

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ  
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФИЗКОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

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



**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.  
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

Учебное пособие

для студентов – иностранных граждан II курса фармацевтических  
факультетов специальности «Фармация»

Запорожье

2021

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ  
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФИЗКОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

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

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.  
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

Учебное пособие

для студентов – иностранных граждан II курса фармацевтических  
факультетов специальности «Фармация»

Запорожье

2021

УДК 544.3(075.8)  
К20

*Утверждено на заседании Центрального методического совета ЗГМУ  
и рекомендовано для использования в образовательном процессе  
(протокол № \_\_\_\_ от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.)*

**Авторы:**

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

**Рецензенты:**

*Е. С. Пругло* - доцент кафедры клинической фармации, фармакотерапии, фармакогнозии и фармацевтической химии Запорожского государственного медицинского университета, д-р фарм. наук, доцент;

*Р. А. Щербина* - доцент кафедры естественных дисциплин для иностранных студентов и токсикологической химии Запорожского государственного медицинского университета, д-р фарм. наук, доцент;

**К20 Каплаушенко А. Г.**

Физическая и коллоидная химия. Коллигативные свойства растворов : учебное пособие для студентов – иностранных граждан II курса фармацевтических факультетов специальности «Фармация» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2021. - 92 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой по физической и коллоидной химии для студентов высших учебных заведений МЗ Украины для специальностей 225 «Фармация». Учебное пособие построено исходя из общих тем физической и коллоидной химии.

Учебное пособие предназначено для использования при ведении занятий по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»

**УДК 544.3(075.8)**

©Каплаушенко А. Г., Самелюк Ю. Г., Фролова Ю. С., 2021.

©Запорожский государственный медицинский университет, 2021.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА.....	7
РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА .....	9
РАСТВОРЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.....	12
ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ.....	14
ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТОВ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА.....	16
ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПОНЕНТОВ НАД ИДЕАЛЬНЫМ РАСТВОРОМ.....	18
ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА .....	20
ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТА. УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ .....	22
РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС .....	23
ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА.....	26
ЗАКОН ГЕНРИ. ЗАКОН СИВЕРТСА.....	29
ЗАКОН РАУЛЯ .....	31
ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ.....	32
СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ.....	37
ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ .....	43
ПОНЯТИЕ ОБ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТА .....	45
ВЫБОР СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ.....	47
ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ В РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ.....	50
ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА .....	52
ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.....	55
РАЗДЕЛЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПУТЕМ ПЕРЕГОНКИ.....	57
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	62
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	63
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ.....	66
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	72
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ .....	78
РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	84

## ВВЕДЕНИЕ

Растворы имеют огромное значение в природе, промышленности, медицине. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоения пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды являются растворами. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости - плазма, кровь, спинномозговая жидкость, лимфа. Большинство химических реакций происходит в растворах.

Большое количество учебников, а также учебно-методического материала, содержащие теоретические сведения о теории растворов, информацию к лабораторным работам, задания для самоконтроля и т.п. В большей своей степени относятся к химическим или биологическим специальностям. Будущему специалисту-провизору бесспорно необходимо обладать свойствами растворов электролитов и неэлектролитов в контексте не только биологических систем, но и в технологии лекарств и фармацевтическом анализе.

Данное учебное пособие, подготовленное сотрудниками кафедры физикоколлоидной химии, содержит обобщенный теоретический материал, соответствующий программе по дисциплине, а также вопросы для самоподготовки, контролирующие тесты, примеры решения задач и задачи для самостоятельной работы. Кроме того, в учебно-методическом пособии приведены лабораторные работы, выносимые на выполнение во время практических занятий.

Данное учебное пособие также содержит вопросы для самоподготовки, контролирующие тесты, примеры решения задач и задачи для самостоятельной работы, лабораторные работы, выносимые на выполнение во время практических занятий. Издание направлено на студентов – иностранных граждан II курса фармацевтических факультетов, обучающихся по специальности 226 "Фармация" и изучают физическую химию.

**Цель занятий (общая):** Освоить теоретический материал по данной теме. Научиться теоретически рассчитывать свойства растворов неэлектролитов известной концентрации и молярную массу растворенного вещества.

**Целевые задачи:**

1. Закрепить изученный материал по способам выражения концентрации.
2. Более подробно рассмотреть процесс растворения твердых, жидких и газообразных веществ. Акцентировать внимание на тепловых процессах, сопровождающих процесс растворения.
3. Расширить объем знаний о Коллигативных свойствах растворов неэлектролитов и электролитов.
4. Научиться определять молекулярную массу растворенного вещества криоскопическим методом.
5. Изучить программный материал по отклонениям от закона Рауля.
6. С физико-химической точки зрения рассмотреть процессы перегонки, перегонки с водяным паром и ректификации, а также их применение в фармации.
7. Изучить законы Коновалова и научиться использовать их в практических целях.

***Студент должен знать:***

1. Способы выражения состава растворов.
2. Коллигативные свойства растворов.
3. Закон Рауля, следствия из него, а также отклонения от данного закона.
4. Значение осмотического лекарственных форм и плазмы.
5. Законы Коновалова.
6. Практическое применение изученных методов в химико-фармацевтических и токсикологических исследованиях.

***Студент должен уметь:***

1. Рассчитывать давление насыщенного пара над раствором, температуры кипения и замерзания растворов, осмотическое давление растворов.

2. Выполнять криометрический метод измерения.
3. Проводить перегонку двух жидкостей, не образующих эвтектической смеси.
4. Уметь проводить экстракцию веществ, и определять количественные характеристики данного физико-химического процесса.

## СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Раствором называется однородная смесь двух и более веществ.

*Раствор - это однофазная система, состав которой может изменяться в определенных пределах или это фаза переменного состава.*

Составляющие раствор вещества называются компонентами. Компонент, содержание которого большое принято называть растворителем. Остальные компоненты, которые присутствуют в растворе в меньших количествах, называют растворенными веществами. Деление компонентов раствора на растворитель и растворенное вещество является условным, особенно в случае, если количества компонентов раствора сомнительное. С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны.

