при цій температурі $\text{ДР}(\text{Ag}) = 0,32 \cdot 10^{-16}$, а $E^0(\text{Ag} \mid \text{Ag}^+) = +0,944 \text{ В}$.

24. Яким тепловим ефектом супроводжується робота ланцюга з додатним температурним коефіцієнтом?

25. ЕРС гальванічного елемента як функція температури виражається рівнянням $E = A + BT$. Вивести рівняння для розрахунку ΔS , ΔG і ΔH при температурі T .

26. Чи міняється і як внутрішня енергія гальванічного елемента, якщо його ЕРС не залежить від температури? Чому?

27. Розрахувати ЕРС ланцюга на основі величин електродних потенціалів: $E^0(\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ В}$, $E^0(\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}) = -0,403 \text{ В}$.



Який з електродів буде негативним полюсом?

28. Чи можливий електрохімічний ланцюг, що здійснює роботу винятково за рахунок поглинання теплоти з навколишнього середовища? Які параметри такого ланцюга?

29. Як впливає температура на ЕРС гальванічного елемента? Навести приклади.

30. Чи здійснюється у водному розчині при $T = 298 \text{ К}$ реакція за рівнянням $\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$, якщо $a_{\text{Ag}^+} = 1$, $a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,01$? Визначити константу рівноваги цієї реакції при $T = 298 \text{ К}$. [9]

31. Як у лабораторній роботі здійснюється визначення нормального потенціалу Cu -електрода? Записати ланцюг.

32. Чи включає ЕРС ланцюга контактну різницю потенціалів?

33. Що означає термін «стандартний потенціал даного електрода»? Від чого він залежить? Що таке «електрохімічний ряд напруг»?

34. Визначити ЕРС елемента $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$, якщо активності іонів нікелю й кадмію в розчинах рівні 1 і $E^0(\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}) = -0,403 \text{ В}$, $E^0(\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}) = -0,250 \text{ В}$.

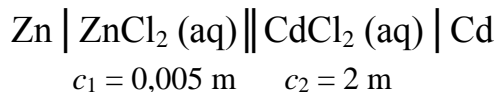
35. У чому суть компенсаційного методу виміру ЕРС?

36. Чим визначається точність виміру ЕРС за допомогою потенціометра, вольтметра? Обґрунтувати відповідь.

37. У чому суть електролітичного рафінування металів?

38. Що називається лужним акумулятором? Навести приклади. Записати електродні реакції.

39. При $T = 298\text{K}$ обчислити ЕРС елемента:

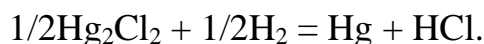


Стандартні електродні потенціали відповідно: $E^0_{(\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+})} = -0,402 \text{ В}$; $E^0_{(\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+})} = -0,763 \text{ В}$. Середні коефіцієнти активності в розчинах зазначених концентрацій $f(\text{CdCl}_2) = 0,044$ і $f(\text{ZnCl}_2) = 0,789$. Чи можливо за рахунок зміни концентрацій іонів кадмію й цинку в розчинах змінити напрямок струму в елементі?

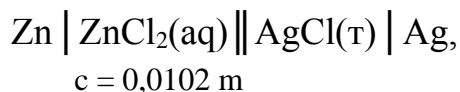
40. Як у лабораторній роботі здійснюється визначення нормального потенціалу Zn-електрода? Який електричний ланцюг при цьому використовується?

41. Яка термодинамічна умова відсутності заряду на поверхні металу, зануреного в розчин своєї солі?

42. Скласти елемент, в якому протікає така хімічна реакція:



43. Визначити ЕРС гальванічного елемента



якщо середній коефіцієнт активності $f(\text{ZnCl}_2) = 0,714$, а стандартні потенціали електродів $E^0_{(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn})} = -0,758 \text{ В}$ і $E^0_{(\text{Ag} \mid \text{AgCl}(\text{T}) \mid \text{Cl}^-)} = +0,226 \text{ В}$.

44. Що відбудеться, якщо в елементі Даніеля-Якобі усунути роздільну перегородку, перемішати розчини ZnSO_4 (1m) і CuSO_4 (1m), а потім спробувати виміряти ЕРС за допомогою потенціометра?

45. Які гальванічні елементи називаються концентраційними без переносу та з переносом? Навести приклади.

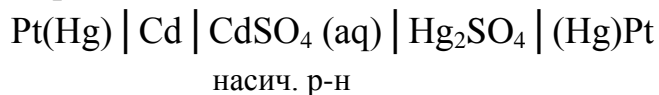
46. Чи може ЕРС гальванічного елемента бути від'ємною величиною? Обґрунтувати відповідь.

47. Для чого в гальванічному елементі Даніеля-Якобі використовують сольовий місток?

48. Для чого застосовують процедуру амальгамування електродів?

49. Який електрод у концентраційній схемі вважають позитивним?

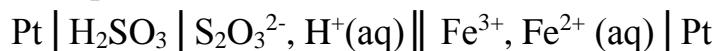
50. Схема нормального елемента Вестона:



Записати електродні реакції й визначити ЕРС.

51. Гальванічний елемент здійснює електричну роботу без зміни внутрішньої енергії. Який знак у цьому випадку має температурний коефіцієнт ЕРС?

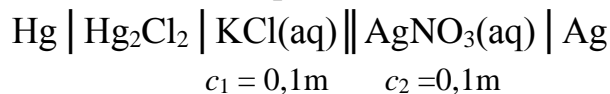
52. Для електрохімічної схеми



записати електродні реакції й визначити ЕРС.

53. Записати схеми електродів, оборотних відносно катіонів (аніонів).

54. При $T = 298\text{K}$ ЕРС електрохімічного елемента $E = 0,399\text{ В}$.



Визначити стандартний електродний потенціал срібного електрода, якщо потенціал децимолярного каломельного електрода $E^0_{(\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}(\text{aq}))} = 0,336\text{ В}$, а середній коефіцієнт активності $f_{(\text{AgNO}_3)} = 0,77$ в $0,1\text{m}$ розчині.

55. Записати нормальний потенціал хлорсрібного електрода.

56. В елементі Даніеля-Якобі звичайного типу Cu має відносно Zn додатний заряд. Чи можлива зміна знака ЕРС?

57. Записати рівняння хімічної реакції, розрахувати зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG і константу рівноваги K_d , якщо ЕРС елемента



при $T = 298\text{K}$ $E = 0,313\text{ В}$.

58. Чи можлива зміна знака ЕРС у мідно-срібному елементі?

59. Для гальванічного елемента, що працює в оборотних умовах, ЕРС при $T_2 = 298\text{ К}$ більша, ніж при $T_1 = 273\text{ К}$. Цей елемент працює з виділенням або поглинанням тепла?

60. Чи впливає і як присутність сторонніх іонів у розчині малої й помірної концентрації на потенціал каломельного електрода?



Контрольні запитання до роботи
«Визначення константи дисоціації (K_d)
слабкого електроліту»

1. Чи зміниться і як опір водного розчину луку, якщо до нього додати розчин сильної кислоти? Навести графік.
2. Які характеристики електроліту можна розрахувати, якщо відомі питома електропровідність κ , концентрація c і гранична рухливість іонів u_∞ ?
3. Чи змінюється ступінь дисоціації α слабкого електроліту у водному розчині зі збільшенням температури T ?
4. Ступінь дисоціації оцтової кислоти в $0,1M$ розчині $\alpha = 1,32 \cdot 10^{-2}$. Знайти константу дисоціації кислоти K_d і значення pK_d .
5. Як змінюється термодинамічна константа дисоціації K_d і ступінь дисоціації α фенолу C_6H_5OH , якщо до розчину додати 10^{-6} м^3 $NaOH$?
6. Від яких факторів залежить константа дисоціації електроліту?
7. Як експериментально визначити зменшення електропровідності, обумовлене електрофоретичним гальмуванням?
8. Константа дисоціації синильної кислоти дорівнює $7,9 \cdot 10^{-10}$. Знайти ступінь дисоціації HCN в $0,001M$ розчині.
9. Що таке гранична еквівалентна електропровідність електроліту λ_∞ і як її розрахувати?
10. Як змінюється константа дисоціації K_d електроліту зі збільшенням діелектричної проникності розчинника ϵ , якщо порівнювати розчинники, близькі за властивостями?
11. Які причини дисоціації електролітів у розчині на іони?
12. Обчислити концентрацію іонів водню в $0,1M$ розчині хлорноватистої кислоти ($HOCl$), якщо $K_d = 5 \cdot 10^{-8}$.

13. Які дані про електропровідність розчину слабого електроліту необхідні для розрахунку теплоти дисоціації електроліту?

14. Дві одноосновні органічні кислоти при деякій концентрації C мають різні ступені дисоціації: $\alpha_1 = 0,2$, $\alpha_2 = 0,5$. Константа дисоціації K_d якої кислоти більша й у скільки разів?

15. Сформулювати закон незалежного переміщення іонів (закон Кольрауша).

16. У скільки разів зміниться концентрація іонів водню в $0,2M$ розчині мурашиної кислоти $HCOOH$ ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$), якщо до 1 дм^3 додати $0,1$ моль $HCOONa$? Вважати сіль повністю дисоційованою.

17. Чи зміниться і як константа дисоціації K_d слабого електроліту, якщо як розчинник замість води взяти метанол? Хімічна взаємодія між розчиненою речовиною й розчинником відсутня.

18. Чи залежить ступінь дисоціації α слабого електроліту у водному розчині від температури T і концентрації c ?

19. Навести криву кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою та пояснити її.

20. Константа дисоціації масляної кислоти (C_3H_7COOH) $K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Обчислити ступінь її дисоціації α в $0,005M$ розчині.

21. Виразити константу повної дисоціації вугільної кислоти H_2CO_3 через ступінь дисоціації α і загальну концентрацію електроліту c .

22. Величини pK для хлорної й азотної кислот в оцтовій кислоті як розчиннику відповідно дорівнюють $4,95$ і $9,38$. Яка з них у цьому розчиннику є більш сильною?

23. Навести криву кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою та пояснити її.

24. Знайти ступінь дисоціації α хлорноватистої кислоти $HOCl$ в $0,2N$ розчині.

25. Які основні положення теорії електролітичної дисоціації електролітів?

26. Які властивості розведених розчинів сильних електролітів типу 1 – 1 змінюються пропорційно кореню квадратному з молярної концентрації ($a, \alpha, \lambda, \lambda_{\infty}, I\gamma, k, \pi$)?

27. Чи зміниться і як питома електропровідність водного розчину сильної кислоти при додаванні розчину луку?

28. Ступінь дисоціації мурашиної кислоти HCOOH в 0,2N розчині дорівнює 0,03. Визначити константу дисоціації кислоти й значення рН.

29. Сформулювати закон розведення Оствальда (залежність константи дисоціації K_d від ступеня дисоціації α і розведення V розчину слабого електроліту).

30. Яка властивість розчинника є визначальною у його здатності іонізувати розчинену речовину?

31. Сформулювати правило іонної сили (закон Дебая – Хюккеля).

32. При якій концентрації розчину C ступінь дисоціації азотистої кислоти HNO₂ буде $\alpha = 0,2$ ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$)?

33. Навести залежності питомої κ , еквівалентної λ електропровідності від концентрації c для сильного й слабого електроліту.

34. Який об'єм 0,15N розчину електроліту потрібно влити в посудину з електродами, розташованими на відстані 1 см один від одного, щоб обмірювана питома електропровідність κ відповідала еквівалентній електропровідності λ цього розчину?

35. У чому переваги методу кондуктометричного титрування?

36. В 0,1N розчині ступінь дисоціації оцтової кислоти CH₃COOH $\alpha_1 = 1,32 \cdot 10^{-2}$. При якій концентрації азотистої кислоти HNO₂ ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$) її ступінь дисоціації α буде таким самим?

37. Визначити H⁺ і OH⁻ у розчині, у якого рН = 6,2.

38. Як пов'язані між собою питома κ (ом⁻¹·см⁻¹) й еквівалентна λ (ом⁻¹·см⁻²·г-екв⁻¹) електропровідності розчину електроліту?

39. Навести криву кондуктометричного титрування в координатах питома електропровідність κ – об'єм луку V для суміші мурашиної й соляної кислот.

40. Чому дорівнює концентрація іонів водню H^+ у водному розчині мурашиної кислоти, якщо $\alpha = 0,03$ ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$)?

41. Якими способами можна виміряти абсолютну швидкість руху іонів у розчині? Від яких факторів вона залежить?

42. У якому випадку питома електропровідність κ електроліту є і його еквівалентною електропровідністю λ ?

43. Які з таких факторів впливають на еквівалентну електропровідність електролітів: концентрація електроліту c , ступінь дисоціації α , температура T , в'язкість розчину η , стала посудини для виміру електропровідності f , радіус іона r , площа електродів S ?

44. У скільки разів зміниться концентрація іонів водню, якщо до 1 дм³ 0,005М розчину оцтової кислоти додати 0,05 моль ацетату натрію?

45. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти в 0,2N розчині $\alpha = 0,03$. Обчислити значення H^+ , OH^- і рОН для цього розчину.

46. Навести залежності еквівалентної електропровідності від концентрації для слабких електролітів.

47. У чому полягає основна відмінність електричної схеми для виміру електропровідності розчинів електролітів від схеми для виміру електропровідності провідників 1-го роду?

48. Розрахувати концентрацію іонів CH_3COO^- у розчині, 1 дм³ якого містить 1 моль CH_3COOH і 0,1 моль HCl , вважаючи дисоціацію останнього повною.

49. Чому дорівнює концентрація гідроксид-іонів у розчині з рН = 10,8?

50. Навести рівняння, що зв'язує питому електропровідність розчину електроліту κ , константу комірки f і опір розчину R . Як змінюється питома електропровідність κ водного розчину слабкого електроліту зі зростанням концентрації розчину c ?

51. Як залежить радіус іонної атмосфери від концентрації сильного електроліту?

52. Обчислити іонну силу I і активність іонів a у розчині, що містить $0,01\text{M MgSO}_4$ і $0,01\text{M MgCl}_2$.

53. Знайти молярну концентрацію іонів OH^- у водному розчині, концентрація іонів H^+ у якому дорівнює 10^{-3} .

54. Як залежить середній коефіцієнт активності від концентрації сильного електроліту (у широкому діапазоні концентрацій)?

55. Зіставити іонні сили I двох розчинів AgNO_3 і $\text{Co}(\text{Cl}_4)_2$ при однаковій концентрації c . Для якого розчину іонна сила більша, у скільки разів?

56. Обчислити наближене значення активності іонів K^+ і SO_4^{2-} у $0,01\text{M}$ розчині K_2SO_4 .

57. Обчислити pH $0,01\text{N}$ розчину оцтової кислоти, в якому ступінь дисоціації кислоти $\alpha = 0,042$.

58. При нагріванні від 273 до 293 К ступінь дисоціації α_1 слабого бінарного електроліту 1 у водному розчині збільшилася вдвічі, а ступінь дисоціації α_2 слабого бінарного електроліту 2 тієї ж концентрації — учетверо. Для якого електроліту теплота дисоціації більше?

59. Як експериментально визначити зменшення еквівалентної електропровідності, обумовлене електрорелаксаційним гальмуванням іонів?

60. Обчислити іонну силу I і активність іонів a у розчині, що містить $0,01\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$ і $0,01\text{M CaCl}_2$.

61. Чи можна передбачити, у якого з іонів Li^+ , Rb^+ , Ca^{2+} більша величина сольватації?

62. За рахунок чого головним чином виходить більша енергія, необхідна для руйнування порівняно міцних іонних кристалічних ґрат при розчиненні електролітів?

63. Навести графіки залежності питомої електропровідності від концентрації й розведення для сильних і слабких електролітів. Чи залежить ця величина від температури?

64. Чому за величиною еквівалентні електропровідності водних розчинів хлоридів металів першої групи розташовуються в порядку, зворотному порядку розташування цих самих солей у розплавах?

65. Якими способами можна виміряти абсолютну швидкість руху іонів у розчині? Від яких факторів вона залежить?

66. Який зв'язок між рухливістю іонів та їхньою абсолютною швидкістю? Яку розмірність вони мають?

67. Якому закону підпорядковуються слабкі електроліти й у чому його смисл?

68. Чому методом виміру електропровідності електролітів можна визначити істинний ступінь дисоціації в слабких електролітах і тільки уявний в сильних?

69. Чим обумовлюється збільшення істинного ступеня дисоціації з розведенням у слабких електролітів і уявного – в сильних?

70. Як буде мінятися розчинність важкорозчинної солі з додаванням до розчину інших електролітів, що містять і не містять однойменний аніон або катіон з важкорозчинною сіллю електроліту?

71. Що таке іонна сила розчину? Розрахуйте величину іонної сили для 0,01 М розчину $Al_2(SO_4)_3$.

72. У чому полягає правило іонної сили?

73. У чому полягає ефект Вина? Як його можна пояснити? Чи спостерігається ефект Вина в розчинах слабких електролітів? При яких значеннях напруженості поля цей ефект може бути виявлений?

74. Яка закономірність зміни констант дисоціації слабких кислот і іонного добутку води від температури від 0 до 100 °С?

75. Чи можна визначити теплоту дисоціації води й оцтової кислоти методом електропровідності?

5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Вивчаючи цей розділ фізичної хімії, ми ознайомимся з основними поняттями хімічної кінетики, усвідомимо особливості опису хімічних реакцій у межах формальної кінетики та визначимо методи розрахунку кінетичних характеристик хімічних реакцій.

Основні поняття хімічної кінетики

У попередніх розділах ми розглядали хімічні системи в межах термодинамічного підходу. Термодинамічний розгляд хімічних систем дозволяє дати відповіді на такі найважливіші питання, як тепловий ефект процесу, можливість мимовільного перебігу, глибина його перебігу або ступінь перетворення речовин. Хімічна термодинаміка може відповісти на ці питання, тому що при розгляді хімічних систем у своїх висновках спирається на функції стану – функції, значення яких не залежать від перебігу процесу. *Хімічна термодинаміка* може відповісти на ці питання, тому що при розгляді хімічних систем вона «відмовилася» від такого важливого параметра, як час, тобто «дивиться» на хімічні системи поза часом. У цьому зв'язку *хімічна термодинаміка*, давши, наприклад, позитивну відповідь на можливість мимовільного перебігу процесу, не може дати відповідь на запитання, за яким механізмом процес буде протікати. Причому неможливість дати таку відповідь принципова, тому що в хімічній термодинаміці немає «засобів», щоб відповісти на це запитання. Відповідь на запитання, як протікають процеси, можна одержати в рамках кінетичного підходу в розгляді хімічних систем.

Хімічна кінетика – це наука про хімічний процес, його механізми й закономірності перебігу в часі.

Принципова відмінність хімічної кінетики від термодинамічного розгляду хімічних систем, що використовувався в попередніх розділах, полягає в появі нового параметра – часу.