Различают растворы газообразные, жидкие и твердые. Газообразные растворы обычно представляют собой смесь газов.

Под жидкими растворами понимают растворы, полученные смешиванием жидкостей, растворением твердых веществ или газов в жидкостях, плавлением твердых систем, содержащих два и более компонентов. Наиболее широкое распространение получили жидкие растворы, в которых в качестве растворителя служит вода.

*Твердые растворы* делятся на растворы замещения, внедрения и вычитания. Растворы замещения образуются на основе кристаллической решетки растворителя, в узлах которой атомы растворителя замещаются

атомами растворенного вещества. Такие растворы обычно образуют вещества с близкими кристаллохимическими свойствами.

Растворы замещения имеют наибольшее распространение в природе. Растворы внедрения образуются за счет внедрения в междоузлиях кристаллической решетки растворителя атомов растворенного вещества. Такие растворы обычно образуются при растворении в металлах неметаллов, которых как водород, кислород, углерод, бор, кремний и др. твердые растворы образуются при выпадении из кристаллической решетки вещества некоторых атомов. Иногда твердые растворы вычитания называют твердыми растворами с дефектной решеткой. Такие растворы встречаются относительно редко. Важнейшей характеристикой раствора является его состав, характеризующийся концентрацией компонентов. Концентрация компонентов раствора может быть выражена различными способами.

1) *Весовая (массовая) доля:*

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

где  $w_i$  - весовая (массовая) доля  $i$ -го компонента;

$g_i$  - масса  $i$  - го компонента в растворе;

$g = \sum g_i$  - масса всего раствора.

Сумма массовых долей всех компонентов раствора равна единице:

$$\sum w_i = 1$$

2) *Весовой (массовый) процент:*

$$p_i (\text{масс}) = 100w_i,$$

где  $p_i (\text{масс})$  - весовой (массовый) процент  $i$  - го компонента в растворе.

Очевидно, что

$$\sum p(\text{масс})_i = 100$$

3) *Молярная доля:*

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

где  $x_i$  - молярная доля  $i$  - компонента;

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

$\Sigma n_i$  - общее число молей всех компонентов в растворе.

Сумма молярных долей всех компонентов в растворе равно единице:

$$\Sigma x_i = 1$$

4) *Молярный процент*:

$$p_i(\text{мол}) = 100x_i,$$

где  $p_i(\text{мол})$  - молярный процент  $i$  - го компонента в растворе.

Очевидно, что

$$\Sigma p_i(\text{мол}) = 100$$

5) *Молярность* - число молей  $i$  - го компонента в 1л раствора.

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

где  $C_i$  - молярная концентрация  $i$  - го компонента в растворе,  $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ;

$V$  - объем раствора, л;

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

б) *Моляльность* - число молей  $i$  - го компонента, приходится на 1000 г растворителя (воды):

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

где  $b_i$  - моляльная концентрация  $i$ -го компонента в растворе,  $\frac{\text{моль}}{1000\text{гH}_2\text{O}}$ ;

$g_1$  - масса растворителя, г;

$n_i$  - число молей  $i$  - го компонента, растворенного в 1 граммах растворителя.

## РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

*Растворимость* - это способность веществ образовывать гомогенные системы. Количественно она выражается в виде концентрации насыщенного

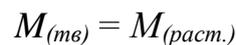
раствора. Раствор считается насыщенный, если он находится в равновесии с избытком растворяемого вещества.

Жидкие растворы могут быть образованы растворением в жидком растворителе твердого вещества, газа или жидкости.

На растворимость любых веществ, прежде всего, влияет природа растворителя и растворенного вещества. Идеальные растворы образуются веществами, похожими по химическому составу и по физическим свойствам. Часто сходство и различие выражается в виде полярности молекул и отражается на растворимости: полярные вещества лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества - в неполярных растворителях.

На растворимость оказывает влияние такой фактор как температура. При этом различают три варианта воздействия: с ростом температуры - растворимость увеличивается (основная доля неорганических и органических соединений) не меняется (хлорид натрия), или уменьшается (кальций оксалат).

Процесс растворения твердого тела можно записать в виде уравнения:



Для условия равновесия процесса растворения можно записать:

$$\mu_{M(тв)} = \mu_{M(рас)}$$

Поскольку твердая фаза представляет собой чистый компонент, то ее химический потенциал не зависит от концентрации, а будет определяться только стандартным состоянием компонента и температурой:

$$\mu_{M(тв)} = \mu_{M(тв)}^0$$

Тогда уравнение можно записать в виде:

$$\mu_{M(тв)}^0 = \mu_{M(рас)}$$

Если при растворении вещества в растворе будет растворенным веществом разбавленного раствора, с учетом уравнения химического потенциала для растворенного вещества можно записать:

$$\mu_{M(m\epsilon)}^0 = \mu_{M(paz\delta)}^0 + RT \ln C_M$$

После преобразований уравнения можно привести к виду:

$$\ln C_M = \frac{\mu_{M(poz)}^0 - \mu_{M(m\epsilon)}^0}{RT}$$

Поскольку правая часть уравнения зависит только от температуры, то при  $T = \text{Const}$  можно записать:

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

или

$$C_M = K$$

Величину  $C_M = K$  в уравнении называют растворимостью твердого тела. Как и любая константа равновесия, растворимость твердого тела зависит от температуры. Эта зависимость определяется уравнением изобары Вант-Гоффа:

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

где  $\Delta H_{(poz)}$  - тепловой эффект процесса растворения.

Из уравнения видно, что если растворение сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{(poz)} < 0$ ), то с повышением температуры растворимость твердого тела будет уменьшаться. Если процесс растворения сопровождается поглощением тепла ( $\Delta H_{(poz)} > 0$ ), то с повышением температуры растворимость твердого тела будет увеличиваться.