Основним об'єктом дослідження хімічної кінетики є взаємодія, тому дуже часто хімічну кінетику «не цікавлять» продукти реакції. Для хімічної кінетики головне – зрозуміти й описати механізм взаємодії.

Хімічна кінетика як вчення містить у собі такі розділи:

- *формальна кінетика*;
- *теорії хімічної кінетики*;
- *каталіз*.

Формальна кінетика встановлює закономірності перебігу хімічних реакцій у часі, не вдаючись у механізм їхнього протікання. Вона встановлює зв'язок між швидкістю хімічної реакції й концентраціями реагуючих речовин.

У теоріях хімічної кінетики розглядаються фізичні й математичні моделі елементарного акту хімічної взаємодії.

Каталіз розглядає специфічний (часто величезний) вплив на швидкість реакції речовин, що формально не входять у рівняння реакції.

Серед різних класифікацій хімічних реакцій, що використовуються у хімічній кінетиці, виділимо гомогенні й гетерогенні реакції, а також прості й складні реакції.

Гомогенними називаються реакції, в яких речовини, що вступають у реакцію, перебувають в одній фазі. **У гетерогенних реакціях** речовини, що вступають у реакцію, перебувають у різних фазах.

Прості (елементарні однобічні) реакції протікають за одну елементарну стадію. **Елементарну стадію розуміють як одиничну взаємодію реагуючих частинок.**

У складних реакціях спостерігається або одночасний перебіг декількох елементарних стадій, або утворення продукту відбувається через ряд елементарних стадій.

До основних понять кінетики належить поняття швидкості реакції.

Швидкість хімічної реакції за даною речовиною – це зміна кількості i -тої речовини за одиницю часу в одиниці реакційного простору:

$$w = \pm \frac{1}{R} \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (5.163)$$

Це визначення потребує деяких роз'яснень. Оскільки в реакції беруть участь кілька речовин, швидкість кожної з них буде різною. Кількість молів (кількість речовини) для вихідних речовин під час реакції зменшується, тому похідна в рівнянні (5.163) від'ємна, та її беруть зі знаком мінус, щоб одержати значення швидкості додатним (швидкість домовилися завжди брати додатною). Для продуктів реакції похідну беруть зі своїм знаком. Речовини реагують у кількостях, пропорційних стехіометричним коефіцієнтам, якщо кількості виражати в молях молекул. Тому швидкість реакції, виражена за різними речовинами, буде кратна стехіометричному коефіцієнту. У цьому зв'язку в деяких підручниках вводиться поняття істинної швидкості реакції:

$$w = \frac{1}{\pm \nu_i} \frac{1}{R} \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (5.164)$$

де $\pm \nu_i$ – стехіометричний коефіцієнт.

Якщо ж виразити кількості реагуючих речовин у молях еквівалентів, то в цьому випадку речовини реагують у співвідношенні один до одного, і розходжень у швидкостях, зв'язаних зі стехіометричними коефіцієнтами, не буде. У цьому зв'язку найбільш зручно і коректно користуватися поняттям швидкості реакції за даною речовиною. Інакше кажучи, якщо говорять про швидкість реакції, завжди необхідно вказувати, за якою речовиною її визначено.

Нарешті, у формулах (5.163) і (5.164) є змінна R , що позначає одиницю реакційного простору. У випадку гомогенних реакцій як одиниця реакційного простору виступає одиниця об'єму $R \equiv V$, тоді для швидкості реакції маємо:

$$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (5.165)$$

Якщо при цьому реакція протікає в умовах сталості об'єму, наприклад, у розчині, одержимо звичну розмірність швидкості реакції:

$$w = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{d\tau} = \pm \frac{dc_i}{d\tau}, \quad (5.166)$$

тобто швидкість хімічної реакції – це зміна концентрації за одиницю часу.

Для гетерогенних реакцій як одиниця реакційного простору виступає одиниця площі $R \equiv S$, і для швидкості реакції маємо:

$$w = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (5.167)$$

З останнього випливає, що вже на початковому етапі кінетика розпадається на дві зовсім різні «галузі»: гомогенні й гетерогенні реакції. Як стане ясно пізніше, вони відрізняються не тільки визначенням поняття швидкості, але й механізмом перебігу. Більше того, таких «галузей» у хімічній кінетиці більше ніж дві. Це відбиває реальну дійсність. Якщо в хімічній термодинаміці розглядаються тільки початкові й кінцеві стани, об'єктом вивчення хімічної кінетики є механізми перетворення, що відзначаються різноманіттям. У цьому зв'язку хімічна кінетика на відміну від термодинаміки не так однозначна й часто для опису процесів спирається на дослідні дані, оскільки тільки на основі теоретичних подань зробити це не вдається.

Основні поняття формальної кінетики

Розглянемо гомогенну газофазну реакцію, що протікає при постійному об'ємі:



Тут A_i – реагуючі речовини, v_i – стехіометричні коефіцієнти. Відзначимо також, що в рівнянні реакції (5.168) не приводяться продукти

реакції, оскільки хімічна кінетика, як відзначалося вище, описує взаємодію, а не її результат.

Відповідно до основного постулату формальної кінетики, сформульованого Гульдбергом і Вааге, швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у деяких степенях.

Для швидкості реакції за речовиною A_1 будемо мати:

$$w = -\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = k \cdot c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot c_{A_3}^{n_3}. \quad (5.169)$$

Вираз (5.169) відомий також як закон дії мас хімічної кінетики або диференціальне кінетичне рівняння формальної кінетики в загальному вигляді.

Показник степеня, до якого підносять концентрації речовини у кінетичному рівнянні реакції, одержав назву часткового порядку реакції, або порядку реакції за цією речовиною. **Сума часткових порядків**

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad (5.170)$$

називається загальним порядком реакції.

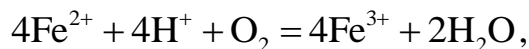
Підкреслимо на цьому етапі, що частковий порядок – це деякий показник степеня й нічого більше. Частковий порядок реакції відображає ступінь впливу концентрації даної речовини на швидкість хімічної реакції. Але оскільки формальна кінетика не розкриває механізму реакції, частковий порядок реакції фізичного смислу не має. Загальний порядок реакції може набувати значення від нуля до трьох, включаючи дробові значення.

До поняття порядку реакції щільно примикає поняття молекулярності реакції. **Молекулярність хімічної реакції – кількість частинок, що беруть участь в елементарному акті цієї реакції.**

Залежно від кількості таких молекул розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні й тримолекулярні реакції. Легко зрозуміти, що молекулярність може бути тільки цілим числом не менше одиниці. Оскільки молекулярність – це кількість частинок, що беруть участь в еле-

ментарному акті взаємодії, тобто кількість частинок, які мають одночасно зустрітися в якій-небудь точці простору, вона не набуває значень більше трьох.

Розглянемо, наприклад, реакцію:



в якій, якщо формально дивитися на хімічне рівняння реакції, має брати участь дев'ять частинок. Інакше кажучи, для одержання продуктів реакції в одній точці простору одночасно повинні зустрітися й прореагувати дев'ять (!!!) частинок. Імовірність такої події практично дорівнює нулю. Тому такого типу реакції протікають за складним багатостадійним механізмом, молекулярність кожної зі стадій якого через імовірнісні вимоги не перевищує трьох.

У цьому зв'язку зробимо дуже важливе зауваження. Хімічне рівняння реакції відображає тільки матеріальний баланс перетворення одних речовин в інші й зовсім нічого не «говорить» про механізм перебігу процесу. Тому зробити висновок про молекулярності реакції за її хімічним рівнянням не можливо. Щодо хімічного рівняння реакції можна однозначно стверджувати, що реакція складна, якщо сума стехіометричних коефіцієнтів для вихідних речовин більше трьох. Для того щоб точно знати молекулярність реакції, необхідно знати механізм взаємодії. А для цього найчастіше необхідно провести попереднє експериментальне дослідження реакції, що цікавить.

Якщо ж механізм реакції відомий і якщо реакція є простою, тобто протікає за одну стадію, то молекулярність визначить порядок реакції, інакше кажучи, порядок і молекулярність реакції збігаються й збігаються зі значеннями стехіометричних коефіцієнтів для вихідних речовин у хімічному рівнянні реакції.

У цьому зв'язку зрозуміло, що для простих реакцій порядок набуває цілочислового значення. Такі реакції відповідно одержали назви реакцій першого, другого або третього порядку.

У той же час, якщо реакція має цілочислове значення порядку, то це аж ніяк не є свідченням того, що вона є простою. Такі реакції називаються формально простими. Для складних реакцій частковий і загальний порядок можуть набувати дробових значень, але загальний порядок реакції, навпвки, не може бути більше трьох. Дробовий порядок є свідченням перебігу реакції за складним механізмом.

Коефіцієнт k у кінетичному рівнянні реакції (5.169) **називається константою швидкості** хімічної реакції і є одним з основних понять хімічної кінетики.

З рівняння (5.169) легко бачити, що швидкість реакції числово дорівнює константі швидкості, якщо концентрації всіх реагуючих речовин рівні й дорівнюють одиниці. Таким чином, **константа швидкості хімічної реакції – це швидкість хімічної реакції при одиничних концентраціях реагуючих речовин.**

Формальна кінетика простих одnobічних реакцій

Розглянемо реакцію першого порядку. Якщо вона проста, то вона має бути мономолекулярною, а відповідне їй схематичне рівняння реакції має вигляд:



Для такої реакції (коли б вона була елементарною реакцією або формально простою реакцією) вираз для швидкості (воно ж диференціальне кінетичне рівняння) набуває вигляду:

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A.$$

Розділивши змінні, одержимо:

$$-\frac{dc_A}{c_A} = -\frac{dc}{c} = kd\tau.$$

Проінтегруємо цей вираз, зважаючи на те, що в початковий момент часу ($\tau = 0$) концентрація речовини A (початкова концентрація) дорівнює c_0 , а в момент часу τ – це поточна концентрація c_A , або c :

$$\int_0^{\tau} k d\tau = k \int_0^{\tau} d\tau = - \int_{c_0}^c \frac{dc}{c}.$$

Інтегрування лівої частини цього рівняння в межах від 0 до τ і правої – у межах від c_0 до c дає інтегральне рівняння для константи швидкості реакції першого порядку:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (5.171)$$

Рівняння (5.171) можна записати в іншому вигляді:

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau$$

або

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

або

$$x = c_0 - c = c_0(1 - e^{-k\tau}). \quad (5.172)$$

Інтегральні рівняння у формі (5.172) зазвичай використовуються для одержання графічних залежностей, а також для розрахунку кількості речовини, що прореагувала. Звернемо увагу, що у всіх інтегральних рівняннях поточна концентрація речовини – це кількість (концентрація) даної речовини, що є в системі на цей момент часу. Тому *кількість речовини (x), що прореагувала, знаходиться як різниця між початковою й поточною концентраціями* (див. рівняння (5.172)).

З рівняння (5.171) легко бачити, що константа швидкості реакції першого порядку має розмірність $(\text{час})^{-1}$, наприклад, с^{-1} , хв^{-1} , год^{-1} . Величина, зворотна константі швидкості реакції першого порядку, має розмірність часу й називається середньою тривалістю життя окремої частинки.

Для характеристики швидкості реакції першого порядку часто користуються (крім константи швидкості) **часом напівперетворення** $\tau_{1/2}$, *рівним проміжку часу, протягом якого реагує половина взятої кількості речовини* (початкова концентрація зменшилася у два рази).

Для реакції першого порядку, з огляду на рівняння (5.171), час напівперетворення:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{(c_0/2)} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (5.173)$$

Як видно, час напівперетворення для реакцій першого порядку не залежить від кількості або концентрації вихідної речовини й обернено пропорційний константі швидкості реакції. Оскільки час напівперетворення для реакцій першого порядку не залежить від кількості або концентрації вихідної речовини, той цей час часто наводиться як таблична величина. Наприклад, за першим порядком, як правило, протікають реакції радіоактивного розпаду, тому для характеристики швидкості таких реакцій часто застосовується час піврозпаду. Це не що інше, як тільки що описаний час напівперетворення.

При кінетичному вивченні реакції першого порядку замість концентрацій можна використовувати будь-які інші величини, які змінюються пропорційно концентрації, тому що до рівняння для константи швидкості (5.171) входить відношення концентрацій. Наприклад, це можуть бути такі параметри реагентів, як зміна кута поляризації світла (якщо реагенти – оптично активні речовини) або електропровідність (якщо це електроліти).



Методика розрахунків періоду напіврозпаду та константи швидкості гозоподібних реакцій першого порядку.

Задача. Період напіврозпаду урану $^{238}_{92}\text{U}$ $= 4,5 \cdot 10^9$ років.
Визначити:

а) яка константа швидкості радіоактивного розпаду урану; б) який час необхідно, щоб реакція радіоактивного розпаду про- йшла на 90%?

Розв'язання.

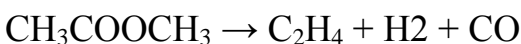
$$\text{а) } k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{4,5 \cdot 10^9} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ [років}^{-1}\text{]};$$

б) якщо реакція проходить на 90%, то концентрація реагуючої речовини до цього моменту становить 10% від початкової концентрації, тобто $C = 0,1C_0$.

$$t_{90\%} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0,1C_0} = \frac{1}{k} \ln 10 = \frac{\ln 10}{1,54 \cdot 10^{-10}} = 1,55 \cdot 10^{10} \text{ лет.}$$

Видно, що константа швидкості має розмірність, обернену часу і не залежить від одиниць концентрації.

Задача . Під час реакції, що протікає по першому порядку,



загальний тиск змінюється, як показано в таблиці 1. Визначити середнє значення константи швидкості.

Таблиця 1.

t , хв.	$P_{\text{заг.}}$, мм рт ст
0	312
6,5	408
13,0	488
19,9	562

Розв'язання. Якщо реакція є реакцією першого порядку, то константа швидкості обчислюється за рівнянням (5.171) У рівняння входять ставлення концентрацій вихідної речовини в початковий момент часу і момент τ ; його можна замінити відношенням парціальних тисків вихідної речовини в ті ж моменти часу, оскільки тиск газу пропорційний його концентрації (при $T = \text{const}$). Кожний тиск, наведено в таблиці (за винятком першого), є сумарним тиском всіх чотирьох газів, а для обчислення константи швидкості потрібно мати тільки парціальний тиск ацетону ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$).

Нехай в момент $\tau = x$, $\tau P_{\text{C}_2\text{H}_4} = x$, тоді $P_{\text{H}_2} = x$, $P_{\text{CO}} = x$ і $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = P_0 - x$, где P_0 – початковий тиск ацетону.

Загальний тиск в будь-який момент часу (наведено в таблиці):

$$P_{\text{заг.}} = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x,$$

звідси

$$x = \frac{P_{\text{заг.}} - P_0}{2}$$

$$P_0 - x = \frac{3P_0 - P_{\text{общ.}}}{2}.$$

Замінімо відношення концентрацій відношенням тисків

$$\frac{C_0}{C} = \frac{P_0}{P_0 - x} = \frac{2P_0}{3P_0 - P_{\text{заг.}}},$$

тоді

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \frac{2P_0}{3P_0 - P_{\text{заг.}}}.$$

Підставляємо експериментальні дані в розрахункову формулу і отримуємо:

$$k_1^1 = \frac{1}{6,5} \ln \frac{2 \cdot 312}{3 \cdot 312 - 408} = 0,02568,$$

аналогічно

$$k_1^2 = \frac{1}{19,9} \ln \frac{2 \cdot 312}{3 \cdot 312 - 562} = 0,02569.$$

Середнє значення константи швидкості = 0,025685.

Для елементарної реакції (або формально простої реакції) *другого порядку*, можливі кілька варіантів загальної схеми реакції, що і відповідають молекулярності, рівній 2:

– коли в елементарному акті реагують дві однакові частинки:



– коли в елементарному акті беруть участь дві різні частинки з однаковою початковою концентрацією:



– коли в елементарному акті беруть участь дві різні частинки з різною початковою концентрацією:



Оскільки формальна кінетика не може враховувати природу реагуючих частинок, перші два випадки нічим не відрізняються один від одного.

Відповідно до закону дії мас, швидкість запишеться як

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2. \quad (5.174)$$

Інтегрування рівняння (5.174) у межах від 0 до τ і від c_0 до c дає для константи швидкості реакції другого порядку вираз

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (5.175)$$

Розмірність константи швидкості для реакції другого порядку дорівнює $(\text{концентрація})^{-1} \cdot (\text{час})^{-1}$, наприклад, літр/моль·с.

Наведемо інші форми інтегрального кінетичного рівняння для реакції другого порядку:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau; \quad k = \frac{1}{\tau} \frac{c_0 - c}{c \cdot c_0}; \quad k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{(c_0 - x) \cdot c}. \quad (5.176)$$

Підставивши у вираз для константи швидкості $c = 0,5c_0$, одержимо вираз для часу напівперетворення другого порядку:

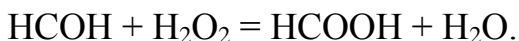
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0},$$

який, як видно, обернено пропорційний початковій концентрації вихідної речовини.



Методика розрахунків константи швидкості реакцій другого порядку.

Задача. Взаємодія формальдегіду з перекисом водню протікає як реакцій другого порядку



Якщо змішати рівні об'єми молярних розчинів формальдегіду і перекису, то через дві години при температурі $T = 333\text{K}$ концентрація кислоти стане рівною $0,215$ моль / л. Розрахувати через який проміжок часу вихід реакції складе 60% ?

Розв'язання. Змішання рівних обсягів формальдегіду з перекисом вдвічі розбавляє початкову концентрацію кожного з них, тобто $C_0 = 0,5$ моль/л. До моменту τ концентрація кислоти становить $0,215$ моль / л. Кількість утворилася кислоти відповідає кількості прореагировавшего формальдегіду (або перекису), тобто концентрація формальдегіду до моменту τ дорівнює $C = 0,5 - 0,215 = 0,285$ моль / л. З рівняння (5.175) знаходимо константу швидкості:

$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{0,285} - \frac{1}{0,5} \right) = 0,75 \text{ год}^{-1} (\text{моль/л})^{-1}.$$

При виході в 60% , концентрація вихідних речовин становить 40% від початкової концентрації, тобто $C = 0,4 \cdot C_0 = 0,4 \cdot 0,5 = 0,2$ моль / л). Таким чином час, необхідний для заданого проходження реакції дорівнює:

$$\tau_{60\%} = \frac{1}{0,75} \left(\frac{1}{0,2} - \frac{1}{0,5} \right) = 40 \text{ год}.$$

Для реакції другого порядку, коли вихідні концентрації речовин A і B різні, у виразі для швидкості реакції в диференціальному вигляді містяться три змінні (c_A , c_B і τ):

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A \cdot c_B.$$

Щоб знизити кількість змінних, запишемо рівняння у формі:

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k(c_{0A} - x)(c_{0B} - x),$$

де x – кількість речовини, що прореагувала (зменшення концентрації A і B). Ця величина однакою для речовин A і B , оскільки вони реагують згідно зі своїми стехіометричними коефіцієнтами, які для нашої реакції однакові й дорівнюють 1 (тобто скільки прореагувало A , стільки ж прореагувало і B).