Если при растворении растворяется твердое тело образует с растворителем совершенный раствор, то с учетом уравнения химического потенциала для компонента идеального раствора уравнения можно записать в виде:

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

Делая аналогичные преобразования, как и в предыдущем случае получим:

$$X_M = K$$

В этом случае зависимость растворимости твердого тела от температуры будет описываться уравнением:

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

Поскольку  $\Delta H_{(pac)} = \Delta H_{(me)} + \Delta H_{(обp)}$  и  $\Delta H_{(обp)} = 0$ , то уравнение примет вид:

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

где  $\Delta H_{(nl)}$  - теплота плавления растворяющегося вещества.

Если при растворении твердого тела образуется реальный раствор, то с учетом уравнения химического потенциала для компонента реального раствора уравнения можно записать в виде:

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

где  $a_M$  - активность компонента в реальном растворе.

После преобразований уравнения закона действующих масс для процесса растворения твердого тела будет иметь вид:

$$a_M = K.$$

Зависимость растворимости твердого тела от температуры в этом случае будет выражаться уравнением:

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

Таким образом, при растворении твердого тела константа равновесия процесса растворения выражается через растворимость твердого тела. Выбор выражения концентрации растворенного вещества определяется тем, какой раствор с растворителем образует растворенное вещество.

## РАСТВОРЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Газовая смесь называется идеальным раствором, если каждый ее компонент подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона. Для каждого компонента такой смеси можно записать:

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

Для условия  $T = \text{Const}$  уравнение примет вид:

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

С учетом того, что газ является идеальным, можно записать для одного моля газа:

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

Тогда уравнение примет вид:

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

Проинтегрируем уравнение в пределах стандартного состояния, которому соответствует и данное состояние, которому соответствует:

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

или

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

где  $P$  - давление газа в стандартном состоянии.

Для нормальных условий давление газа в стандартном состоянии равно одной атмосфере. Тогда из уравнения получим:

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

Из определения химического потенциала компонента следует, что  $\mu_i$ . Тогда получим для химического потенциала компонента идеальной газовой смеси при постоянной температуре:

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

где  $\mu_i$  - стандартный химический потенциал  $i$ -го компонента идеальной газовой смеси, величина которого зависит только от температуры.

Рассуждая аналогичным образом, можно получить уравнения для химического потенциала компонента идеальной газовой смеси, выраженные через другие концентрации компонента:

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

и

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

где  $C_i$  - молярная концентрация  $i$ -го компонента смеси;

$X_i$  - концентрация  $i$ -го компонента смеси, выраженная в молярных долях.

Поскольку химический потенциал компонента представляет собой частичную молярную энергию Гиббса, то для газовой смеси, состоящей из  $n_1$  молей компонента 1 и  $n_2$  молей компонента 2, справедливо уравнение Гиббса-Дюгема:

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

Дифференцирование уравнения химического потенциала при  $T = \text{const}$  дает:

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

После подстановки уравнения получим:

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

или для одного моля раствора

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

Эти уравнения называют уравнениями Гиббса - Дюгема - Маргулеса.

## ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ

Уравнения, выведенные на основе теории разбавленных растворов, справедливы только для компонентов разбавленного раствора. В металлургической практике широкое распространение получили концентрированные растворы, в которых концентрации компонентов соизмеримы друг с другом. Идеализированная модель таких растворов получила название идеальных растворов. В идеальных концентрированных растворах отсутствует взаимодействие между частицами компонентов раствора. Это обуславливает то, что идеальные растворы образуются без теплового эффекта и изменения объема. Для образования идеальных растворов справедливо:

$$\Delta V_{обр} = 0$$

и

$$\Delta H_{обр} = 0$$

Если идеальный раствор состоит из  $n_1$  молей компонента 1 и  $n_2$  молей компонента 2, то энтальпия и объем раствора будут определяться уравнениями:

$$H = n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0$$

и

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0,$$

где  $H_1^0$  и  $H_2^0$  - молярные энтальпии компонента 1 и компонента 2, соответственно;

$V_1^0$  и  $V_2^0$  - молярные объемы компонента 1 и компонента 2, соответственно.

Из уравнения следует, что парциальная молярная энтальпия компонентов идеального раствора равна их молярным энтальпиям чистых компонентов:

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

та

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

При образовании идеальных растворов меняется энтропия системы. Изменение энтропии образования вышеуказанного идеального раствора определяется уравнением:

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

Разделив обе части неравенства ( $n_1 + n_2$ ), получим для одного моля раствора:

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

где  $X_1$  и  $X_2$  - молярные доли компонентов 1 и 2 в растворе, соответственно.

Изменение энергии Гиббса при образовании идеальных растворов определяется уравнением Гиббса - Гельмгольца:

$$\Delta G_{обр} = \Delta H_{обр} - T\Delta S_{обр}$$

Поскольку  $\Delta H_{обр} = 0$ , то изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора составит:

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

или для одного идеального раствора

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

Поскольку  $X_1 < 1$  и  $X_2 < 1$ , то из уравнения следует, что всегда  $\Delta G_{обр} < 0$ . Это означает, что идеальный раствор образуется самопроизвольно при любых концентрациях компонентов.

## ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТОВ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА

Рассмотрим идеальный раствор, состоящий из  $n_1$  молей компонента 1 и  $n_2$  молей компонента 2. Химический потенциал любого компонента раствора определяется парциальной молярной энергией Гиббса данного компонента:

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

Тогда для компонента 1 идеального раствора можно записать:

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

Очевидно, что общее значение энтропии данного раствора составляет:

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

где  $S_1^0$  - энтропия одного моля компонента 1;

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

С учетом уравнения можно записать:

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

Тогда парциальная молярная энтропия компонента 1 составит:

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

Откуда получаем:

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

С учетом того, что  $\bar{H}_1 = H_1^0$ , уравнение можно записать в виде:

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

Обозначив  $H_1^0 - TS_1^0 = \mu_1^0$ , получаем:

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

где  $\mu_1$  - химический потенциал компонента 1 в растворе;

$\mu_1^0$  - стандартный химический потенциал компонента 1 (химический потенциал чистого компонента 1).

Рассуждая аналогичным образом, можно вывести уравнение химического потенциала для компонента 2 раствора:

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

Таким образом, для любого компонента идеального раствора уравнения химического потенциала имеет вид:

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

## ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПОНЕНТОВ НАД ИДЕАЛЬНЫМ РАСТВОРОМ

Рассмотрим равновесие идеальный раствор - пар. Для условий равновесия такой гетерогенной системы справедливо для любого компонента раствора:

$$\mu_{i,(p-pa)} = \mu_{i,(газ)}$$

Считая, что газовая фаза над раствором представляет из себя идеальную газовую смесь, можно записать:

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

После преобразований получим:

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

Правая часть равенства зависит только от температуры. Если температура постоянна, то правая часть уравнения также будет постоянной величиной. Тогда при  $T = \text{const}$  уравнения можно записать в виде:

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

или

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

Выясним физический смысл постоянной величины в уравнении. Если в нашей системе  $X_i = 1$ , то мы будем иметь чистый компонент  $i$ . Этому состоянию будет отвечать давление пара чистого компонента  $P_i = P_i^0$ . Это означает, что  $\text{Const} = P_i^0$ . Тогда уравнение примет вид:

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

или

$$P_i = X_i P_i^0$$

Уравнение представляет собой закон Рауля для компонента идеального раствора. Это означает, что каждый компонент идеального раствора подчиняется закону Рауля. Тогда определение идеального раствора может быть сформулировано и таким образом: раствор называется идеальным, если каждый его компонент подчиняется закону Рауля.

Рассмотрим идеальный раствор, состоящий из  $n_1$  молей компонента 1 и  $n_2$  молей компонента 2, с молярными долями компонентов  $X_1$  и  $X_2$  соответственно. Тогда общее давление пара над таким раствором составит:

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

После преобразований можно записать:

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

Из уравнения следует, что при постоянной температуре давление пара над идеальным раствором представляет собой линейную зависимость от состава раствора. Кроме того, из закона следует, что парциальные давления компонентов также линейно зависят от состава раствора. Это видно из рисунка, на котором представлена диаграмма давление пара - состав для бинарного идеального раствора.

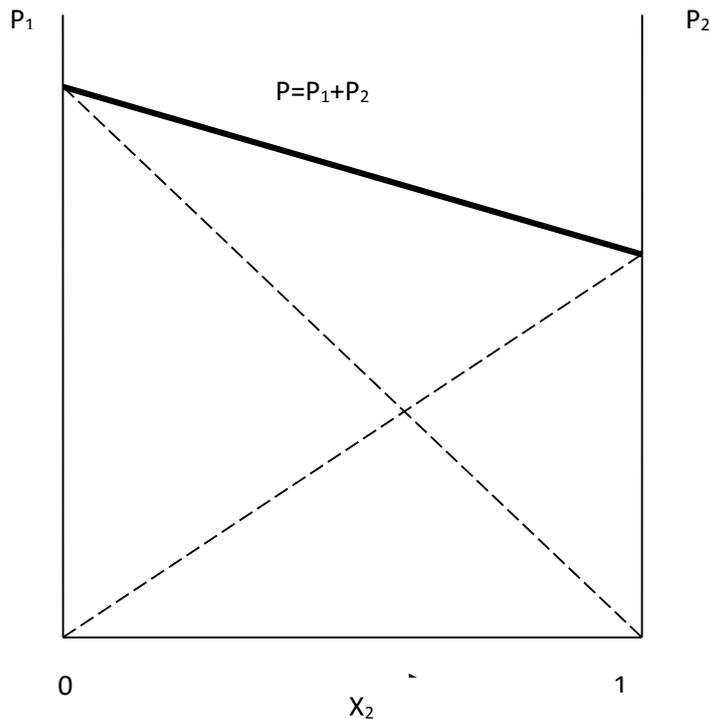


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от его состава

## ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА

Экстенсивные свойства компонентов раствора характеризуются парциальными молярными величинами. Под парциальной молярной величиной какого-либо свойства компонента раствора понимают приращение этого свойства при добавлении к большому количеству раствора, находящегося при постоянных давлении, температуре, одного моля данного компонента.

Обозначим через  $Z$  какое-либо экстенсивное свойство  $i$ -го компонента раствора ( $C, P, V, H, S, F, G$  и т.д.). Тогда парциальная молярная величина любого из этих свойств  $i$ -го компонента раствора выразится уравнением:

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

В уравнении  $n_j$  в индексе означает постоянство числа молей всех компонентов раствора, то есть постоянство состава раствора при добавлении к нему 1 моль  $i$ -го компонента. Это достигается добавлением 1 моль компонента к очень большому количеству раствора или добавления к конечному количеству раствора бесконечно малого количества  $i$ -го компонента с последующим перерасчетом эффекта на 1 моль добавленного вещества.

Применительно к термодинамическим свойствам компонентов раствора уравнение примет вид:

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

Термодинамические соотношения, выведенные для чистых веществ, справедливые также для парциальных молярных величин термодинамических свойств компонентов раствора. к примеру:

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

или

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

Парциальные молярные величины свойств компонентов раствора связаны между собой уравнением Гиббса - Дюгема:

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

Разделив обе части уравнения на сумму молей всех компонентов раствора  $\sum n_i$ , получим для одного моля раствора:

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

Модем раствора называется такое его количество, при котором число молей каждого компонента равно его молярной доле.

Общая величина какого - либо свойства раствора определяется через парциальные молярные величины этого свойства всех компонентов раствора:

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

Разделив обе части уравнения на  $\sum n_i$ , получим для одного моля раствора:

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

Для бинарного раствора, состоящего из  $n_1$  молей компонента 1 и  $n_2$  молей компонента 2 уравнения будут иметь вид:

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

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

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

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

Парциальная молярная величина какого - либо свойства компонентов раствора является интенсивным свойством. Она не зависит от массы раствора, а зависит только от его состава.

### ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТА. УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Изменения энергии Гельмгольца  $F$  и энергии Гиббса  $G$  раствора зависят от масс компонентов составляющих раствор

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

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

где  $\sum \mu_i dn_i$  - член уравнения, учитывающий изменение величин  $F$  и  $G$  в зависимости от изменения масс компонентов раствора;

$\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го компонента раствора.