Інтегрування цього рівняння (вже із двома змінними) дасть нам вираз для константи швидкості реакції другого порядку при різних початкових концентраціях реагентів:

$$k_2 = \frac{1}{\tau(c_{10} - c_{20})} \ln \frac{c_{20}(c_{10} - x)}{c_{10}(c_{20} - x)}. \quad (5.177)$$

У випадку кінетики формально простих реакцій *третього порядку* обмежимося розглядом реакцій типу



при однакових початкових концентраціях речовин A, B, C .

Без висновку наведемо диференціальні й інтегральні кінетичні рівняння та вирази для часу напівперетворення:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^3; \quad k = \frac{1}{\tau} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2}. \quad (5.178)$$

Константа швидкості для реакції третього порядку має розмірність $(\text{час})^{-1} \cdot (\text{концентрація})^{-2}$, наприклад $\text{літр}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}.$$

У реакціях описуваного типу час напівперетворення обернено пропорційний квадрату початкової концентрації вихідних речовин (за умови їхньої рівності між собою).

Вплив температури на швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції залежить від впливу самих різних факторів. Серед найважливіших відзначимо природу реагуючих речовин, температуру й вплив каталізаторів – речовин, що формально не входять у хімічне рівняння реакції, але істотно змінюють швидкість реакції. У той же час швидкість реакції, природно, залежить від концентрації реагуючих речовин, а значить, змінюється в часі. У цьому місці варто підкреслити, що *константа швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин і часу не залежить*. В іншому вплив зовнішніх фак-

торів на швидкість і константу швидкості хімічної реакції якісно однакові. У загальному випадку (це не значить, що для всіх реакцій) швидкість хімічної реакції залежить також від природи розчинника, наявності зовнішніх полів, наприклад, електромагнітних, впливу активних частинок (електронів, α -частинок і т.п.), наявності перемішування й навіть форми посудини. Можна сказати, що важко знайти фактор, від якого б не залежала швидкість реакції.

Розглянемо вплив на швидкість хімічної реакції одного з найважливіших факторів – температури.

Для «звичайних» реакцій, тобто реакцій, що протікають за активаційним механізмом, швидкість хімічної реакції завжди зростає зі зростанням температури.

Приблизно оцінити вплив температури на швидкість хімічної реакції можна за *емпіричним правилом Вант-Гоффа*, відповідно до якого **для помірних температур при підвищенні температури на кожні 10 °C швидкість реакції збільшується приблизно в 2 – 4 рази.**

Математично правило Вант-Гоффа записується так:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \text{ або } \gamma^n = \frac{k_{T+10n}}{k_T}. \quad (5.179)$$

Тут γ – *температурний коефіцієнт швидкості* (константи швидкості) реакції, тобто збільшення швидкості реакції при підвищенні температури на десять градусів.

Більш точно температурна залежність константи швидкості хімічної реакції виражається рівнянням Арреніуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.180)$$

де E_a – **енергія активації** (не залежить від температури); T – абсолютна температура; R – універсальна газова постійна; A – так званий передекспоненціальний множник, що характеризує загальну кількість зіткнень молекул реагентів в одиниці об'єму за одиницю часу.

Енергія активації – це мінімальна надлишкова (порівняно із середнім значенням) енергія молекул, достатня, щоб зіткнення молекул завершилося утворенням продуктів реакції.

Енергія активації й передекспоненціальний множник слабо залежать від температури. У першому наближенні їх можна вважати його сталими.

Теоретичний висновок рівняння Арреніуса зроблений тільки для елементарних реакцій, однак на практиці переважна більшість реакцій задовільно підпорядковується цьому рівнянню.

Наведемо ще кілька математичних форм рівняння Арреніуса, які частіше використовуються в практичних розрахунках.

Логарифмічна форма рівняння Арреніуса дозволяє знаходити енергію активації реакції графічним способом:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}. \quad (5.181)$$

Легко бачити, що логарифм константи швидкості лінійно залежить від зворотної температури. Тобто графік залежності $\ln k = f(1/T)$ – пряма лінія. А тангенс кута нахилу цієї прямої до осі $1/T$ – $\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$, звідки

$$E_a = -R \operatorname{tg} \alpha. \quad (5.182)$$

Знаючи константу швидкості при якій-небудь температурі й енергію активації, можна обчислити константу швидкості при іншій температурі:

$$\ln k_{T_2} = \ln k_{T_1} + \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (5.183)$$

Нарешті, енергію активації реакції можна обчислити аналітично, якщо відомі значення констант швидкостей при двох температурах:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (5.184)$$

Рівняння (5.183) можна пропотенціювати й одержати експонентну формулу для розрахунку константи швидкості при якій-небудь температурі:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \exp \left(\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right). \quad (5.185)$$

Модельні подання теорій хімічної кінетики про елементарний акт хімічної реакції

Розглянуте в попередньому розділі рівняння Арреніуса є емпіричним, тобто встановлено дослідним шляхом. Теоретичне обґрунтування отриманої залежності Арреніус одержав на основі уявлень про хімічну взаємодію (елементарний акт цієї взаємодії), які одержали назву *теорії активних зіткнень*.

Відповідно до уявлень *теорії активних зіткнень*, передбачається, що *хімічне перетворення молекул вихідних речовин у продукти реакції відбувається в момент зіткнення активних молекул і протікає миттєво*. При цьому молекули розглядаються як безструктурні частинки. Мірою достатньої здатності (активності) молекули до хімічної взаємодії є *енергія активації*.

Наведемо без висновку теоретичний вираз для константи швидкості хімічної реакції, отриманий Арреніусом на основі своєї моделі:

$$K_{\text{швид}} = N_A \sigma_{12}^2 \left(8\pi k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2} T^{1/2} \exp(-E'_a / RT). \quad (5.186)$$

$$K_{\text{швид}} = N_A \sigma_{12}^2 \left(8\pi k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2} T^{1/2} \exp(-E'_a / RT). \quad (5.187)$$

При, на перший погляд, своїй громіздкості рівняння (7.5.1) тим не менш відповідає рівнянню, знайденому дослідним шляхом (7.4.2), оскільки більшість змінних у рівнянні (5.186) в умовах конкретної реакції є сталими величинами.

Якщо позначити

$$B = N_A \sigma_{12}^2 \left(8\pi k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2}$$

і врахувати, що

$$E_A \approx E'_A, \text{ т.к. } E_A = E' + RT / 2,$$

одержимо емпіричний вигляд рівняння Арреніуса:

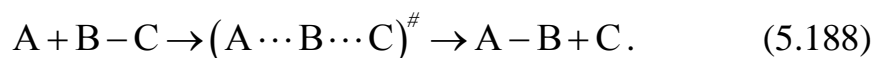
$$k = Ve^{-\frac{E_a'}{RT}} \quad \text{або} \quad k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Арреніус був першим, хто на основі теоретичних уявлень одержав якісно правильну залежність константи швидкості від температури. Однак числові значення констант виходили істотно більшими від істинних значень. Це, щоправда, було прогнозовано, оскільки в моделі активних зіткнень реагуючі частинки є безструктурними (кульки, що мають масу). Хоча із загальних міркувань зрозуміло, що при взаємодії важливо не тільки мати достатню енергію, але й зіткнутися «правильними боками», інакше молекула продукту реакції не вийде.

Подальші спроби «поліпшити» теорію Арреніуса вживались у напрямі врахування структури молекул і тієї обставини, що хімічне перетворення не миттєве (у момент зіткнення), а має деяку тривалість.

Визнані результати в цьому напрямку отримали теорії *абсолютних швидкостей реакцій* (Г. Ейринг і М. Полян), зосновані на *моделі активованого комплексу або перехідного стану*.

Відповідно до цієї теорії, елементарний акт взаємодії молекул полягає в поступовій перебудові хімічних зв'язків, під час якої початкова конфігурація атомів у вихідних молекулах переходить у кінцеву у продуктів реакції при безперервній зміні міжатомних відстаней:



Квазімолекула $(A \cdots B \cdots C)^{\#}$, в якій ще збереглися, хоча й ослабленими, старі зв'язки, але вже утворилися, хоча й слабкі, нові зв'язки, одержала назву *активованого комплексу або перехідного стану*. Це пов'язано з тим, що такий стан енергетично не стійкий, оскільки має підвищений (надлишковий) запас енергії.

Схематично процес (5.188) наведено на рис. 5.33.

Різниця між середньою енергією активованого комплексу й середньою енергією вихідних молекул дорівнює середній енергії активації прямої реакції. Різниця між середньою енергією активованого

комплексу й середньою енергією молекул продуктів реакції відповідає середній енергії активації зворотної реакції.

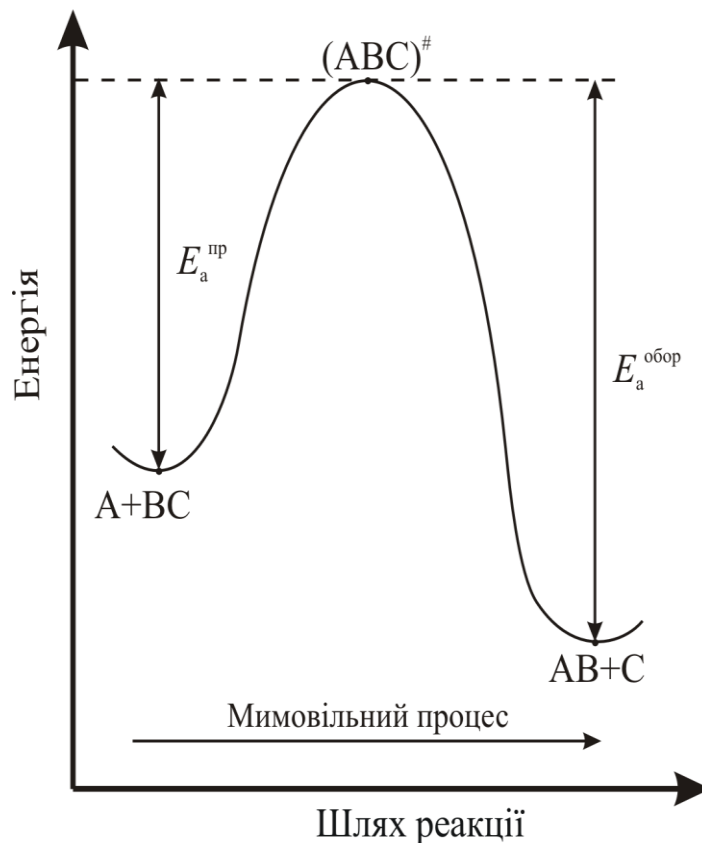


Рис. 5.33. Зміна потенційної енергії системи уздовж координати реакції

Теорія абсолютних швидкостей реакцій описує елементарний акт хімічної взаємодії більш детально, і тому дає результати, близькі до експериментальних. Однак для її застосування необхідне попереднє знання будови активованого комплексу, що часто пов'язано із трудомісткими складними розрахунками або виявляється неможливим.

Формальна кінетика складних реакцій

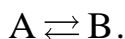
Більшість реакцій, що протікають реально, є складними, оскільки складаються з декількох елементарних стадій. При цьому всю різноманітність складних реакцій можна звести до комбінації декількох типів

«простих» складних реакцій. До таких «простих» складних реакцій належать двосторонні (оборотні), паралельні й послідовні реакції.

До програми курсу не входить завдання докладного викладу цього типу реакцій. Тому розглянемо їх оглядово, указавши лише їх типові особливості.

Двосторонні (оборотні) реакції

Двостороння реакція першого порядку складається з прямої і зворотної елементарних реакцій першого порядку, що протікають одночасно:



Константи швидкості прямої реакції k_+ і зворотної – k_- пов'язані між собою співвідношенням:

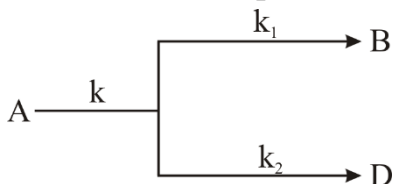
$$\frac{k_+}{k_-} = K_{\text{рівн}},$$

тобто відношення швидкостей прямої і зворотної реакцій дорівнює константі рівноваги.

Особливістю двосторонньої реакції є та обставина, що при її перебігу швидкості прямої і зворотної реакцій зближаються, та коли вони стають однаковими, настає стан рівноваги.

Паралельні реакції

Такі реакції мають місце, коли взята для реакції речовина зазнає одночасної зміни у двох або більше напрямках:



У випадку паралельних реакцій загальна константа швидкості дорівнює сумі констант швидкостей за окремими стадіями:

$$k = k_1 + k_2.$$

Відношення $\sigma = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{c_1}{c_1 + c_2}$ одержало назву *селективності*

або вибірковості процесу (реакції).

Інтегральною селективністю процесу при наявності декількох паралельних реакцій називається відношення концентрації основного (корисного) продукту до суми концентрацій всіх продуктів, отриманих у результаті процесу.

Послідовні реакції

Молекулярна схема послідовної реакції першого порядку має вигляд:



Особливість послідовної реакції полягає в тому, що утворення кінцевої речовини не може відбутися без попереднього одержання проміжного продукту. Причому як перша, так і друга стадії процесу протікають одночасно.

У випадку послідовної реакції співвідношення між загальною швидкістю реакції й швидкостями (константами швидкостей) окремих стадій у загальному випадку досить складні. Однак часто зустрічається ситуація, коли константа швидкості однієї зі стадій істотно більша (менша) від іншої. У цьому випадку та стадія, константа швидкості якої має найменше (стадій може бути й більше двох) значення, буде визначати швидкість реакції в цілому. Ця стадія називається лімітуючою, оскільки, як відзначено, саме вона відповідальна за швидкість усього процесу.

Формальна кінетика гетерогенних реакцій

Відповідно до програми курсу для цього типу реакцій даються тільки оглядові подання.

Гетерогенними називаються реакції, в яких реагуючі частинки перебувають у різних фазах.

Це процеси, що протікають на поверхні поділу дотичних фаз. Прикладами можуть служити процеси розчинення, кристалізації, випару, конденсації, горіння палива, окиснювання металів киснем повітря, процеси на поверхні каталізатора.

Однією з особливостей гетерогенних процесів є залежність їх перебігу від розмірів і стану поверхні поділу фаз, а також від швидкості їх відносного руху.

Інша особливість полягає в багатостадійності гетерогенних процесів. Крім основного процесу, що протікає на самій поверхні поділу фаз, обов'язкові стадії, що забезпечують підведення до цієї поверхні вихідних речовин і відведення від неї продуктів реакції. Можуть бути й інші стадії – наприклад, додаткове хімічне перетворення вихідної речовини в розчині: асоціація або дисоціація молекул, зміна складу компонента; або додаткові хімічні перетворення продукту реакції біля поверхні твердого тіла: рекомбінація, димеризація, протонізація й та ін.

Оскільки всі ці стадії протікають одна за одною послідовно, гетерогенні хімічні реакції є не що інше, як складні послідовні реакції, й швидкість сумарного процесу визначається найбільш повільною стадією.

Якщо визначальною стадією є сам процес на поверхні поділу фаз, то прийнято говорити, що гетерогенний процес протікає в *кінетичній області*. У тому випадку, коли найбільш повільними є стадії підведення й відведення відповідних речовин шляхом дифузії, гетерогенний процес вважається таким, що відбувається у *дифузійній області*.

Доставка речовини до межі між фазами може здійснюватися за рахунок конвекції й дифузії.

Конвекцією називається переміщення всього середовища в цілому. Конвекція розчину на межі із твердою поверхнею може відбуватися через різну густину розчину в об'ємі й біля поверхні поділу фаз, що обумовлено неоднаковою концентрацією або температурою розчину. Конвекцію можна створювати також переміщенням твердого тіла в розчині або розчину поблизу поверхні твердого тіла.

Дифузією називається переміщення молекул речовини в нерухливому середовищі під впливом градієнта концентрації (або мимовільне вирівнювання концентрацій).

Для гетерогенної хімічної реакції, що протікає стаціонарно в розчині й складається тільки із двох послідовних стадій – власно хімічної реакції та процесу дифузії, швидкість реакції може бути записана у вигляді:

$$w = \frac{c_0}{1/k + 1/\beta},$$

де c_0 – концентрація на межі твердого тіла й розчину; β – коефіцієнт масопередачі (найчастіше – коефіцієнт дифузії), але враховує й дифузю, й конвекцію; k – константа швидкості хімічного процесу.

Якщо $k \gg \beta$, то швидкість реакції $w = c_0\beta$, тобто реакція протікає в дифузійній області, якщо $k \ll \beta$, то $w = kc_0$, тобто реакція протікає в кінетичній області. В інших випадках швидкість сумарного процесу залежить від швидкостей обох стадій.

Відзначимо також, що швидкість перетворення речовин у гетерогенній реакції залежить від площі поверхні. Цю обставину особливо необхідно враховувати у високодисперсних системах, де сумарна поверхня поділу фаз може бути дуже великою.

Загальні уявлення про каталіз

Каталітичними називаються реакції, що протікають за участі речовин-каталізаторів, що не входять до складу кінцевих продуктів. Каталізатори вступають у взаємодію з учасниками цієї реакції, утворюють із ними ті або інші проміжні речовини, включаються до складу активованого комплексу, а після реакції знову регенеруються. У результаті перебігу хімічної реакції каталізатор хімічно не змінюється.

Розрізняють позитивний каталіз (прискорення реакції) і негативний (уповільнення реакції або інгібування). У деяких випадках каталізатором є один з учасників реакції. Така реакція називається *автоката-*

літичною. Швидкість такої реакції із часом проходить через максимум, що пояснюється одночасним зниженням концентрації вихідних речовин і збільшенням концентрації каталізатора.

Загальні особливості каталітичних реакцій:

– каталізатор не впливає на термодинамічну рівновагу одиничної реакції. Він лише змінює швидкість досягнення рівноважного стану. Отже, жоден каталізатор не може викликати реакцію, що суперечить законам термодинаміки;

– дія каталізатора специфічна. З усіх можливих реакцій взаємодії цих реагентів (напрямків складної паралельної реакції) певний каталізатор вибірково підсилює лише деякі реакції. Інші ж можливі реакції для цих самих речовин підсилюються за допомогою інших каталізаторів. Наприклад, застосовуючи різні каталізатори, можна шляхом розкладання етилового спирту одержати сім різних продуктів;

– для помітної каталітичної дії зазвичай достатньо дуже малої кількості каталізатора. Кожна молекула каталізатора може примусити вступити в реакцію мільйони молекул реагуючих речовин за секунду;

– швидкість гомогенної каталітичної реакції найчастіше прямо пропорційна концентрації каталізатора або площі його поверхні у випадку гетерогенного каталізу;

– дія каталізатора сильно залежить від його фізичного стану (щільний, порошкоподібний і т.п.) і від присутності сторонніх речовин. Деякі речовини, що називаються промоторами, підсилюють дію каталізатора. Є, щоправда, і речовини, що знижують активність каталізатора – каталітичні отрути;

– суміш каталізаторів часто діє значно сильніше порівняно з дією окремих каталізаторів.