Если  $V = \text{Const}$  и  $T = \text{Const}$ , то из уравнения следует:

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

Если  $P = \text{Const}$  и  $T = \text{Const}$ , то из уравнения следует:

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

Величины химического потенциала, выраженное в уравнениях равны между собой:

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

Для термодинамической теории растворов особо важное значение имеет уравнение химического потенциала, выраженного через энергию Гиббса. Из уравнения видно, что химический потенциал компонента раствора представляет собой парциальную молярную энергию Гиббса компонента.

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

Таким образом, химическим потенциалом какого либо компонента раствора называется приращение энергии Гиббса при добавлении к большому количеству раствора, находящегося при постоянных Р и Т, одного моля данного компонента.

Химический потенциал может служить критерием равновесия в гетерогенной системе. Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из фазы 1 и фазы 2. Пусть каждая из этих фаз представляет собой раствор, в котором есть компонент  $i$ . Если фазы находятся в равновесии друг с другом, то для условий равновесия справедливо:

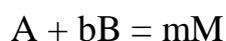
$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

Справедливо и обратное утверждение: если химический потенциал компонента в одной фазе равен химическому потенциала этого компонента в другой фазе, то фазы находятся в равновесии друг с другом.

Это правило распространяется на любую гетерогенную систему, состоящую более чем из двух фаз.

## РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию, которая в растворе:



Если все участники химической реакции являются компонентами раствора, то для условия равновесия химической реакции можно записать:

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

Парциальная молярная энергия Гиббса компонента представляет собой его химический потенциал. Тогда условие равновесия химической реакции можно записать в виде:

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

Если участники реакции являются растворенными веществами разбавленного раствора, то уравнение химического потенциала растворенного  $i$ -го вещества в разведенном растворе имеет вид:

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

Подставляя, получим:

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

После преобразований можно записать:

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

Правая часть уравнения включает стандартные потенциалы и зависит только от температуры, при постоянной температуре она будет также постоянной величиной. Если  $T = \text{const}$ , то и левая часть уравнения будет постоянной величиной:

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

или

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

где  $K$  - константа равновесия химической реакции, протекающей в разбавленном растворе.

Таким образом, константа равновесия химической реакции, протекающей в разбавленном растворе, равна произведению равновесных молярных концентраций продуктов реакции, разделенное на произведение равновесных молярных концентраций исходных веществ, в степенях, соответствующих стехиометрических коэффициентах участников реакции.

Уравнение выражает закон действующих масс для химической реакции, протекающей в разбавленном растворе.

Если участники реакции являются компонентами идеального раствора, то уравнение химического потенциала для любого компонента раствора имеет вид:

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

Подставляя уравнения и делая преобразования, аналогичные при выводе уравнения закона действующих масс для реакции, протекающей в разбавленном растворе, получим уравнение закона действующих масс для реакции, протекающей в растворе:

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

В этом случае константа равновесия химической реакции выражается точно так же, как и для реакции, протекающей в разбавленном растворе, только равновесные концентрации участников реакции выражаются через молярные доли.

Если же участники реакции являются компонентами реального раствора, то химический потенциал компонента такого раствора выражается уравнением:

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

Тогда закон действующих масс для реакции, протекающей в реальном растворе, выражаются уравнением:

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

Таким образом, константа равновесия химической реакции, протекающей в растворе всегда равна произведению равновесных концентраций продуктов реакции, разделенное на произведение равновесных концентраций исходных веществ, в степенях, соответствующих стехиометрических коэффициентах участников реакции. Выбор равновесных концентрации участников реакции зависит от того, компонентом которого раствора является каждый участник реакции.

## ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

К разбавленным растворам относятся растворы, которые удовлетворяют требованию:

$$X_1 \rightarrow 1 \text{ и } X_i \rightarrow 0$$

или

$$X_1 \gg X_2$$

где  $X_1$  - молярная доля растворителя;

$X_i$  - молярная доля растворенного вещества.

В разбавленном растворе молекулы растворенного вещества отделены друг от друга большим числом молекул растворителя. Поэтому в таком растворе отсутствует взаимодействие между молекулами растворенного вещества, а имеет место взаимодействие только между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя. Если к разведенному раствору добавлять растворитель при постоянной температуре, то процесс разбавления будет протекать точно так же, как при добавлении растворителя к чистому растворителю. В этом случае с увеличением объема раствора внутренняя энергия и энтальпия взаимодействия в системе растворитель - растворенное вещество не будет меняться, то есть:

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

Как было показано ранее, уравнение справедливо для идеального газа. Это означает, что между разведенным раствором и идеальным газом существует аналогия. Так произвольное распространение растворенного вещества по всему объему растворителя аналогично расширению идеального газа в вакууме. Тогда при растворении одного моля растворенного вещества его парциальная молярная энтропия составит:

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

где  $S_i^0$  - член уравнения, учитывающий величины, независимые от  $C_i$ ;

$V$  - объем раствора;

$C_i$  - молярная концентрация растворенного вещества.

Вследствие того, что в разбавленном растворе молекулы растворенного вещества отделены друг от друга большим числом молекул растворителя и не взаимодействуют друг с другом, то при добавлении молекул растворенного вещества в разбавленных растворах процесс сопровождается таким же изменением энтальпии, как и при добавлении молекул растворенного вещества к чистому растворителю. В этом случае парциальная молярная энтальпия растворенного вещества остается постоянной величиной и определяется уравнением:

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

Тогда химический потенциал растворенного вещества в растворе составляет:

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

или

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

где  $\mu_i$  - химический потенциал растворенного вещества;

$\mu_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$  - величина, зависящая только от температуры, имеет смысл химического потенциала растворенного вещества при его концентрации в растворе, равной единице, при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного или стандартного потенциала растворенного вещества.

Уравнение Гиббса-Дюгема для одного моля разбавленного раствора, состоящего из  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества, имеет вид:

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

С учетом этого можно записать:

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

Если концентрация какого - либо вещества мала, то его концентрации, выраженные через различные величины, пропорциональны друг другу. Тогда для растворенного вещества справедливо:

$$C_2 = kX_2$$

С учетом этого уравнения химического потенциала для растворенного вещества можно записать в виде:

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

где  $\mu_2^0 = \mu_2^0 + RT \ln k$  - постоянная, не зависящая от концентрации растворенного вещества.

Тогда уравнение можно записать в виде:

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

Так как  $X_1 + X_2 = 1$ , то  $dX_1 = -dX_2$ , тогда уравнение можно представить в виде:

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

Откуда получим

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

Интегрирование уравнения дает:

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

или

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

где  $\mu_1^0$  - химический потенциал чистого растворителя ( $X_1 = 1$ ).

Уравнение представляет собой уравнение химического потенциала растворителя в разбавленном растворе.

## ЗАКОН ГЕНРИ. ЗАКОН СИВЕРТСА

Рассмотрим равновесие разбавленный раствор - пар. Для условий равновесия такой системы справедливо:

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

где  $\mu_{i(\text{роз})}$  - химический потенциал растворенного вещества в растворе;

$\mu_{i(\text{газ})}$  - химический потенциал растворенного вещества в газовой фазе.

Считая пар растворенного вещества идеальным газом, можно записать:

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

где  $P_i$  - давление пара растворенного вещества над раствором.

После преобразования уравнения получим:

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

Величины, входящие в правую часть уравнения не зависят ни от концентрации растворенного вещества ни от давления его пара над раствором, а зависят только от температуры. Поэтому, если температура постоянна, то можно записать:

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

или

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

или

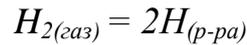
$$C_i = \Gamma_i \cdot P_i$$

где  $\Gamma_i$  - постоянная Генри.

Уравнения выражают закон Генри. Закон Генри говорит: концентрация растворенного вещества в жидкости пропорциональна давлению пара растворенного вещества над раствором.

Следует отметить, что закон Генри справедлив для растворения газа в молекулярных жидкостях.

При растворении многоатомных газов в твердых или расплавленных металлах и сплавах, растворенные в расплаве газы находятся в атомарном состоянии. Например, процесс растворения водорода в жидком металле можно выразить уравнением:



Для условия равновесия в такой системе можно записать:

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

или

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

После преобразования получим:

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

Величины, входящие в правую часть уравнения не зависят ни от концентрации растворенного вещества ни от давления его пара над раствором, а зависят только от температуры. Поэтому, если температура постоянна, то можно записать:

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

или

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

или

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

Таким образом, для растворимости, водорода в расплавленном металле можно записать:

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

где  $\varepsilon_{H_2} = \Gamma_{H_2}^{\frac{1}{2}}$  - постоянная Генри.

Уравнение выражает закон Сивертса. Он говорит: *растворимость газа в металлах и сплавах пропорциональна корню квадратному из давления газа над металлом.*

В таком виде он справедлив для растворения двухатомных газов в твердых и расплавленных металлах и сплавах.

### ЗАКОН РАУЛЯ

Рассмотрим равновесие разбавленный раствор - газ. Для условия равновесия такой системы справедливо:

$$\mu_{1(p-pa)} = \mu_{1(газ)}$$

или

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

После преобразования получим:

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

Величины, входящие в правую часть уравнения не зависят ни от концентрации растворенного вещества ни от давления его пара над раствором, а зависят только от температуры. Поэтому, если температура постоянна, то можно записать:

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

или

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

Выясним физическое содержание постоянной величины. если  $X_1 = 1$ , то наша система будет представлять собой чистый растворитель. Тогда давление пара  $P_1$  будет представлять собой равновесное давление пара чистого растворителя  $P$  или  $Const = P_1^0$ . Тогда уравнение примет вид:

$$P_1 = X_1 P_1^0,$$

где  $P_1$  - давление пара растворителя над раствором;

$P_1^0$  - давление пара растворителя над чистым растворителем;

$X_1$  - молярная доля растворителя в растворе.

Поскольку для  $X_1$  всегда справедливо  $X_1 < 1$ , то из уравнения следует, что  $P_1 < P$ . Уравнение выражает закон Рауля для растворителя в разведенном растворе. Закон Рауля говорит: *давление пара растворителя над раствором всегда меньше давления пара растворителя над чистым растворителем и пропорционально молярной доле растворителя в растворе.*

Рассмотрим разбавленный раствор, состоящий из  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества. Тогда атомные доли растворителя и растворенного вещества в растворе составят  $X_1$  и  $X_2$  соответственно. Поскольку  $X_1 + X_2 = 1$  и  $X_1 = 1 - X_2$ , то уравнение можно записать в виде:

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

Преобразуя, получим

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

Уравнение также представляет собой закон Рауля. В данном случае он формулируется так: *относительное снижение пары растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.*

## ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Любая жидкость закипает при температуре, при которой давление ее насыщенных паров равно внешнему давлению. Если разбавленный раствор содержит нелетучее растворенное вещество, то давление пара над раствором будет определяться только давлением пара растворителя. Такой раствор

закипит при температуре, при которой давление насыщенного пара растворителя будет равно внешнему давлению.

Следствием закона Рауля является то, что разбавленный раствор нелетучего вещества будет кипеть при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Если чистый растворитель при нормальных условиях закипает при температуре  $T_0$ , то это означает, что при данной температуре давление паров растворителя равна одной атмосфере.

Раствор нелетучего вещества при этой температуре будет закипать, так как в соответствии с законом Рауля давление пара растворителя над раствором будет меньше, чем давление пара растворителя над раствором при данной температуре, то есть меньше, чем одна атмосфера.

Для того чтобы раствор закипел, его необходимо нагреть до температуры  $T$ , при которой давление пара растворителя над раствором стало бы равна одной атмосфере.

Тогда повышение температуры кипения раствора составит:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0$$

Закон Рауля для условия кипения раствора при нормальных условиях можно записать в виде:

$$I = X_1 P_1^0,$$

где  $I$  - давление пара растворителя над раствором в условиях кипения, равна одной атмосфере.