Методика розрахунків кінетичних характеристик реакції.

Задача. Реакція перетворення пероксиду бензоїлу в діетиловий ефір протікає за першим порядком. При температурі 330 К за десять хвилин прореагувало 75 % вихідної речовини. Обчисліть константу швидкості цієї реакції й час напівперетворення.

Розв'язання.

1. Оскільки прореагувало 75 % вихідної речовини, тобто $x = 0,75c_0$, то плинна концентрація дорівнює $c = 0,25c_0$. Використовуючи рівняння для константи швидкості реакції першого порядку (5.171), знаходимо:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{10} \ln \frac{c_0}{0,25c_0} = 0,14 \text{ хв}^{-1}.$$

2. Для реакції першого порядку час напівперетворення не залежить від початкової концентрації (5.173):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{(c_0/2)} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{0,14} = 4,95 \text{ хв.}$$

Задача. Реакція $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ протікає при температурі $T_3 = 1423,2 \text{ К}$; початкова концентрація NO дорівнює $c_0 = 2,83 \text{ моль/дм}^3$.

Обчисліть енергію активації цієї реакції, знайдіть константу швидкості при температурі T_3 , якщо відомі константи швидкості k_1 k_2 реакції при двох різних температурах T_1 , T_2 : $T_1 = 1525,24 \text{ К}$; $k_1 = 47059$; $T_2 = 1251 \text{ К}$; $k_2 = 1073$.

Визначте, скільки речовини прореагувало до моменту часу $t = 45 \text{ хв}$, якщо порядок реакції відповідає молекулярності.

Визначте температурний коефіцієнт швидкості реакції й перевірте застосовність правила Вант-Гоффа.

Розв'язання.

1. Енергію активації реакції знаходимо, використовуючи рівняння (5.184):

$$E_{\text{акт}} = R \ln \frac{k_2}{k_1} \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} = 8,31 \cdot \ln \frac{1073}{47059} \cdot \frac{1525,2 \cdot 1251,4}{1251,4 - 1525,2} = 219024 \text{ Дж/моль.}$$

2. Константу швидкості при температурі T_3 знаходимо за рівнянням (5.185):

$$k_3 = k_1 \exp \left(E_{\text{акт}} \frac{T_3 - T_1}{R \cdot T_1 \cdot T_3} \right) = 47059 \cdot e^{\frac{219024 \cdot (1423,2 - 1525,2)}{8,31 \cdot 1423,2 \cdot 1525,2}} = 13638.$$

3. Оскільки молекулярність реакції дорівнює двом (у реакцію вступають дві молекули NO), використовуємо рівняння для реакції другого порядку

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt = \frac{1}{2,83} + 13638 \cdot 45 = 613710; \quad C = 1,6 \cdot 10^{-6}.$$

Прореагувало: $x = c_0 - c = 2,83$ моль/дм³.

Речовина прореагувала практично повністю.

4. Визначаємо температурний коефіцієнт константи швидкості при температурі T_3

$$\gamma = e^{\frac{10 \cdot E_{\text{акт}}}{RT^2}} = e^{\frac{10 \cdot 219024}{8,31 \cdot 1423,2^2}} = 1,14.$$

Значення температурного коефіцієнта константи швидкості менше двох, виходить, правило Вант-Гоффа не виконується.



Контрольні запитання до роботи
«Вивчення кінетики гідратації оцтового ангідриду
методом електропровідності»

1. Що таке температурний коефіцієнт швидкості реакції? Чи може він бути менше 1?

2. Записати рівняння для розрахунку константи швидкості гідратації оцтового ангідриду та пояснити смисл величин, що до нього входять.

3. Як експериментально визначити концентраційний (істинний) порядок реакції за цим компонентом?

4. Константа швидкості деякої реакції першого порядку при $T = 298$ К $k = 2,06 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹. Визначити, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 25 хв і скільки годин буде потрібно для розкладання 95 %.

5. Як впливає температура на кінетику хімічних реакцій? Сформулювати емпіричне правило Вант-Гоффа.

6. Яка молекулярність і порядок реакції гідратації оцтового ангідриду? Чому для цієї простої реакції не збігаються їх числові значення?

7. Якої специфічної умови необхідно дотримуватись при використанні хімічних методів аналізу для вивчення швидкості реакції порівняно з фізико-хімічними методами аналізу?

8. Реакція розкладання $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$ є реакцією першого порядку. При $T = 310$ °С загальний тиск змінюється:

t , година	0	5,5	6,5	8,0
P , мм рт. ст.	733,32	805,78	818,11	835,34

Визначити константу швидкості.

9. Що таке каталіз? Які існують види каталізу?

10. Як графічно визначити значення константи швидкості реакції другого порядку при рівних вихідних концентраціях вихідних речовин?

11. Написати стехіометричне й кінетичне рівняння реакції, яка досліджується в цій лабораторній роботі. Дати кінетичну характеристику цієї реакції.

12. Процес розпаду ізотопу полонію є реакцією першого порядку. Активність ізотопу полонію зменшується на 6,85 % за 14 днів. Визначити константу розпаду, період напіврозпаду й час, протягом якого розпадеться 90 % вихідної кількості.

13. Що таке молекулярність хімічної реакції? Порівняти це поняття з поняттям «порядок реакції». У яких випадках можливий чисельний збіг цих величин?

14. У чому суть методу стаціонарних концентрацій?

15. Записати формулу для розрахунку передекспоненціального множника. Що враховує цей множник у рівнянні Арреніуса?

16. Під час реакції $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ загальний тиск змінюється з часом:

t , хв	0	6,5	13,0	19,9
P , мм рт. ст.	312	408	488	562

Показати, що ця реакція є реакцією першого порядку й знайти середнє значення константи швидкості.

17. Що означає термін «псевдопорядок» реакції? Чи є порядок реакції величиною сталою, що не залежить від умов проведення реакцій?

18. У яких випадках швидкість реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу?

19. Який вигляд має вираз для періоду напівперетворення вихідних речовин за реакцією третього порядку, якщо вихідні концентрації реагуючих речовин однакові?

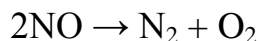
20. Визначити, у скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від 25 °С до 100 °С, якщо енергія активації $E_a = 3 \cdot 10^4$ кал/моль?

21. Дати визначення поняттю «порядок реакції». Яких числових значень може набувати ця характеристика?

22. Що таке енергія активації? Які способи активації молекул відомі?

23. Який вигляд має графік залежності швидкості реакції від температури, якщо енергія активації – величина додатна?

24. Константа швидкості розкладання NO за рівнянням



$k_1 = 0,135$ при $T_1 = 694$ °C; $k_2 = 3,7$ при $T_2 = 812$ °C. Визначити енергію активації й константу реакції при $T_3 = 550$ °C.

25. Записати кінетичні рівняння для реакцій першого, другого, третього порядків. Пояснити сенс величин, що входять у ці вирази.

26. Які експериментальні дані необхідні для розрахунку енергії активації молекул? Записати рівняння для розрахунку енергії активації.

27. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції?

28. Температурний коефіцієнт швидкості реакції розкладання йодистого водню в області зазначених нижче температур дорівнює 2. Визначити константу швидкості цієї реакції при $T_2 = 374$ °C, якщо при $T_1 = 356$ °C $k_1 = 809 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$. Отриманий результат порівняти з експериментально визначеною величиною $k_2 = 230 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$.

29. Від яких факторів залежить константа швидкості хімічної реакції? Порівняти за цією ознакою швидкість і константу швидкості.

30. Який порядок реакції гідратації оцтового ангідриду, що протікає в надлишку води? Як за результатами експерименту перевірити правильність висловленого припущення?

31. При якому співвідношенні констант швидкостей окремих стадій послідовної реакції першого порядку $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ період індукції буде найбільшим?

32. Процес радіоактивного розпаду радію є реакцією першого порядку. Константа розпаду $k = 2,16 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. Визначити, через скільки годин активність радію буде становити 20 % від первісної.

33. Від яких факторів і як залежить швидкість хімічної реакції?

34. Які кінетичні особливості має досліджувана реакція гідратації оцтового ангідриду?

35. Чи позначається і як іонна сила розчину на швидкості реакції між іонами в розчині?

36. У реакції, що протікає за мономолекулярним законом, період піврозпаду дорівнює $\tau_{1/2} = 1$ с. Визначити константу швидкості реакції й кількість речовини, що не прореагувала до закінчення другої секунди.

37. Який фізичний сенс і розмірність константи швидкості хімічної реакції? Записати вираз для константи швидкості реакцій першого і другого порядків.

38. Чим визначається швидкість хімічної реакції за теорією бінарних зіткнень?

39. Що роблять в експерименті, щоб визначити початковий і кінцевий опір реакційної суміші (R_0 і R_∞)?

40. Визначити енергію активації лужного омилення етилового ефіру оцтової кислоти, якщо процес характеризується такими константами швидкостей при різних температурах:

T, K	273	293
$k, \text{хв}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	1,17	5,08.

41. У якому випадку константа швидкості іонної реакції в розчині k_p більше константи швидкості відповідної реакції в газовій фазі k_r ?

42. Який вплив розчинника на енергію активації, якщо цю реакцію можна провести й у газовій фазі, й у розчині?

43. Пояснити, чому швидкість гідратації оцтового ангідриду не залежить від концентрації води. Чи знаходить це відображення в кінетичному рівнянні реакції та чи можна перевірити правильність цього припущення при проведенні розрахунків?

44. Розкладання N_2O_5 є реакцією першого порядку, константа швидкості якої $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Визначити, скільки відсотків N_2O_5 розкладеться за 2 години.

45. Що таке «ентропія активації» і як її можна розрахувати?

46. Від яких факторів залежать швидкість і константа швидкості гідратації оцтового ангідриду?

47. Чи існують і які хімічні реакції, експериментальна енергія активації яких від'ємна?

48. У деякій мономолекулярній реакції половина взятої речовини розпадається за 10^3 с. Визначити, скільки часу потрібно для розкладання 0,9 первісної кількості й скільки часу (с) буде потрібно для завершення реакції на 99 %.

49. Довести, що швидкість хімічної реакції максимальна при стехіометричному співвідношенні речовин, що беруть участь у реакції.

50. Для яких реакцій можна передбачити залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин?

51. За рахунок чого відбувається активація молекул у мономолекулярних реакціях?

52. Визначити порядок реакції перетворення ціанату амонію в сечовину, якщо при $T = 35^\circ\text{C}$ були знайдені такі періоди піврозпаду при різних вихідних концентраціях:

c , моль/дм ³	0,2	0,1	0,05
$\tau_{1/2}$, година	9,45	19,15	37,03.

53. Від чого залежить час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини В у послідовній реакції першого порядку $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$?

54. Який вигляд має графік залежності логарифма константи швидкості реакції від T^{-1} ?

55. Які експериментальні дані свідчать про вплив проміжних речовин і кінцевих продуктів на швидкість реакції?

56. Константа швидкості деякої бімолекулярної реакції $k = 0,1095$ дм³/моль с. Визначити час, необхідний для того, щоб початкова концентрація речовини $C = 0,0835$ моль/дм³ зменшилася наполовину. Речовини взяті в стехіометричному співвідношенні.

57. Реакція $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ першого порядку. Як виглядає графік зміни концентрації речовин А, В і С із часом, якщо $k_1 > k_2$?

58. Які обмеження в застосуванні методу стаціонарних концентрацій?

59. Яка з однобічних реакцій закінчується швидше при однакових вихідних концентраціях і однакових константах швидкості: реакція першого, другого або третього порядку?

60. Визначити порядок реакції між двома речовинами, якщо за періоди часу, що пройшли від початку реакції 5, 15, 30 хв, вміст речовин, що прореагували, відповідно становив 19,8; 46,7 і 77,0 %.



Контрольні питання до роботи «Визначення константи швидкості розчинення»

1. Що таке «загальний порядок» реакції і «порядок за даною речовиною»? Чим ці поняття відрізняються одне від одного?
2. За зміною концентрації якої речовини в цій лабораторній роботі роблять висновок про швидкість досліджуваної хімічної реакції?
3. Від чого залежить коефіцієнт дифузії?
4. Яким методом експериментально визначається концентрація кислоти у воді?
5. Що таке молекулярність? Яких значень вона набуває?
6. Які експериментальні дані необхідно мати, щоб визначити порядок хімічної реакції за методом Вант-Гоффа?
7. Що називається процесом дифузії?
8. Яка концентрація кислоти на зовнішній і внутрішній поверхні дифузійного шару?
9. Яким методом визначається порядок хімічної реакції в цій лабораторній роботі й у чому його суть?
10. Яка роль гіпосульфиту натрію в процесі роботи?
11. При підвищенні температури на 10° швидкість однієї реакції збільшується в 3,8 рази, а другої – в 1,4 рази. У якій області (дифузійній або кінетичній) протікає кожна із цих реакцій і чому?
12. Чи залежить швидкість розчинення твердої кислоти у воді від швидкості перемішування?
13. Що називається дифузійним шаром?
14. Як визначається при виконанні лабораторної роботи $c_{\text{нас}}$ і від чого залежить ця величина?
15. Для яких реакцій збігаються порядок і молекулярність?
16. Як визначається час однакового виходу по йоду?

17. Запишіть кінетичне рівняння реакції, порядок якої необхідно визначити в цій лабораторній роботі.
18. Чи відповідає механізм цієї реакції її стехіометричному рівнянню?
19. Що таке дифузія і яка її роль при розчиненні твердої кислоти у воді?
20. Запишіть кінетичне рівняння для процесу розчинення кислоти.
21. Запишіть рівняння хімічної реакції, порядок якої необхідно визначити в цій лабораторній роботі. Охарактеризуйте реакцію.
22. Як варіюють концентрації реагуючих речовин при виконанні роботи?
23. Запишіть рівняння для константи швидкості розчинення твердої кислоти у воді.
24. Чому дорівнює температурний коефіцієнт дифузії?
25. Запишіть вирази, за якими розраховуються n_1 і n_2 у лабораторній роботі. Що необхідно визначити експериментально для цього?
26. Які швидкості розглядаються в методі Вант-Гоффа?
27. Чи відрізняються за величиною константи швидкості розчинення твердої кислоти у воді, якщо розчинення проводили 10, 20, 30 хвилин?
28. Які фактори впливають на швидкість дифузії?
29. У чому відмінність молекулярності й порядку хімічної реакції? Чи можливий їхній збіг ?
30. Яка особливість кінетики гетерогенних реакцій? Від яких факторів залежить швидкість цих реакцій?
31. Чи залежить константа швидкості розчинення від часу контакту твердої кислоти з водою?
32. Чи можна при визначенні порядку реакції методом Вант-Гоффа змінювати кількість гіпосульфиту натрію в кожному із трьох експериментів?

33. За яким порядком протікає розчинення твердої органічної кислоти у воді? Як можна на підставі експериментальних даних підтвердити правильність передбачуваного порядку?

34. Що означає термін «напівперетворення»? Які характеристики реакції можна визначити за залежністю часу напівперетворення від вихідної концентрації?

35. Яким законам підпорядковується гетерогенний процес, що протікає в кінетичній області?

36. Як здійснюється контроль за перебігом хімічної реакції в цій роботі при визначенні порядку реакції?

37. Які існують методи визначення порядку реакції? Охарактеризуйте метод Оствальда.

38. Яким законам підпорядковується гетерогенний процес, що протікає в дифузійній області?

39. Запишіть рівняння Щукарева для розрахунку константи швидкості розчинення твердої органічної кислоти у воді. Як визначається концентрація кислоти в будь-який момент часу?

40. Запишіть стехіометричне рівняння реакції, для якої необхідно визначити порядок. Охарактеризуйте цю реакцію.

41. Що означають терміни «дифузійна», «кінетична» і «змішана області» в кінетиці гетерогенних реакцій? Як визначити, в якій області протікає ця реакція?

42. Охарактеризуйте метод визначення порядку реакції Вант-Гоффа.

43. За якими експериментальними даними можливо розрахувати константу швидкості розчинення твердої кислоти у воді?

44. Поясніть, чому при визначенні порядку реакції методом Вант-Гоффа у всіх трьох експериментах час досягнення однакового виходу по йоду буде різним?

45. Що таке порядок хімічної реакції? Яких значень він набуває?

46. У чому сутність методу визначення порядку хімічної реакції, яким користуються цій лабораторній роботі?

47. Який фізичний смисл коефіцієнта дифузії?
48. Яка роль дифузії при розчиненні твердої кислоти у воді?
49. Які фактори (за зниженням значущості) впливають на швидкість хімічної реакції?
50. Чи може швидкість реакції бути від'ємною величиною? Що означає запис: $W = -dc/dt$ для реакції $A \rightarrow B$?
51. Від яких факторів залежить порядок цієї реакції? Чи може порядок змінитися під час реакції?
52. Яка швидкість хімічної реакції при стехіометричному співвідношенні реагуючих речовин?
53. Які розмірності констант швидкості реакцій нульового, першого, другого й третього порядків? Чи можна порівнювати константи швидкості реакцій різних порядків?
54. При яких умовах для необоротних реакцій першого й другого порядків концентрація продукту лінійно змінюється з часом?
55. У чому полягає метод рівних концентрацій і метод ізолювання Оствальда?
56. Коли реакція першого порядку стає реакцією нульового порядку?
57. Які способи визначення порядку реакцій належать до групи інтегральних методів?
58. Які постулати, крім основного, використовуються в хімічній кінетиці?
59. Як виглядає вираз для константи швидкості газозфазних реакцій типу:
 $A \rightarrow B + C$ і $A \rightarrow B + C + D$ через величини вихідного P_A і загального P тиску газу в системі?
60. Як змінюється в часі швидкість і концентрації вихідної речовини й продукту для реакції нульового порядку?



**Контрольні питання до роботи
«Визначення константи швидкості йодування
ацетону»**

1. Сформулюйте закон діючих мас і запишіть його для реакцій першого, другого, третього порядків.
2. Як припиняють досліджувану реакцію в розглянутий момент часу?
3. З якою метою в цій роботі константа швидкості реакції визначається при двох температурах?
4. У чому полягають основні твердження теорії перехідного стану, що дозволяють вивести рівняння швидкості хімічної реакції?
5. Що називається молекулярністю реакції? Яких значень вона набуває?
6. Чому досліджувана реакція в даній роботі належить до числа складних реакцій? Відповідь обґрунтуйте.
7. Як визначають зміну концентрації ацетону в міру перебігу реакції?
8. Через які проміжки часу відбираються проби для титрування? Чому відбір проб при різних температурах роблять через різні проміжки часу?
9. У чому полягає фізичний смисл швидкості й константи швидкості хімічної реакції? Дайте порівняльну характеристику цим поняттям.
10. Охарактеризуйте явище каталізу на прикладі досліджуваної реакції. Які види каталізу вам відомі? У чому їхні особливості?
11. Яка роль розчину NaHCO_3 при експериментальному вивченні кінетики йодування ацетону в цій роботі?
12. Чому при розрахунку константи швидкості йодування ацетону використовується концентрація іонів водню?