Логарифмирование уравнения дает:

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

Повторное дифференцирование уравнения по температуре дает:

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

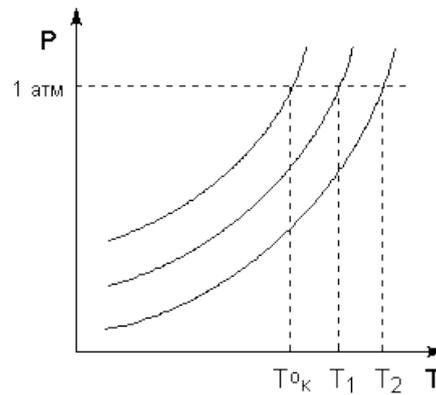


Рис. 2. Повышение температуры кипения раствора:

$T_0$  - температура кипения чистого растворителя;

$T_1, T_2$  - температуры кипения растворов.

Уравнения Клаузиуса-Клапейрона для процесса кипения чистого растворителя будет имеет вид:

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

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  - теплота испарения чистого растворителя.

После подстановки в уравнение получим:

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

После разделения переменных в уравнении получим:

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

Проинтегрируем уравнение в пределах состояний чистый растворитель - раствор:

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

Откуда получим:

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

После преобразований можно записать:

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

Если молярная доля растворенного нелетучего вещества в разведенном растворе равна  $X_2$ , то должно выполняться неравенство  $X_1 \gg X_2$ . Поскольку  $X_1 + X_2 = 1$ , то уравнение можно записать в виде:

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

Поскольку  $T_0$  незначительно отличается от  $T$ , то без большой погрешности можно допустить, что  $T \cdot T_0 = T$ . Тогда уравнение можно записать в виде:

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

Величина  $\ln(1 - X_2)$  может быть разложена в ряд:

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

Если  $X_2 \leq 0,02$ , то с точностью до 1% в уравнении можно ограничиться только первым членом. Тогда уравнение примет вид:

$$X_2 = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T_0^2}$$

Превращая, получим уравнение для повышения температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{R T_0^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \cdot X_2$$

Если разбавленный раствор состоит из  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества, то молярная доля растворенного вещества определится уравнением:

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

или

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

где  $g_1$  - масса растворителя;

$M_1$ - молекулярный вес растворителя.

Если  $g_1 = 1000$  г, то  $n_2$  представляет число молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя, то есть моляльную концентрацию ( $b_2$ ) растворенного вещества. Тогда связь между моляльной концентрацией и молярной долей растворенного вещества в растворе будет выражаться уравнением:

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

С учетом уравнения примет вид:

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

После преобразований получим:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{1000 \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{M^1}} \cdot b_2 = \frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{\text{вип}}} \cdot b_2,$$

где  $\lambda_{\text{вип}}$  - удельная теплота испарения чистого растворителя,  $\frac{\text{Дж}}{\text{г}}$ ;

$b_2$  - моляльная концентрация растворенного вещества.

Выражение  $\frac{RT_0^2}{1000 \lambda_{\text{вип}}}$  является эбулиоскопической постоянной  $K_{\text{еб}}$

растворителя:

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

Эбулиоскопическая постоянная характеризует природу растворителя, так как в нее входят свойства физические чистого растворителя: температура кипения и теплота испарения. Эбулиоскопическая постоянная представляет собой повышение температуры кипения раствора, в котором моляльная

концентрация растворенного вещества равна единице, при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного раствора.

С учетом уравнения примет вид:

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

В уравнение не учтены физико-химические свойства растворенного вещества. Это означает, что повышение температуры кипения не должно зависеть от природы растворенного вещества.

Таким образом, повышение температуры кипения разбавленных растворов нелетучих веществ зависит от природы растворителя, концентрации растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Моляльную концентрацию растворенного вещества можно представить в виде уравнения:

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

где  $g_2$  - масса растворенного вещества;

$g_1$  - масса растворителя;

$M_2$  – молекулярная масса растворенного вещества.

Сопоставляя уравнения, получим:

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

Таким образом, измерение повышения температуры кипения разбавленного раствора позволяет определить молекулярную массу нелетучего растворенного вещества. Метод определения молекулярной массы растворенного вещества по измерению повышения температуры кипения раствора называется эбулиоскопия.

## СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Любое вещество в жидком состоянии затвердевает при температуре, при которой давление насыщенного пара над твердой и жидкой фазами этого вещества одинаково. Если разбавленный раствор содержит нелетучее растворенное вещество, то давление пара над раствором будет определяться только давлением пара растворителя. В этом случае раствор будет укрепляться при температуре, при которой давление насыщенного пара растворителя над жидкой и твердой фазами одинаково.

Следствием закона Рауля является то, что разбавленные растворы нелетучих веществ затвердевают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Поскольку давление пара над раствором при прочих равных условиях всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем, то оно будет меньше давления пара над растворителем при температуре замерзания или давления пара над твердой фазой. Поэтому раствор не затвердеет при температуре замерзания чистого растворителя  $T_0$ . Для того чтобы давление пара над раствором стало равным давлению пара над чистым твердым растворителем, необходимо охладить раствор до температуры  $T$ .

Тогда снижение температуры замерзания раствора составит:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_0 - T$$

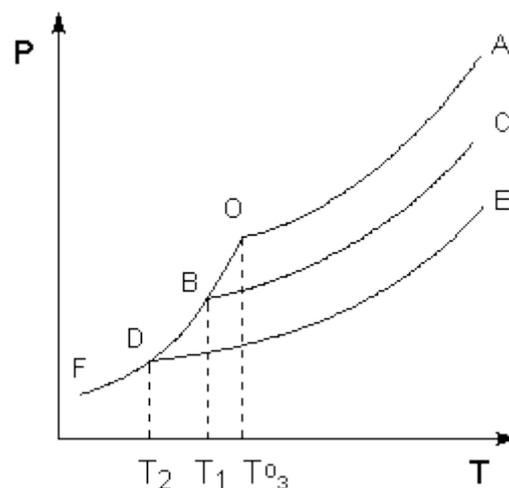


Рис. 3. Снижение температуры замерзания раствора:

$T_0$  - температура замерзания чистого растворителя;

$T_1, T_2$  - температуры замерзания растворов.