13. Що називається істинною й середньою швидкістю хімічної реакції? Від яких факторів залежить швидкість реакції і який вона має знак?

14. Яким методом вивчається кінетика йодування ацетону? Обґрунтуйте вибір методу дослідження, що використовується.

15. Чи залежить швидкість йодування ацетону від концентрації йоду? Відповідь аргументуйте.

16. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики. Напишіть кінетичні рівняння реакції другого порядку для випадку рівних концентрацій реагуючих речовин.

17. Що називається молекулярністю і порядком реакції? Дайте порівняльну характеристику цим поняттям. Чи можливі випадки збігу цих характеристик?

18. Яку функцію у досліджуваній реакції виконує кислота HCl? Чи впливає її концентрація на швидкість і константу швидкості реакції?

19. Опишіть методику виконання цієї роботи. За зміною концентрації якого реагенту вивчається кінетика цієї реакції?

20. Який індикатор використовується при титруванні проби? Коли він уводиться?

21. Дайте визначення поняттю «порядок реакції».

22. Який механізм протікання досліджуваної реакції в кислому середовищі?

23. Напишіть вираз для константи швидкості досліджуваної реакції.

24. Як розраховується c_0 ацетону?

25. Який фізичний смисл константи швидкості хімічної реакції. Перелічте фактори, що впливають на неї.

26. Напишіть закон діючих мас і рівняння для константи швидкості досліджуваної реакції.

27. Яку функцію у досліджуваній реакції відіграє HCl?

28. Як у цій роботі розраховується енергія активації?

29. Напишіть рівняння для константи швидкості реакцій першого та другого порядків. Яка розмірність констант?

30. Напишіть стехіометричне рівняння досліджуваної реакції та охарактеризуйте її.

31. Які характеристики хімічної реакції підлягають визначенню в цій роботі?

32. Чому визначення константи швидкості реакції при кожній температурі необхідно робити кілька разів?

33. Виходячи з яких положень кінетики визначають швидкість складної хімічної реакції?

34. В чому полягає основний закон кінетики для простих реакцій (закон Гульдберга – Вааге)?

35. На підставі аналізу кривої розподілу Максвелла–Больцмана дати якісне пояснення впливу температури та каталізатора на константу швидкості хімічної реакції.

36. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики. Напишіть кінетичні рівняння реакції другого порядку для випадку різних концентрацій реагуючих речовин.

37. Що називається порядком хімічної реакції? Який порядок досліджуваної реакції і як це перевіряється результатами експерименту?

38. Чи можливий відбір паралельних проб у кінетичному експерименті з однієї й тієї ж реакційної суміші?

39. Як у цій роботі визначають кількість ацетону, що підлягає йодуванню?

40. Що таке енергія активації? Які фактори на неї впливають?

41. Які джерела енергії активації та способи визначення? Що дає для практики значення цієї характеристики?

42. Напишіть кінетичне рівняння досліджуваної реакції. Від концентрації яких речовин залежить швидкість реакції?

43. Як у цій роботі визначається концентрація I_2 , який не прореагував?

44. Дайте кінетичну характеристику реакції йодування ацетону.

45. Дайте визначення поняттям: «прості» й «складні реакції». Які типи складних реакцій відомі?

46. Чому досліджувана реакція є автокаталітичною?
47. Для чого відібрану для титрування пробу вливають у розчин NaHCO_3 ?
48. Як розраховується концентрація c_x у рівнянні для константи швидкості реакції?
49. Які методи визначення порядку реакції вам відомі, і на чому вони базуються?
50. У якому випадку константа швидкості реакції пов'язана із середньою тривалістю життя молекул?
51. Чи залежить константа швидкості реакції першого, другого й третього порядків від концентрації реагуючих речовин, від об'єму системи, від часу, від температури?
52. Що називається періодом піврозпаду і як він залежить від початкової концентрації реагуючих речовин для реакцій першого, другого й третього порядків?
53. Виходячи з яких положень визначають швидкість складної хімічної реакції?
54. У чому полягає принцип незалежності елементарних стадій складних реакцій?
55. Що таке енергія активації хімічної реакції, від чого вона залежить?
56. У чому полягає фізичний смисл сталої рівняння Арреніуса?
57. Що таке стеричний фактор? Чим обумовлюється його виникнення?
58. На підставі яких даних розраховується енергія активації хімічних реакцій аналітично й графічно?
59. У яких випадках константи швидкості реакції, розраховані за кількістю активних зіткнень, будуть збігатися з розрахованими за допомогою теорії активного комплексу?
60. Як впливає ентропійний множник на швидкість хімічного процесу?



Контрольні питання до роботи
«Визначення константи швидкості інверсії
тростинного цукру»

1. Що розуміється під терміном «швидкість хімічної реакції»? Чому уведено два терміни – «швидкість хімічної реакції» і «швидкість хімічної реакції по даній речовині»?

2. Як можна експериментально визначити кількість сахарози, що проінвертувала на цей момент часу?

3. Указати розмірності констант швидкостей реакцій нульового, першого, другого й третього порядків. Як порівнювати константи швидкості реакцій різних порядків?

4. Визначити енергію активації $E_{\text{акт}}$ і передекспоненціальний множник B гідролізу розведеного розчину цукру $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$, якщо константа швидкості $k_1 = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$ при $T_1 = 21 \text{ }^\circ\text{C}$, а при $T_2 = 41 \text{ }^\circ\text{C}$ $k_2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.

5. Чи може молекулярність бути більше або менше порядку реакції? Для яких реакцій порядок і молекулярність завжди збігаються?

6. У чому відмінність записів: $W = - dN/Vdt$ і $W = - dc/dt$ (N і c – відповідно кількість молів і концентрація вихідної речовини)?

7. Яка роль соляної кислоти в реакції інверсії сахарози? Чи впливає її концентрація на основні кінетичні характеристики реакції?

8. Константа швидкості інверсії бурякового цукру змінюється з температурою:

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	20	30	50
$k \cdot 10^4, \text{ хв}^{-1}$	2,76	10,98	137,4.

Обчислити температурний коефіцієнт інверсії цукру для кожного температурного інтервалу й середній температурний коефіцієнт у межах $20 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$ та енергію активації.

9. Чи може швидкість реакції бути від'ємною величиною? Що означає запис: $W = -dc_A/dt$ для реакції $A \rightarrow B$?

10. Пояснити термін «молекулярність реакції». Чому молекулярність реакцій не перевищує трьох? У чому розходження понять «порядок» і «молекулярність хімічної реакції?»

11. З якою метою роблять нагрівання реакційної суміші при вивченні кінетики інверсії сахарози й навіть при цьому використовується зворотний холодильник?

12. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру $k = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Визначити період напіврозпаду й час (хв), протягом якого прореагує 90 % цукру.

13. Які реакції набувають дробового порядку?

14. Нульовий порядок реакції вказує на незалежність швидкості реакції від концентрації реагуючої речовини. Коли така закономірність можлива?

15. Сформулювати емпіричне правило Вант-Гоффа й показати, яким користуватися при проведенні цієї лабораторної роботи.

16. Обчислити константу швидкості інверсії бурякового цукру при $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ у присутності $0,002N$ розчину HCl , якщо зміна кута обертання площини поляризації розчину цукру була:

$t, \text{ хв}$	40	150	∞
$\alpha, \text{ град}$	21,16	18,27	- 5,37.

Знайти кількість цукру, що не прореагував через 4 год після початку реакції.

17. У чому полягає явище отруєння каталізаторів; які види отруєнь вам відомі?

18. Чи може порядок реакції бути нульовим, дробовим, негативним? Що мається на увазі як термін «псевдопорядок реакції»?

19. Чи може молекулярність бути більше або менше порядку реакції? Для яких реакцій порядок і молекулярність завжди збігаються?

20. Зміна кута обертання площини поляризації розчину бурякового цукру при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ у присутності $0,5N$ розчину HCl і надлишку води:

t , хв	20	176	∞
α , град	22,0	5,5	- 8,4.

Визначити константу швидкості реакції й кількість цукру (масових %), що інвертує протягом 250 хв.

21. Чому при тривалому зберіганні H_2O_2 рекомендується стінки посудини покривати парафіном?

22. Чому в реакції інверсії тростинного цукру використовується 1М розчин HCl як каталізатор?

23. Що називається явищем промотування, які типи промоторів існують?

24. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру $k = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Визначити період напівперетворення й час (хв), протягом якого прореагує 90 % цукру.

25. Що називається порядком реакції за речовиною й загальним (повним) кінетичним порядком реакції?

26. Які молекулярність і порядок реакції інверсії тростинного цукру? Чи можна їх змінювати під час експерименту?

27. У чому полягає метод рівних концентрацій і метод ізолювання Оствальда?

28. Зобразити графічно залежності концентрації продукту реакції від часу у випадку реакцій нульового, першого, другого, третього порядків.

29. Чи зміниться константа швидкості інверсії сахарози, якщо додати до реакційної суміші розчин NaCl ?

30. Константа швидкості інверсії тростинного цукру змінюється з температурою:

T , °C	25	40	50	55
$k \cdot 10^3$, хв ⁻¹	9,67	73,4	268	491.

Обчислити температурний коефіцієнт інверсії цукру для кожного температурного інтервалу, середній температурний коефіцієнт у межах $20 \div 50$ °C і енергію активації.

31. Якими рівняннями описуються залежності концентрацій реагуючих речовин від часу у випадку необоротних реакцій другого порядку ($a \neq b$, $a = b$)? Виходячи з кінетичного рівняння для випадку $a \neq b$, одержати кінетичне рівняння для випадку $a \approx b$.

32. При вивченні кінетики реакції інверсії тростинного цукру за допомогою поляриметра при $T = 20$ °С отримані дані:

t , хв	30	40	∞
α , град	31,5	29,8	-11,7.

Розрахувати середнє значення константи швидкості інверсії цукру при зазначених температурі й часі, за яких прореагує 50 % цукру.

33. Які експериментальні дані необхідні для визначення порядку реакції?

34. Показати на графіку, що називається енергією активації елементарного акту хімічного перетворення?

35. У чому полягає первинний сольовий ефект?

36. При $T = 20$ °С константа швидкості інверсії тростинного цукру має середнє значення $k = 4,12 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹. Визначити процентний вміст цукру, що залишився в реакційній суміші через 4,5 год від початку реакції. Який буде кут обертання α_t на цей момент часу?

37. Від яких факторів залежить порядок реакції, що вивчається? Чи може порядок змінитися під час реакції?

38. Навести графіки залежності $1/c^2 = f(t)$ для реакцій нульового, першого, другого, третього порядків.

39. Як зміняться величини констант швидкості реакцій нульового, першого, другого й третього порядків при переході від однієї розмірності концентрації до іншої (від моль/см³ до моль/дм³)?

40. Для вивчення реакції інверсії цукру змішали рівні об'єми розчину цукру й 1N HCl. Визначити кількість цукру, що вступив у реакцію (у мас. %) і кут обертання, що спостерігається через 2 год після початку реакції, якщо:

t , хв	50	150	∞
α , град	26,7	12,9	- 11,7.

41. При яких умовах для необоротних реакцій першого й другого порядків концентрація продукту змінюється лінійно з часом?

42. Навести графіки залежності $1/c = f(t)$ для реакцій нульового, першого, другого, третього порядків.

43. У чому особливий смисл константи швидкості необоротної мономолекулярної реакції?

44. Початковий і кінцевий кути обертання площини поляризації 20 % розчину бурякового цукру при $T = 25$ °С дорівнюють $\alpha_0 = + 24,09^\circ$ і $\alpha_\infty = - 10,74^\circ$, відповідно. Константа інверсії $k = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Знайти відсоток інвертованого цукру й кут обертання через 2 год після початку реакції.

45. Охарактеризувати термін «порядок реакції» і вказати, чи може ця характеристика змінюватися залежно від умов проведення реакції.

46. Записати вираз для константи швидкості інверсії сахарози. Які дані необхідно мати для розрахунку цієї величини?

47. Чи може збільшуватися порядок реакції при зміні температури?

48. Константа швидкості реакції інверсії тростинного цукру $k = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Визначити період напіврозпаду $\tau_{1/2}$ і час τ (мін), протягом якого прореагує 90 % цукру.

49. Що означає термін «період піврозпаду $\tau_{1/2}$ »? Чи можна його застосовувати до реакцій другого й третього порядків?

50. У чому полягає принцип незалежності різних реакцій?

51. Для газофазних реакцій типу: $A \rightarrow B + C$ і $A \rightarrow B + C + D$ одержати вираз для k , використовуючи величини вихідного (P_0) і загального (P) тиску газу в системі.

52. Визначити енергію активації $E_{\text{акт}}$ і передекспоненціальний множник V гідролізу розведеного розчину цукру



якщо константа швидкості гідролізу $k_1 = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$ при $T_1 = 21$ °С, а при $T_2 = 41$ °С $k_2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.

53. Чи може ентропія активації бути менше нуля

54. Що називається загальним кислотним і основним каталізом?

55. Як пов'язані період піврозпаду й концентрація вихідної речовини для необоротних реакцій нульового, першого, другого, третього й n -го порядків у випадку рівності концентрацій всіх вихідних речовин?

56. Речовина A змішана з B і C у рівних концентраціях $c_0 = 1$ моль/дм³). Через $1 \cdot 10^3$ с залишилося 50 % A . Скільки речовини A залишиться через $2 \cdot 10^3$ с, якщо реакція має нульовий, перший, другий, третій порядок?

57. Навести графіки залежності $\ln c = f(t)$ для реакцій нульового, першого, другого, третього порядків.

58. Який температурний коефіцієнт хімічної реакції? Як його можна визначити?

59. Чи зміниться константа швидкості інверсії сахарози в присутності оцтової кислоти (каталізатор), якщо до реакційної суміші розчин ацетату натрію?

60. При зміні початкової концентрації з 1 до 3 моль/дм³ період піврозпаду реакції зменшується з 3 год до 20 хв. Знайти константу швидкості реакції.

6. БУДОВА РЕЧОВИНИ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Оскільки спектральні методи аналізу на сьогоднішній день найбільш широко застосовуються для вивчення хімічних задач, розглянемо їх більш детально.

Молекулярні спектри

Молекули, як відомо, можуть здійснювати поступовий рух, обертатися. Атоми, з яких вони утворені, весь час коливаються. Так само безперервно рухаються електрони. Тобто для молекули ми можемо позначити чотири відносно незалежні за природою види рухів і відповідні до них енергії: поступову, обертальну, коливальну та електронну. Тільки поступовий рух молекули можна описати законами класичної механіки. Щодо останніх трьох, то вони підпорядковуються законам квантової механіки. Це означає, що обертальна, коливальна та електронна енергії молекули можуть набувати не довільних значень, а лише дозволених, тобто квантуються. Дозволене значення енергії молекули одержало назву енергетичного рівня. Низка таких дозволених рівнів, кожний з яких відповідає певному набору квантових чисел, становить енергетичний спектр молекули. Енергетичний спектр молекули залежить від її будови, внутрішніх та зовнішніх взаємодій і є суто індивідуальним. Принципову схему такого енергетичного спектра наведено на рис. 6.34.

Обертальну ($E_{об}$), коливальну ($E_{кол}$) та електронну ($E_{ел}$) енергії у першому наближенні можна вважати незалежними одна від одної. Тобто повна енергія молекули ($E_{пов}$) є простою сумою складових частин:

$$E_{пов} = E_{об} + E_{кол} + E_{ел} . \quad (6.189)$$

При цьому $E_{об} < E_{кол} \ll E_{ел}$, що приблизно відтворено на схемі. Згідно з законами квантової механіки молекула може знаходитися тільки на дозволених рівнях енергії. При переході молекули з одного рівня

енергії на інший повинен виконуватися закон збереження енергії, тобто такі переходи супроводжуються поглинанням або випромінюванням енергії. За правилом частот Бора, перехід між дозволеними рівнями здійснюється шляхом поглинання або випромінювання монохроматичного кванта електромагнітної енергії, частота якого визначається як

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}, \quad (6.190)$$

де ν – частота електромагнітної хвилі; E_1, E_2 – енергії рівнів, між якими здійснюється перехід; h – стала Планка.

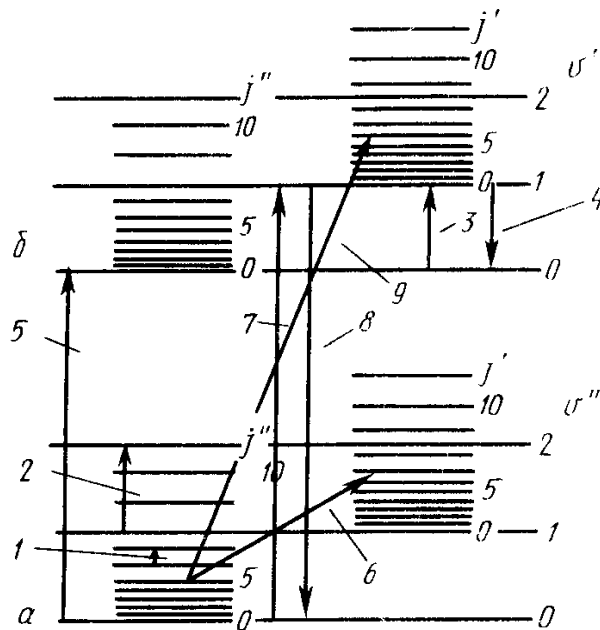


Рис. 6.34 . Схема енергетичних рівнів двоатомної молекули та переходів між ними
 α, β – електронні рівні; ν', ν'' – квантові числа коливальних рівнів;
 j', j'' – квантові числа обертальних рівнів.

Як видно зі схеми енергетичних рівнів, кожній молекулі згідно з рівнянням (6.190) відповідає строго однозначний та індивідуальний набір частот квантів, що можуть поглинатися або випромінюватися при переходах. Цей набір частот і становить спектр молекули (молекулярний спектр). Молекулярні спектри називаються спектрами випроміню-

вання, або емісійними спектрами, якщо реєструються частоти переходів з вищих енергетичних рівнів на нижчі. У разі поглинання молекулами електромагнітної енергії здійснюються переходи з рівнів, що лежать нижче, на більш високі, внаслідок чого спостерігаються спектри поглинання, або абсорбційні спектри.

Для одержання спектрів випромінювання молекулу необхідно попередньо перевести у збуджений стан тим чи іншим шляхом (дія полум'я, дуговий або іскровий розряд). Така дія є досить жорсткою і часто приводить до руйнування молекул на радикали і навіть окремі атоми. Тому спектри випромінювання частіше використовуються в атомній спектроскопії для якісного і кількісного елементного аналізу речовин і значно менше – у молекулярному аналізі. Одержання спектрів поглинання не супроводжується такими недоліками, тому такі спектри дуже широко використовуються в хімії, і надалі мова буде йти саме про молекулярні спектри поглинання.

Молекулярні спектри поглинання виникають, як відзначалось, при поглинанні квантів електромагнітної енергії, що приводить до переходів молекули з нижчих енергетичних рівнів на верхні. Залежно від довжини хвилі випромінювання, що поглинається, збуджуються різні рівні енергії і виникають відповідно обертальний, коливально-обертальний або електронно-коливально-обертальний спектри (табл.6.1).

Таблиця 6.1 – Області довжин хвиль різних областей спектра

Область електромагнітного спектра	Довжини хвиль, м	Вид спектра
Мікрохвильова	$0,3 - 6 \cdot 10^{-4}$	Обертальний
Інфрачервона	$6 \cdot 10^{-4} - 7,8 \cdot 10^{-7}$	Коливально-обертальний
Видима	$7,8 \cdot 10^{-7} - 3,8 \cdot 10^{-7}$	Електронно-коливально-обертальний
Ультрафіолетова	$3,8 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$	

Виходячи з цього, кожний конкретний молекулярний спектр можна назвати як за місцем його розташування у загальній шкалі електромагнітного випромінювання, так і за природою енергетичних рівнів,

між якими здійснюються переходи. Тільки мікрохвильові спектри можуть бути “чистими”. При поглинанні енергії у інфрачервоній області одночасно збуджуються коливальні і обертальні рівні. Відповідно, при поглинанні у видимій та ультрафіолетовій областях виникають електронно-коливально-обертальні спектри. Принциповий вигляд молекулярного спектра продано на рис. 6.35.

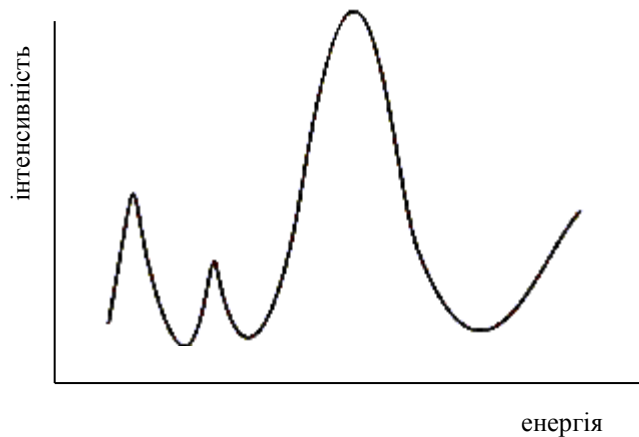


Рис.6.35. Загальний вигляд молекулярного спектра

Згідно з рівнянням (6.189) кожному переходу у спектрі відповідає вузька лінія поглинання. Тобто спектр складається зі серії ліній. Саме такими є мікрохвильові спектри. Із збільшенням енергії поглинаючих квантів збуджується дедалі більше рівнів; лінії важко відрізнити одна від одної, і вони зливаються у смуги і групи смуг. Тому інфрачервоні і видимі спектри мають смугастий вигляд.

Основний закон поглинання

При дослідженні спектрів поглинання часто нам бажано знати не тільки якість (кількість та довжини хвиль смуг поглинання), але і кількість випромінювання, що поглинається (інтенсивність). Формально закон поглинання виконується для будь-яких частот – від інфрачервоних до ультрафіолетових.

Основний закон поглинання є об'єднанням законів, відкритих Ламбертом, Бугером і Бером. У математичній формі закон записується як

$$I = I_0 e^{-kcl}, \quad (6.191)$$

де I_0 – інтенсивність випромінювання, що падає на зразок; I – інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь зразок; k – коефіцієнт поглинання, який залежить від природи поглинаючого середовища, довжини хвилі і температури; c – концентрація; l – товщина поглинаючого шару.

Цей закон виконується для паралельного пучка монохроматичного випромінювання за умови відсутності взаємодії між частинками.

Частіше закон використовують у логарифмічній формі:

$$D = \lg I_0/I = \epsilon cl, \quad (6.192)$$

де D – оптична густина; ϵ – молярний коефіцієнт екстинкції; якщо використовується десятичний логарифм, а $[c] = \text{моль/л}$ і $[l] = \text{см}$.

Крім оптичної густини, на практиці часто користуються величиною пропускання $T = I/I_0$.

Відображення спектрів та основні характеристики смуг поглинання

Спектри поглинання відображають за допомогою двох пов'язаних величин – фактора інтенсивності і фактора енергії. Як фактор інтенсивності використовують T , D , ϵ , $\lg \epsilon$. Як фактор енергії – ν – частоту, λ – довжину хвилі, $\tilde{\nu}$ – хвильове число. Використання тих чи інших величин зумовлено зручностями і традиціями.

Основним структурним елементом спектра є смуга поглинання (рис. 6.36).

Кожну смугу поглинання можна описати за допомогою основних спектральних характеристик.

Положення смуги в спектрі

Це найважливіша характеристика смуги поглинання. Положення смуги визначають за довжиною хвилі або хвильовим числом у максимумі поглинання, що відповідає цій смугі (ν_{\max} , див. рис. 6.36). Поло-

ження смуги прямо залежить від різниці енергій рівнів, між якими здійснюється перехід, і визначається з умов частот Бора (6.190). Знання спектра, таким чином, дає можливість відтворити картину дозволених енергетичних рівнів молекули.

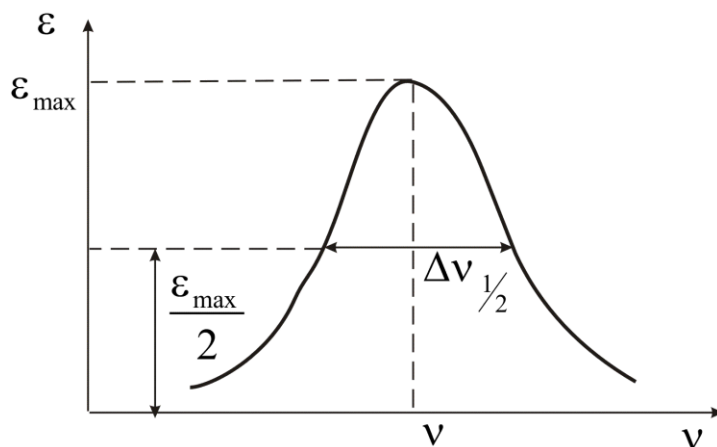


Рис. 6.36. Смуга поглинання

Півширина смуги.

Півширина визначається як ширина смуги на висоті, що дорівнює половині інтенсивності у максимумі поглинання ($\Delta\nu_{1/2}$, рис. 6.36). Півширина є найважливішою характеристикою форми смуги. З одного боку, вона характеризує розмитість енергетичних рівнів (природну або внаслідок міжмолекулярної взаємодії). З другого боку, півширина несе інформацію про час життя молекули у збудженому стані. Відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга, чим більша півширина смуги, тим менший час життя молекули у збудженому стані і навпаки.

Інтенсивність смуги поглинання

Інтенсивність смуги, як і положення, є дуже важливою характеристикою смуги поглинання. Інтенсивність характеризує імовірність цього переходу. Розрізняють пікову й інтегральну інтенсивність. Пікову інтенсивність розуміють як максимальне значення коефіцієнта екстинкції у межі даної смуги (ϵ_{\max} , див. рис. 6.35). ϵ_{\max} – це перша, найбільш приблизна оцінка імовірності переходу. Коефіцієнти екстинкції окремих смуг змінюються у межах кількох порядків.

Більш точно імовірність переходу визначають інтегральною інтенсивністю A (площа під кривою поглинання в межах смуги), в якій облічується форма смуги. Інтегральну інтенсивність визначають як

$$A = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (6.193)$$

де $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$ – межі інтегрування (координати початку і кінця смуги).

Для смуг, що мало перекриваються, за межі інтегрування вибирають хвильові числа мінімального поглинання між смугами. У випадку сильного перекривання перед інтегруванням використовують спеціальні методики розділення смуг.

Приблизно інтегральна інтенсивність може бути обчислена з використанням півширини смуги за формулою:

$$A = 1,07 \varepsilon_{\max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2}. \quad (6.194)$$

Для найбільш точного визначення імовірності електронних переходів обчислюють силу осцилятора:

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \varphi(n) \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon d\tilde{\nu}, \quad (6.195)$$

де $\varphi(n) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$ входить до формули у випадку, якщо спектр одержано для розчину (n – показник заломлення розчинника).

У випадку наближеного розрахунку інтегральної інтенсивності сила осцилятора дорівнює:

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \varphi(n) A. \quad (6.196)$$

Сила осцилятора для різних смуг має різні значення. Для малоімовірних переходів $f \leq 10^{-3}$. Переходи з $f \geq 10^{-1}$ вважаються імовірними. В деяких випадках f може наближатися до 1 і навіть перевищувати її, якщо є можливість внутрішньомолекулярного переносу заряду.

Обертальна спектроскопія. Мікрохвильові спектри

Згідно з законами квантової механіки енергія обертального руху молекули є функцією обертального квантового числа:

$$E_{\text{об}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (6.197)$$

де $j = 0, 1, 2, \dots$ – обертальне квантове число; $I = \sum m_i \vec{r}_i^2$ – момент інерції молекули.

Згідно з правилами відбору для обертальних переходів дозволеними є тільки ті, для яких обертальне квантове число змінюється на 1. З урахуванням цього маємо:

$$\nu = \frac{\Delta E_{\text{об}}}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} 2(j+1) = 2B(j+1), \quad (6.198)$$

де $B = h / (8\pi^2 I)$ – обертальна стала молекули.

Тобто обертальний спектр молекули зображується серією ліній, що відстають одна від одної на $2B$. Обертальна стала B молекули прямо залежить від моменту інерції молекули, тобто її геометричної будови. Ці обставини використовують для дослідження геометрії молекул. Задаючись певною геометрією, обчислюють момент інерції і порівнюють його з тим, що знайдено із обертального спектра. Рівність обчисленого й експериментального моментів інерції буде означати, що запропонована геометрія відповідає дійсній будові молекули.

Коливальна спектроскопія. Інфрачервоні спектри

Атоми в молекулах або кристалах весь час знаходяться у коливальному русі. Енергія цього руху квантується. В гармонічному наближенні енергія осцилятора виражається формулою:

$$E_{\text{кол}} = h\nu_0(\nu + 1/2), \quad (6.199)$$

де E – дозволена коливальна енергія; ν_0 – властива частота коливання; $\nu = 0, 1, 2, \dots$ – коливальне квантове число.

Через це в разі переходу молекули з одного коливального стану в інший поглинається або випромінюється квант енергії з частотою, що відповідає відстані між енергетичними рівнями. Для гармонічного осцилятора правилами відбору дозволені переходи тільки між сусідніми рівнями ($\Delta v = \pm 1$). Зважаючи на це, одержуємо чудову особливість: частота поглинання гармонічного осцилятора дорівнює його властивій частоті коливання:

$$\nu_{\text{погл.}} = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{h\nu_0 [(v+1+1/2) - (v+1/2)]}{h} = \nu_0. \quad (6.200)$$

При цьому коливальні рівні відстають однаково один від одного.

Реальні коливання насправді є ангармонічними. В цьому випадку енергія описується іншим рівнянням, в якому до уваги береться коефіцієнт ангармонічності (x_e), який знаходять експериментально:

$$E_{\text{кол}} = h\nu_0(v+1/2) - h\nu_0 x_e (v+1/2)^2. \quad (6.201)$$

Тепер відстань між коливальними рівнями не є сталою величиною, а зменшується в міру зростання квантового числа. Частота поглинання кванта при цьому не дорівнює властивій частоті коливання. Однак з'являється інша цікава властивість. Правила відбору тепер уже дозволяють переходи не тільки між сусідніми, але і між більш віддаленими рівнями. При цьому частота поглинання для переходів з нульового рівня на дозволені визначається співвідношенням:

$$\nu_{\text{погл}} = \nu_0 v' [1 - x_e (v' + 1)], \quad (6.202)$$

де v' – квантове число рівня, на який відбувається перехід.

Як легко бачити із (6.202), внаслідок ангармонічності стали можливими переходи з приблизно подвоєною, потроєною і т.д. частотою. Вони одержали назву обертонів. Більш того, наявність ангармонічності в складних молекулах обумовлює наявність складових частот, тобто таких, які викликані одночасним збудженням двох або більше коливань.

Складний багаточастковий коливальний рух багатоатомної молекули, як і будь-яке складне коливання, можна розкласти на прості складові гармонічні коливання, пов'язані з геометрією молекули, яка дозволяє певні ступені коливальної свободи, тобто певну кількість фізично і математично незалежних гармонічних коливань. Такі коливання одержали назву нормальних і тісно пов'язані, як відзначено вище, з геометрією молекули.

Нелінійна молекула з n атомами має $3n-6$ нормальних коливань. Число нормальних коливань для лінійної n -атомної молекули розраховують як $3n-5$.

Слід пам'ятати, що кількість смуг у повному коливальному спектрі внаслідок виродження коливальних енергій для високосиметричних молекул може виявитися меншою, ніж кількість дозволених нормальних коливань. Сильна ангармонічність, навпаки, може привести до появи інтенсивних обертонів і складових частот, тобто до збільшення кількості спостережуваних смуг.

Нормальні коливання багатоатомних молекул розподіляють на дві групи: валентні (позначаються ν), що пов'язані зі зміною довжини зв'язку, і деформаційні (позначаються δ), які супроводжуються зміною кутів між зв'язками. Кожне з коливань може бути симетричним і антисиметричним. Для складних молекул можливі більш тонкі класифікації нормальних коливань.

Існують два типи коливальних спектрів – інфрачервоні (ІЧ) і комбінаційного розсіяння (КР). Вони відрізняються природою виникнення, умовами одержання і реєстрації. Щоб мати повну коливальну картину молекули або кристала, треба мати обидва спектри. При цьому в ІЧ-спектрах проявляються (активні) лише ті коливання, що приводять до зміни дипольного моменту молекули. Навпаки, в КР-спектрах активними є коливання, що викликають зміну поляризованості (об'єму) молекули.

Інфрачервоні спектри

ІЧ-спектри виникають при вибіркового поглинанні речовиною електромагнітної енергії ІЧ-діапазону (2,5–20 мкм), що падає на зразок від широкосмужного випромінювання. При цьому реєструється відносна інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь зразок, залежно від енергії. Останнім часом енергію падаючого випромінювання частіше за все вимірюють у хвильових числах ($\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} [\text{см}^{-1}]$), які пов'язані з нею лінійним співвідношенням:

$$E = h \nu = hc \frac{1}{\lambda} = hc \tilde{\nu} .$$

ІЧ-спектри відтворюють, як описано вище, картину коливальних рівнів молекули. Оскільки коливальна енергія порівняно невелика, картина коливальних рівнів виявляється дуже чутливою до будови молекули. Чутливість настільки висока, що система рівнів виявляється різною не тільки для різних молекул, але часто і для різних конформаційних ізомерів однієї і тієї самої молекули, не кажучи вже про структурні ізомери. Це означає, що настільки ж різними є коливальні спектри різних речовин. Ця властивість ІЧ-спектрів робить їх одним із найпотужніших і зручних засобів для ідентифікації речовин. Більш того, коливальні рівні чутливі не тільки до будови молекул, але й до їх оточення, яке впливає на молекули речовини, що досліджується, та приводить до зсуву рівнів і, відповідно, смуг поглинання. Це дає неоціниму користь досліднику, який вивчає вплив на властивості речовини характеру внутрішньої міжмолекулярної взаємодії, зумовленої різним агрегатним станом або різним середовищем, в якому знаходяться молекули, що досліджуються.

Разом з тим виявилось, що у більшості молекул існує частина рівнів, що володіють достатньо високим консерватизмом. Ці рівні пов'язані з наявністю в молекулах відповідних структурних елементів (груп атомів), коливання яких суттєво меншою мірою залежать від оточення (як зовнішнього, так і внутрішнього, тобто складу решти молеку-

ли). Природно, що смуги поглинання, відповідаючи переходам між цими рівнями, проявляються практично в одній і тій же частині коливального спектра. Ця властивість окремих функціональних груп, незалежно від того, в яку молекулу вони входять, зберігати достатньо незмінними частоти своїх коливань, а значить, положення відповідних смуг у спектрі, одержала назву характеристичності. Відповідні частоти коливань (смуг у спектрі) називаються характеристичними і для багатьох функціональних груп наводяться в спеціальних довідниках.

Електронна спектроскопія. Спектри у видимій та ультрафіолетовій областях

Електронні спектри поглинання виникають при поглинанні квантів електромагнітного випромінювання у видимій та ультрафіолетовій областях. Це приводить до збудження електронів та їх переходу на більш високі енергетичні рівні.

Усі електрони в молекулах умовно можна поділити на дві групи: атомні і молекулярні (валентні). Атомні електрони розташовані на внутрішніх орбіталах і не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку молекули. Молекулярні (інакше валентні) електрони належать до зовнішніх орбіталей, утворюють хімічний зв'язок, охоплюючи ядра кількох атомів.

Розрізняють σ -, π - і n -молекулярні орбіталі. Електрони, що знаходяться на цих орбіталах, називаються відповідно σ -, π - і n -електронами. σ -електрони утворюють одинарний зв'язок. При цьому електронні оболонки перекриваються уздовж осі, що з'єднує ядра атомів. π -електрони утворюють кратний зв'язок (подвійний, потрійний). При утворенні π -зв'язку перекриття електронних оболонок здійснюється поза межами осі одинарного зв'язку. σ - і π -орбіталі можуть бути зв'язуючими (приводять до зниження загальної енергії) і розпушуючими (збільшують загальну енергію). Розпушуючі орбіталі позначають зірочкою (σ^* , π^*). n -електрони (неподілені пари), хоч і належать до зовнішніх орбіталей, локалізовані поблизу окремих атомів, охоплюють незв'язуючі орбіталі і в

утворенні ковалентного зв'язку участі не беруть. За енергіями визначені молекулярні орбіталі розміщують в ряд, що показано на рис. 6.37.

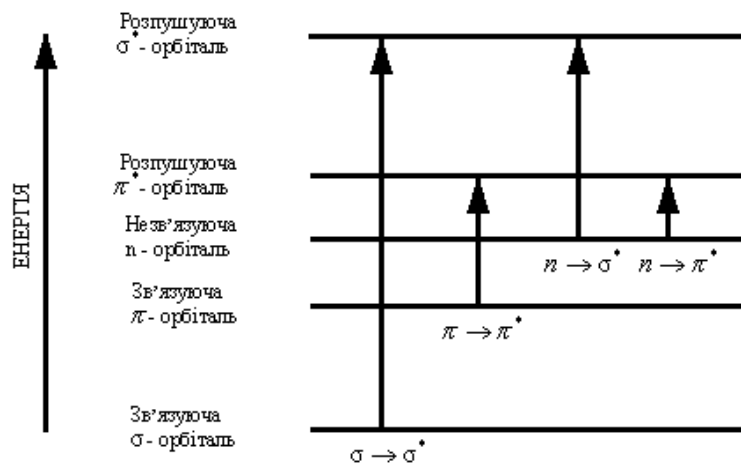


Рис. 6.37. Типи молекулярних орбіталей та електронних переходів між ними

При поглинанні квантів енергії можливі такі переходи: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$.

Як видно з рис. 6.37, електронні переходи різняться за енергіями і відповідно місцем у спектрі. Найбільша енергія потрібна для $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходів. Тому насичені органічні сполуки поглинають електромагнітне випромінювання в області вакуумного ультрафіолету ($\lambda < 170$ нм) і для нашого зору безкольорові. Наявність у насичених сполуках атомів із неподіленою парою дає імовірність $n \rightarrow \sigma^*$ -переходів, що здійснюються на довших хвилях. $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи виникають у молекулах, що мають кратний зв'язок. Переходи $n \rightarrow \pi^*$ спостерігаються у тих сполуках, де гетероатом (O, N, S) зв'язується кратним зв'язком з іншим атомом. У простих несполучених системах ці переходи є найбільш довгохвильовими. При сполученні кратних зв'язків вища зв'язуюча π -орбіталь може мати більшу енергію, ніж незв'язуюча n -орбіталь, і тоді найбільш довгохвильовою буде $\pi \rightarrow \pi^*$ смуга. Таким чином, знаючи будову молекули, можна передбачити можливість того чи іншого переходу. Але це ще не означає, що смуга, яка йому відповідає, буде інтен-

сивною, оскільки інтенсивність визначається такою характеристикою, як імовірність електронного переходу (найбільш точно оцінюється величиною сили осцилятора), яка може змінюватись у межах кількох порядків.

З викладеного вище ясно, що наявність певних груп атомів у молекулах зумовлює поглинання в тій чи іншій області спектра і таким чином – кольоровість сполуки. Групи атомів, що зумовлюють поглинання у видимій частині спектра, одержали назву *хромофорів*. Крім того, наявність у молекулах деяких груп (ОН, NH₂, SH), які самі не поглинають у видимій частині спектра, але дають можливість зсуву в спектрі основної групи поглинання та збільшення його інтенсивності, називаються *ауксохромами*. Ці обставини беруть до уваги, синтезуючи сполуки, що використовуються як барвники.

Електронні спектри молекул набули широкого використання в кількісному та якісному аналізі, при вивченні міжмолекулярної взаємодії.

Електричні властивості молекул

Дипольні моменти

Дипольний момент характеризує електронну симетрію молекул. Якщо електронний заряд симетрично розподілений по молекулі, її дипольний момент дорівнює нулю, а вона має назву неполярної (наприклад, N₂, CH₄, C₆H₆, CO₂); молекули з несиметричним розподілом заряду мають назву полярних або дипольних молекул (наприклад, HCl, CH₃Cl, C₆H₅OH, CO та інші). Характер розподілу електронного заряду можна визначити за допомогою квантовохімічних розрахунків та відобразити за допомогою молекулярних діаграм.

Для двоатомних молекул дипольний момент (ДМ) можна розрахувати як добуток заряду на атомі (q) на відстань між ними:

$$\vec{\mu} = q\vec{l}. \quad (6.203)$$

У хімії прийнято визначати ДМ як вектор, спрямований від позитивного до негативного заряду.

Для складних молекул ДМ визначають як векторну суму ДМ окремих зв'язків:

$$\vec{\mu} = \sum q_i \vec{l}_i, \quad (6.204)$$

де $\vec{\mu}$ – ДМ; q_i – частковий заряд на атомі i ; l_i – радіус-вектор, проведений від довільно вибраного початку координат до i -го атома.

У міжнародній системі одиниць дипольний момент вимірюють у Кулон·метрах, але історично склалося визначати ДМ у Дебаях (D), $1D = 3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Векторні властивості ДМ дозволяють кожному хімічному зв'язку або групі атомів приписати свій дипольний момент. Залежно від електронної природи замісника X вектор групового ДМ може бути спрямованим у бік замісника – електроноакцепторної групи ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ та ін.) або в протилежний бік – електронодонорної групи ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$ та ін.).

Векторна адитивна схема розрахунку дипольних моментів

Групові ДМ використовують при розрахунку ДМ складних молекул органічних речовин.

Дипольний момент багатоатомної молекули $\vec{\mu}$ є результатом векторного додавання моментів, що належать окремим зв'язкам:

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i, \quad (6.205)$$

де $\vec{\mu}_i$ – момент, що характеризує i -й зв'язок.

Якщо вектор ДМ замісника спрямовано уздовж лінії зв'язку, така група має назву *регулярної* (NO_2 , CH_3 , CN , Cl та ін.). Якщо напрямок вектора ДМ замісника не збігається з напрямком зв'язку, така група має назву *нерегулярної* (NH_2 , OH , OCH_3 та ін.) – рис. 6.38.

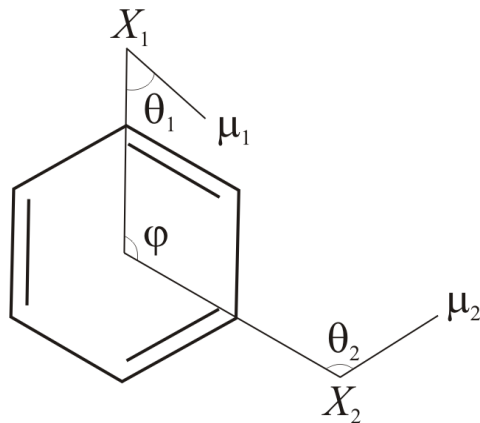


Рис. 6.38. Векторна схема розрахунку дипольного моменту молекули з двома замісниками

Для органічних молекул, що мають два замісника X_1 і X_2 , які вільно обертаються навколо своїх осей, значення ДМ можна визначити за формулою:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \varphi)^{1/2}, \quad (6.206)$$

де μ_1 та μ_2 – групові моменти замісників; θ_1 та θ_2 – кути нерегулярності групи; φ – кут між напрямками зв'язків обох замісників (рис. 6. 39).

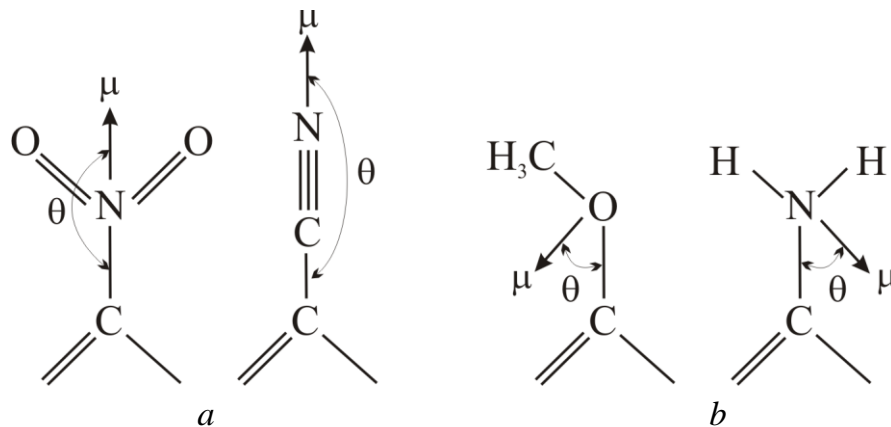


Рис.6.39. Регулярні (a) та нерегулярні (b) замісники (групи)

Формулу (6.206) можна спростити у випадку одного жорстко закріпленого ($\theta_1 = 0$) і одного замісника, що вільно обертається:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta_2 \cos\varphi)^{1/2}. \quad (6.207)$$

Якщо молекула містить дві жорстко закріплені полярні групи, то знаходження векторної суми зводиться до складання двох векторів, орієнтованих один відносно одного під деяким кутом φ :

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \varphi)^{1/2}. \quad (6.208)$$

І найпростіший випадок – вільне обертання двох однакових полярних груп відносно однієї осі: $\mu_1 = \mu_2$, $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, $\varphi = 180^\circ$. Тоді рівняння (6.207) перетворюється у рівняння Уільямса:

$$\mu = \sqrt{2}\mu_1 \sin \theta. \quad (6.209)$$

Порівняння значень ДМ молекул, розрахованих за векторною схемою, та експериментальних значень дає можливість виявляти особливості тонкої хімічної структури.

Експериментальні методи визначення ДМ

Експериментальні методи визначення ДМ базуються на вивченні взаємодії молекули із статичним електричним полем.

Неполярна молекула (центри ваги позитивних та негативних зарядів збігаються) під впливом електричного поля поляризується – позитивні заряди зміщуються в бік негативного полюса, а негативні заряди – в бік позитивного полюса (див. рис. 6.40).

Внаслідок цього центри ваги зарядів зміщуються у протилежні боки, і молекула набуває наведеного ДМ:

$$\mu = el, \quad (6.210)$$

де e – елементарний заряд; l – відстань між центрами ваги.

Величина наведеного ДМ залежить від властивостей молекули та напруження прикладеного поля:

$$\mu = \alpha E, \quad (6.211)$$

де α – поляризованість (здатність до поляризації); E – напруження поля.

Порівняння формул (6.210) та (6.211) дає можливість визначити вимірність поляризованості:

$$\alpha = \frac{el}{E} = \left[\frac{\text{Кл} \cdot \text{м}}{\text{Кл}/\text{м}^2} \right] = [\text{м}^3]. \quad (6.212)$$

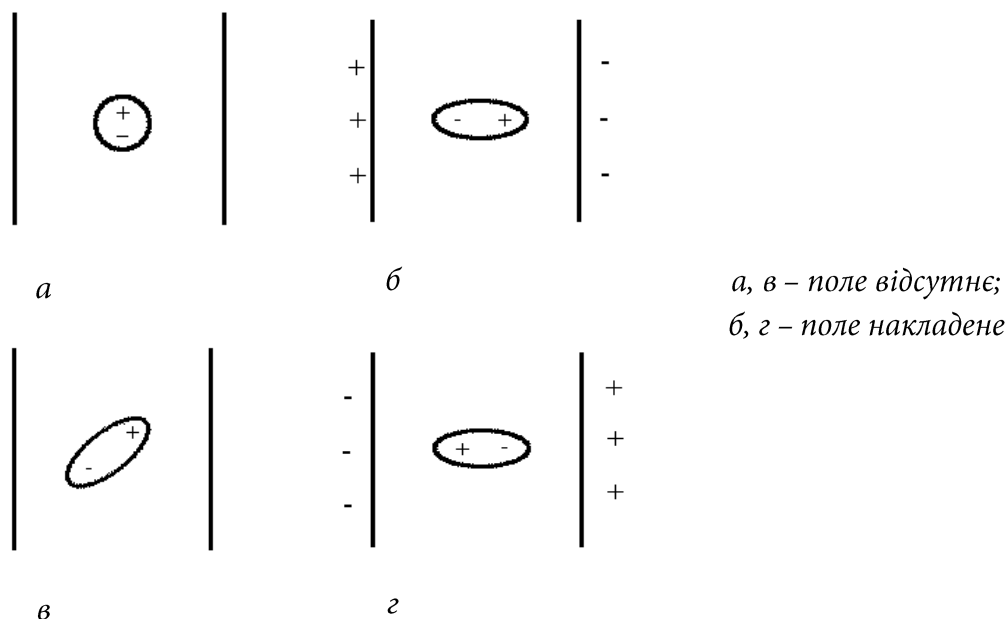


Рис.6.40. Поведінка неполярної та полярної молекул у статичному електричному полі

Порівняння формул (6.210) та (6.211) дає можливість визначити вимірність поляризованості:

$$\alpha = \frac{el}{E} = \left[\frac{\text{Кл} \cdot \text{м}}{\text{Кл}/\text{м}^2} \right] = [\text{м}^3]. \quad (6.212)$$

Якщо у статичному електричному полі розташувати полярну молекулу (молекула має свій власний ДМ), то вона під впливом поля буде прагнути орієнтуватися уздовж напрямку поля (орієнтаційна поляризованість) (див. рис. 6.40,г). Орієнтаційній поляризованості буде заважати тепловий рух молекул, тому $\alpha_{\text{ор}}$ пропорційна власному ДМ та обернено пропорційна температурі:

$$\alpha_{\text{ор}} = \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (6.213)$$

де μ – власний ДМ; k – стала Больцмана; T – температура.

Крім того, під впливом поля буде відбуватися зміщення зарядів, тобто електронна та ядерна поляризованість ($\alpha_{\text{ел}}$ та $\alpha_{\text{яд}}$). Загальна поляризованість буде складатися з суми окремих видів поляризованості:

$$\alpha = \alpha_{\text{ел}} + \alpha_{\text{яд}} + \alpha_{\text{ор}}. \quad (6.214)$$

Якщо полярну молекулу розташувати у змінному електричному полі високої частоти, то відбуватиметься лише електронна поляризованість, оскільки молекула не буде встигати переорієнтуватися за час зміни напрямку поля, крім того, важкі ядра також не будуть встигати за полем. Таким високочастотним електричним полем є поле світлової хвилі. У такому полі, як уже зазначено, буде спостерігатися тільки електронна поляризованість.

Поляризованість є властивістю однієї молекули – мікровластивістю. Здібність до поляризації одного моля молекул характеризується макровластивістю – поляризацією:

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (6.215)$$

де P – поляризація; α – поляризованість; N_A – стала Авогадро.

Поляризація як макровластивість пов'язана з іншою властивістю, яка характеризує загальну поведінку молекул в електричному полі, – діелектричною сталою. Цей зв'язок відображається рівнянням Клаузіуса–Моссотті:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (6.216)$$

де ε – відносна діелектрична стала; M – молярна вага; d – густина.

З рівнянь (6.213), (6.214), (6.215) та (6.216) можна отримати рівняння Дебая, яке лежить в основі експериментальних методів визначення ДМ:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha_{\text{ел}} + \alpha_{\text{яд}} + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (6.217)$$

Рівняння (6.217) являє собою пряму залежність поляризації від $1/T$, де тангенс кута нахилу дорівнює $\frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$.

Таким чином, вимірюючи значення поляризації, можна визначити скалярне значення ДМ. Цей метод має назву *першого методу Дебая* і

його застосовують лише для газів, де можна нехтувати міжмолекулярною взаємодією.

Якщо ж ці вимірювання здійснювати при сталій температурі, то

$$\mu = \sqrt{\frac{9kT(P - P_{\text{ел}} - P_{\text{яд}})}{4\pi N_A}}. \quad (6.218)$$

Враховуючи, що $\alpha_{\text{яд}}$ становить не більш 5 % від $\alpha_{\text{ел}}$, цією величиною можна нехтувати.

Беручи до уваги, що діелектрична стала пов'язана з показником заломлення світлової хвилі співвідношенням:

$$\varepsilon = n_{\infty}^2, \quad (6.219)$$

де n_{∞} – показник заломлення нескінченно довгих хвиль, а також що показник заломлення майже не залежить від довжини хвилі, можна записати формулу Лорентц–Лоренца:

$$P \approx \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R, \quad (6.220)$$

де n_D – показник заломлення, що відповідає довжині хвилі жовтої лінії натрію; R – молярна рефракція.

Рефракція є адитивною величиною і може бути складена з рефракцій окремих атомів та атомних зв'язків. Ці величини наведені у довідниках [9]. Тоді остаточно

$$\mu = 0,0128\sqrt{(P - R)T}. \quad (6.221)$$

Але у цьому випадку треба підставляти у формулу таке значення поляризації, коли відсутня взаємодія між молекулами досліджуваної речовини. Це можливо зробити, якщо поляризацію розведених розчинів досліджуваної речовини виміряти у неполярних розчинниках. Цей метод має назву *другого методу Дебая*.

У розведених розчинах у неполярних розчинниках молекули досліджуваних речовин знаходяться на значній відстані одна від одної, тому їх взаємодією можна нехтувати.

Поляризацію розчину (P_{12}) можна взяти рівною сумі поляризацій розчинника та розчиненої речовини:

$$P_{12} = P_1 N_1 + P_2 N_2, \quad (6.222)$$

де P_1 та P_2 – поляризація розчинника та розчиненої речовини, відповідно; N_1 та N_2 – їх мольні частки. З рівняння (6.222) випливає, що

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1 N_1}{N_2}. \quad (6.223)$$

Для того щоб повністю виключити взаємодію молекул у розчині, потрібно визначити величину P_2 у нескінченно розведеному розчині. Для цього необхідно визначити величину P_2 при різних концентраціях (мольних частках) розчину, побудувати графік залежності $P_2 = f(N_2)$ та винайти $P_{2\infty}$ шляхом екстраполяції до $N_2 = 0$ (рис. 6.41).

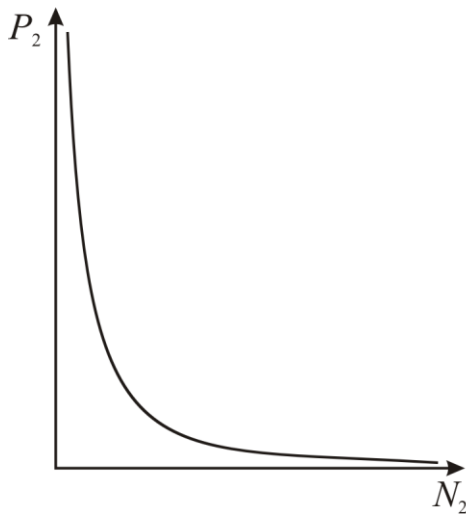


Рис. 6.41. Залежність поляризації розчиненої речовини P_2 від концентрації N_2

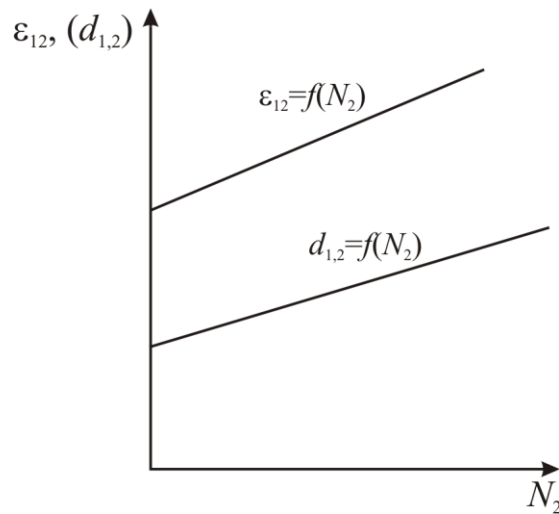


Рис. 6.42 Залежність діелектричної сталої $\epsilon_{1,2}$ та густини $d_{1,2}$ від концентрації N_2

Внаслідок нелінійного характеру залежності P_2 від N_2 екстраполяція не може бути точною. Тому зручно користуватися методом, запропонованим Гедестрантом, згідно з яким визначають кут нахилу лінійних залежностей діелектричної сталої ϵ та густини d від мольної частки N_2 (рис. 6.42):

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \alpha N_2 \quad (6.224)$$

$$d_{1,2} = d_1 + \beta N_2, \quad (6.225)$$

$$\text{де } \alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta N_2}; \quad \beta = \frac{\Delta d}{\Delta N_2}.$$

Згідно з методом Гедестранта

$$P_{2\infty} = A(M_2 - \beta \frac{M_1}{d_1}) + B\alpha, \quad (6.226)$$

$$\text{де } A = \frac{(\varepsilon_1 - 1)}{(\varepsilon_1 + 2)d_1}; \quad B = \frac{3M_1}{d_1(\varepsilon_1 + 2)^2}.$$

Знайдене за формулою (6.226) значення $P_{2\infty}$ підставляють до формули (6.221) та розраховують ДМ.



Контрольні запитання до роботи «Молекулярна спектроскопія»

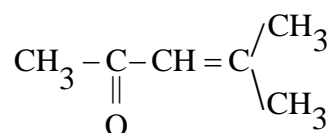
1. У чому причина виникнення УФ спектрів поглинання? Як їх реєструють?
2. Як поводитьься $\pi \rightarrow \pi^*$ смуга поглинання аніліну в кислотному розчині й чому?
3. Чому спектри атомів і ядер складаються з ліній, тоді як спектри молекул – зі смуг?
4. Указати типи коливань атомів у молекулах CO і CO₂.
5. Для коливальних станів різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 30 кДж/моль. Яку частоту й довжину хвилі повинен мати фотон, щоб їх викликати?
6. Як поводитьься $\pi \rightarrow \pi^*$ смуга поглинання фенолу в лужному розчині й чому?
7. Яку область в ІЧ спектрі називають областю «відбитків пальців» і чому?
8. Указати типи коливань атомів у молекулі H₂O.
9. Які переходи можливі в УФ спектрах молекул етана й етилена?
10. Пояснити методику виявлення міжмолекулярних взаємодій у розчинах за допомогою УФ спектрів.
11. Для повного видалення електрона з утворенням іона натрію потрібна енергія $8,232 \cdot 10^{-18}$ Дж/атом, або 4958 кДж/моль. Яку частоту й довжину хвилі для цього повинен мати фотон?
12. Чому число смуг поглинання в ІК– спектрі може не збігатися з розрахованим за формулами $3n-6$ або $3n-5$?
13. Чи можливі $n \rightarrow \pi^*$ переходи в молекулі ацетилену й чому?

14. Різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 300 кДж/моль. Яку частоту й довжину хвилі повинен мати фотон?

15. Пояснити, чому з дев'яти нормальних коливань тетраедричної групи в ІЧ спектрі активні тільки два?

16. Як розрізнити в ІЧ спектрі нормальні й деформаційні коливання?

17. Які переходи можливі в У-Ф спектрі молекули окису мезитилу?



Як їх розрізняють і які називають «з переносом заряду»?

18. Указати порівняльні ознаки $n \rightarrow \pi^*$ і $\pi \rightarrow \pi^*$ смуг поглинання.

19. Указати типи коливань атомів у молекулі CO_2 .

20. Які коливання є активними в ІЧ спектрі? Навести приклади.

21. Які електрони називаються « σ -електронами»? Які переходи вони породжують?

22. Чим пояснюється складна структура смуги поглинання в спектрах речовин, обмірюваних у газовій фазі?

23. Для обертальних станів різниця енергій між основним і найнижчим збудженим станом становить приблизно 3 кДж/моль. Яку частоту й довжину хвилі для цього повинен мати фотон?

24. Визначити кількість «нормальних коливань» для молекули CH_4 .

25. Які електрони називають « π -електронами»? Як вони проявляються в УФ спектрах?

26. Чому при переході до полярного розчинника коливальна структура смуг зникає?

27. Чому коливальні спектри інакше називають «інфрачервоними»?

28. Визначити кількість «нормальних» коливань для молекули CO_2 .

29. Чому при підвищенні тиску вид молекулярних спектрів газів змінюється: піки стають ширше й зливаються в смуги?

30. Як зміщується смуга $n \rightarrow \pi^*$ переходу при збільшенні полярності розчинника?

31. Яка природа коливальних спектрів молекул? Написати вираз для енергії коливального руху.

32. Які коливання називають «деформаційними»? Які види їх бувають?

33. Які групи в молекулах називають «хромофорами»? У чому їх особливість?

34. У чому суть методу розпізнавання 1, 2-2- і 1, 4-нітрофенолів за допомогою УФ спектрів?

35. Що називається «зв'язуючими» і «розпушуючими» орбіталями? У чому їхня відмінність? Назвати типи переходів у молекулі.

36. Які частоти називаються «характеристичними»? Для чого їх використовують?

37. Чому УФ спектри поглинання називаються «електронно-коливально-обертальними»?

38. Чому зрушення смуги поглинання в ефірному розчині для 1, 4-нітрофеноли більше, ніж для 1, 2-нітрофеноли?

39. Чому видимі й УФ спектри поглинання 1-бутена ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1-пентена ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) і 1-гексена ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) фактично ідентичні?

40. Які коливання називаються « n – кратновиродженими»? Як вони проявляються в спектрах?

41. Які типи електронів беруть участь у подвійному й потрійному зв'язку?

42. Указати порядок визначення й фізичний зміст коефіцієнта екстинкції.

43. Що називається «пропущенням зразку», в яких одиницях воно вимірюється?

44. У чому особливості поведінки «ізольованих» і «сполучених» хромофорів в ІЧ спектрах?

45. Указати порядок визначення й фізичний зміст півширини смуги поглинання в УФ спектрі.

46. Що називається «поглинанням зразка» (оптичною щільністю), у яких одиницях воно вимірюється?

47. Що називається «хвильовим числом», у яких одиницях воно вимірюється і як пов'язане з довжиною хвилі світла?

48. Які коливання в ІЧ спектрі називаються «нормальними» й «обертонами»? Як їх розрізняють?

49. Указати порядок визначення й фізичний зміст «сили осцилятора».

50. Про що свідчить зрушення полоси поглинання для переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ у бік довгих хвиль (на 13 нм для окису мезитилу) зі збільшенням полярності розчинника?

51. Що називається «молярним коефіцієнтом поглинання», в яких одиницях він вимірюється й від чого залежить?

52. У чому причини відхилення від закону Бера? Як їх усунути?

53. Які атоми або групи називаються «ауксохромними»?

54. Указати порядок визначення й фізичний зміст положення смуги поглинання в УФ спектрі.

55. Що називається «хімічним відхиленням» від закону Бера? Які причини його викликають?

56. Яку умову необхідно виконати, щоб відбувалося поглинання з переносом заряду?

57. У яких одиницях вимірюється інтенсивність поглинання?

58. Для розриву Н–Н зв'язку в молекулі водню потрібно 435 кДж/моль. Розрахувати довжину хвилі світла, достатню для дисоціації молекули водню на атоми. В якій області спектра перебуває ця довжина хвилі?

59. Указати способи подання спектрів поглинання, які використовують найбільш часто. Який спосіб переважніше й чому?



Контрольні питання до роботи «Визначення дипольного моменту молекул»

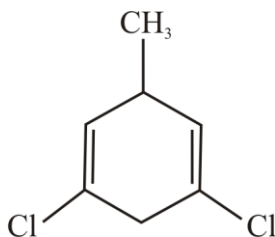
1. Чому другий метод Дебая не застосовується для визначення дипольних моментів концентрованих розчинів та індивідуальних рідин?
2. У чому полягає експериментальне визначення діелектричної проникності рідин?
3. Обчислити дипольний момент $\mu(\text{D})$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ у парах, якщо молярна поляризація $P_1 = 81,5$ ($\text{см}^3/\text{моль}$) при $T_1 = 20$ °C, а при $T_2 = 40$ °C $P_2 = 77,6$ ($\text{см}^3/\text{моль}$).
4. У чому сутність методу екстраполяції поляризації розчину $P_{2\infty}$, запропонованого Гедестрантом?
5. Як виражається дипольний момент молекули в системі одиниць SI і CGSE? Який між ними зв'язок?
6. Обчислити дипольний момент $\mu(\text{D})$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ у парах, якщо молярна поляризація $P_1 = 96,5$ ($\text{см}^3/\text{моль}$) при $T_1 = 71$ °C, а при $T_2 = 234$ °C $P_2 = 82,4$ ($\text{см}^3/\text{моль}$).
7. Як визначають дипольний момент молекул газу? 1 метод Дебая.
8. Яке явище покладене в основу методів виміру показників заломлення різних речовин?
9. Обчислити дипольний момент $\mu(\text{D})$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ у парах, якщо молярна поляризація $P_1 = 85,6$ ($\text{см}^3/\text{моль}$) при $T_1 = 25$ °C, а при $T_2 = 45$ °C $P_2 = 81,5$ ($\text{см}^3/\text{моль}$).
10. Як експериментально можна визначити рефракцію? Для чого вона застосовується?
11. Чи можна використовувати дані з вимірів діелектричної проникності й показника переломлення як міру чистоти цієї речовини?

12. Обчислити по адитивній схемі молярну рефракцію 1, 4-нітроаніліну й нафталіну.

13. Як відбувається поляризація молекул у змінному електричному полі? У яких випадках виконується рівняння Лоренц-Лорентца?

14. Як з рівняння Дебая можна визначити дипольний момент?

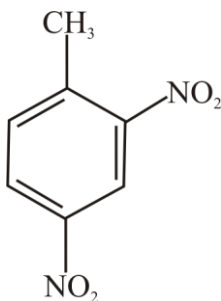
15. Використовуючи групові моменти (див. [9]), розрахувати дипольний момент молекули



16. Як поведуться полярні молекули в статичному електричному полі? У яких випадках виконується рівняння Дебая?

17. Чому для визначення $P_{2\infty}$ не можна використовувати залежність P_2 від N_2 ?

18. Використовуючи групові моменти (див. [9]), розрахувати дипольний момент молекули



19. Як поведуться неполярні молекули в статичному електричному полі? У яких випадках виконується рівняння Клаузіуса – Моссоті?

20. Як орієнтаційна поляризуємість залежить від температури?

21. Обчислити по адитивній схемі молярну рефракцію антрацену й тринітротолуолу.

22. Як визначають дипольний момент молекул полярної речовини, що перебуває в рідкому або твердому агрегатному стані? 2 метод Дебая.

23. Що таке «деформаційна поляризація»? З яких внесків вона складається?

24. Електричні моменти диполя молекул Z_2 і CS_2 дорівнюють нулю. Чому момент молекули COS досить високий ($6,61 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)?

25. У чому полягає метод векторного розрахунку дипольного моменту?

26. Які існують методи визначення величини рефракції досліджуваної речовини? Який її фізичний зміст?

27. Розрахувати за векторною схемою дипольний момент хлороцтової кислоти ClCH_2COOH , взявши кут між зв'язками Z-Cl і Z рівним $109,5^\circ$.

28. Як визначити поляризацію розчиненої речовини?

29. Як розрахувати мольну частку компонентів по ваговій сполучі розчину?

30. Чому електричний момент диполя молекули 1, 4 – дихлорбензолу дорівнює нулю, а молекули дигідроксибензолу (гідрокінону) дорівнює $5,48 \cdot 10^{-30}$ Кл·м?

31. Полярні й неполярні молекули. Дипольний момент як міра полярності молекул. Одиниці виміру. Навести приклади.

32. Як розрахувати діелектричну проникність речовини на підставі вимірів ємності конденсатора із цією речовиною?

33. Користуючись груповими моментами (див. [9]), розрахувати за векторною схемою дипольні моменти ізомерних хлорнітробензолів.

34. У чому особливості визначення дипольного моменту за методом Дебая (вимір у газовій фазі)?

35. Що таке «власний» і «індукований дипольний момент»? Навести приклад.

36. Яку структуру мають ізомери трихлорбензолу, якщо вони мають такі дипольні моменти: $0,0$ Кл·м; $4,21 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $7,78 \cdot 10^{-30}$ Кл·м?

37. Обчислити молярну рефракцію речовини A , якщо при температурі $T = 293$ К щільність a %-го розчину речовини A в розчиннику B дорівнює d , показник заломлення розчину дорівнює n . Щільність розчинника B дорівнює d_0 , а його показник переломлення n_0 .

38. Які відомі методи виміру дипольного моменту?

39. Електричні моменти диполів молекул галогеноводородів мають такі значення, Кл·м:

HF	$6,38 \cdot 10^{-30}$	HBr	$2,67 \cdot 10^{-30}$
HCl	$3,61 \cdot 10^{-30}$	HI	$1,40 \cdot 10^{-30}$

Чому електричні моменти диполів цих молекул при переході елементів уздовж по підгрупі зменшуються (хоча відстані між ядрами атомів у молекулах зростають)?

40. Що називається «молярною поляризацією» полярних молекул? У яких одиницях вона вимірюється?

41. Який зв'язок між молярною рефракцією й константою b у рівнянні Ван-дер-Ваальса?

42. Молекула NF_3 має менший електричний момент диполя, чим молекула NH_3 (відповідно $0,70 \cdot 10^{-30}$ і $4,88 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Чим пояснюється таке розходження в значеннях моментів цих молекул?

43. Що називається "поляризованістю" полярних молекул? У яких одиницях вона вимірюється? Які види поляризованості розрізняють?

44. Як визначити питому й молярну рефракцію розчиненої речовини?

45. Яку структуру мають ізомери $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, якщо вони мають такі дипольні моменти: $0,0$ Кл·м; $4,01 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $6,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м?

Зміст

Передмова	3
1. Хімічна термодинаміка	
Основні поняття і визначення формальної термодинаміки	6
Перше начало термодинаміки. Закон Гесса і його наслідки. Залежність внутрішньої енергії й ентальпії від температури. Теплоємність. Рівняння Кирхгофа	12
Друге начало термодинаміки, Ентропія. Термодинамічні потенціали, хімічний потенціал	27
2. Хімічна рівновага	
Константа рівноваги. Закон діючих мас	40
Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу	45
Методика розрахунків складу рівноважної суміші	46
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення теплових ефектів хімічної реакції калориметричним методом»	51
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення константи рівноваги гетерогенної реакції»	55
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення термодинамічних характеристик хімічної реакції методом ЕРС»	61
3. Фазові рівноваги в гетерогенних системах	
Основні поняття. Правило фаз Гіббса	68
Фізико-хімічний аналіз. Діаграма стану води	73
Діаграми плавкості двокомпонентних систем	79
Розчини. Основні поняття. Закон Рауля	89
Леткі суміші. Перегонка летких сумішей. Закони Коновалова	95
Розподіл розчиненої речовини між двома рідинами	105

Рівновага рідина – рідина. Обмежена розчинність рідин у бінарних системах	107
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Кріоскопічний метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини»	119
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Діаграма плавкості двокомпонентної системи»	124
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Вивчення взаємної розчинності рідин»	129
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Дослідження розподілу розчиненої речовини між двома розчинниками, що не змішуються»	136
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Дослідження летких бінарних сумішей»	141
4. Електрохімія	
Розчини електролітів. Електролітична дисоціація	149
Електропровідність розчинів	161
Електродні процеси. Електрорушійна сила гальванічного елемента	170
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення електрорушійної сили гальванічного елемента»	178
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення константи дисоціації слабкого електроліту»	183
5. Хімічна кінетика	
Основні поняття хімічної кінетики	189
Вплив температури на швидкість хімічної реакції	202
Формальна кінетика складних реакцій	207
Загальні уявлення про каталіз	211
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Вивчення кінетики гідратації оцтового агідриду»	215

Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення константи швидкості розчинення»	221
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення константи швидкості йодування ацетону»	225
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення константи швидкості інверсії тростинного цукру»	229
6. Будова речовини та фізичні методи дослідження хімічних реакцій	
Молекулярні спектри. Основний закон поглинання	235
Обертальна спектроскопія. Мікрохвильові спектри	242
Електронна спектроскопія. Ультрафіолетові спектри	246
Електричні властивості молекул. Дипольний момент	248
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Молекулярна спектроскопія»	257
Контрольні запитання до лабораторної роботи «Визначення дипольного моменту молекул»	261
Список літератури	268

Список літератури

1. Стромберг А. Г. Физическая химия / Д. П. Семченко – Москва : ВШ, 2003. – 495 с.
2. Герасимов Я. И. Курс физической химии: в 2х т. / Я. И. Герасимов – Москва : Химия, 1964. – 1289 с.
3. Лекції з фізичної хімії / В. І. Кабачний, Л. Д. Грицан, Т. О. Томаровська, Л. К Осіпенко за ред. В.І. Кабачного. – Харків : ТОВ «Золоті сторінки», 2012. – 287 с.
4. Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г. С Каретников. – Москва : ВШ, 2001. – 321 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой – Ленинград : Химия, 1983. – 199 с.
6. Руднева С. И. Термодинамика и химические равновесия / С. И. Руднева– Харьков : НТУ ХПИ, 2008. – 71 с.
7. Руднева С. І. Фазові рівноваги в хімічній інженерії / С. І. Руднеєва. – Харків : НТУ ХПІ, 2004. – 45 с.
8. Руднева С. І. Методичні вказівки до самостійного вивчення питань, пов'язаних з електрохімією / С.І. Руднева. – Харків: НТУ ХПІ, 2008. – 49 с.
9. Руднева С. И., Дженюк А. В., Кинетические особенности химических реакций / С. И. Руднева, А. В. Дженюк. – Харків : НТУ ХПІ, 2012. – 63 с.
10. Практикум з курсу фізичної хімії, ч. I / за заг.ред. Ю. І. Долженка – Харків : НТУ ХПІ, 2007 –176 с.
10. Практикум з курсу фізичної хімії, ч.ІІ / за заг. ред. Ю. І. Долженка – Харків : НТУ ХПІ, 2004. – 139 с.
12. Термохімія: задачі з курсу фізичної хімії та методичні вказівки до їх самостійного розв'язання / за заг. ред. Ю. І. Долженка – Харків : НТУ ХПІ, 2005. – 86 с.
13. Руднева С. І. Физическая химия. Учебное пособие / С.И. Руднева. – Харьков : НТУ ХПИ, 2017. – 129 с.
14. Руднева С. И. Методика выполнения индивидуальных и контрольных заданий по курсу физической химии (электрохимия, кинетика) / С.И. Руднева. А. В. Дженюк – Харьков : НТУ ХПИ, 2016. – 79 с.

Навчальний посібник

РУДНЄВА Світлана Іванівна
ДЖЕНЮК Анатолій Володимирович,
САХНЕНКО Микола Дмитрович

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник для дистанційної підготовки
до лабораторних робіт з курсу фізичної хімії
для студентів хімічних спеціальностей

Відповідальний за випуск проф. М. Д. Сахненко
Роботу до видання рекомендував проф. Я.М. Пітак

Редактори: М. П. Єфремова
О. В. Козюк

План 2019 р., поз 147

Підп. до друку 20.07.2020 р. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум друк. арк 15,0
Наклад 100 прим. Зам. № Ціна договірна

Видавничий центр НТУ «ХП».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 21

Друкарня НТУ «ХП». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 21