Уравнения Клаузиуса-Клапейрона для процесса сублимации и испарения раствора можно с писать в виде:

$$\frac{d \ln P_{i(m\grave{s})}}{dT} = \frac{\Delta H_{c\ddot{y}b}}{RT^2}$$

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

где  $\Delta H_{c\ddot{y}b}$  - тепловой эффект процесса сублимации растворителя;  
 $\Delta H_{\text{исп}}$  - тепловой эффект процесса испарения растворителя.

Для температуры замерзания раствора, когда при замерзании в твердую фазу переходит чистый растворитель, можно записать:

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

и

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

где  $P$  - давление растворителя над чистым жидким растворителем;  
 $P_l$  - давление пара растворителя над раствором.

$$\frac{d \ln \frac{P_l}{P_1^0}}{dT} = \frac{\Delta H_{c\ddot{y}b} - \Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

где  $\Delta H_{c\ddot{y}b} - \Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{пл}}$  - теплота плавления чистого растворителя.

Из закона Рауля для растворителя следует, что

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

где  $X_1$  - молярная доля растворителя в растворе.

Тогда уравнение примет вид:

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

или

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

Проинтегрируем уравнение в пределах состояний чистый растворитель - раствор:

$$\int_{X=1_1}^{X_1} d \ln X_1 = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{nl}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Откуда получим:

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

После преобразований можно записать:

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

Если молярная доля растворенного нелетучего вещества в разведенном растворе равен  $X_2$ , то должно выполняться неравенство  $X_1 \gg X_2$ . Поскольку  $X_1 + X_2 = 1$ , то уравнение можно записать в виде:

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

Поскольку  $T_0$  незначительно отличается от  $T$ , то без большой погрешности можно допустить, что  $T \cdot T_0 = T$ . Тогда уравнение можно записать в виде:

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

Величина  $\ln(1 - X_2)$  может быть разложена в ряд:

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

Если  $X_2 \leq 0,02$ , то с точностью до 1% в уравнении можно ограничиться только первым членом. Тогда уравнение примет вид:

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

Превращая, получим уравнение для повышения температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества:

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

Если разбавленный раствор состоит из  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества, то молярная доля растворенного вещества определится уравнением:

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

или

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

где  $g_1$  - масса растворителя;

$M_1$  - молекулярная масса растворителя.

Если  $g_1 = 1000$  г, то  $n_2$  представлять число молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя, то есть моляльную концентрацию ( $b_2$ ) растворенного вещества. Тогда связь между моляльной концентрацией и молярной долей растворенного вещества в растворе будет выражаться уравнением:

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

С учетом уравнения примет вид:

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

После преобразований получим:

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

где  $\lambda_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{M_1}$  - удельная теплота плавления чистого растворителя,  $\frac{\text{Дж}}{\text{г}}$ ;

$b_2$  - моляльная концентрация растворенного вещества.

Выражение  $\frac{RT_0^2}{1000\lambda_{пл}}$  есть криоскопическая постоянная  $K_{зам}$

растворителя:

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

Криоскопическая постоянная характеризует природу растворителя, так как в нее входят свойства физические чистого растворителя: температура плавления и теплота плавления. Криоскопическая постоянная представляет собой понижение температуры замерзания раствора, в котором моляльная концентрация растворенного вещества равна единице, при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного раствора.

С учетом уравнения примет вид:

$$\Delta T_{зам} = K_{зам}b_2$$

В уравнении не учтены физико-химические свойства растворенного вещества. Это означает, что снижение температуры замерзания не должно зависеть от природы растворенного вещества.

Таким образом, снижение температуры замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ зависит от природы растворителя, концентрации растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Моляльную концентрацию растворенного вещества можно представить в виде уравнения:

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

где  $g_2$  - масса растворенного вещества;

$g_1$  - масса растворителя;

$M_2$  – молекулярная масса растворенного вещества.

Сопоставляя уравнения, получим:

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

Таким образом, измерение снижения температуры замерзания разбавленного раствора позволяет определить молекулярную массу нелетучего растворенного вещества. Метод определения молекулярной массы растворенного вещества с помощью измерения температуры замерзания раствора называется Криоскопия.

## ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Поясним понятие осмоса в растворах. Поместим в сосуд (А) чистый растворитель. Трубка (В) заканчивается расширением. Широкий конец этой трубки закрывается полупроницаемой перегородкой (С). В трубку (В) наливается раствор до уровня жидкости в сосуде (А). Через полупроницаемую перегородку растворитель из сосуда (А) переходит в раствор в сосуде (В)

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется *осмосом*.

Доли растворенного вещества через полупроницаемую перегородку перейти при этом не могут. Объем раствора в трубке (В) увеличивается. Через некоторое время подъем уровня раствора прекратится. Этому состоянию соответствует равенство двух противоположных сил: силе осмотического давления, способствующей всасыванию растворителя в раствор, и гидростатического давления столба жидкости ( $h$ ), что препятствует осмосу.

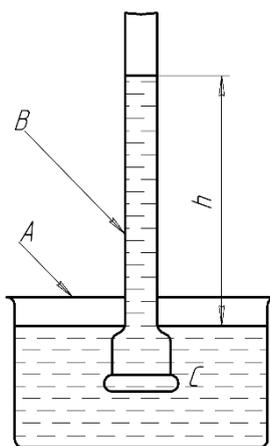


Рис. 4. Простой прибор для измерения осмотического давления

А - внешний сосуд, В - внутренний сосуд, С - полупроницаемая мембрана

Если в сосуд (А) поместить раствор с концентрацией больше, чем в (В), то растворитель будет переходить с (В) в (А) (обратный осмос). Обратный осмос наблюдается и при создании давления в трубке В более осмотического. При этом возникает миграция молекул растворителя из раствора в сосуд А. По этому методу опресняют морскую воду.

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT ,$$

где  $\pi$  - осмотическое давление, Па;

С - концентрация растворенного вещества в растворе, моль/м<sup>3</sup>;

R - газовая постоянная, Дж/(моль(К));

T - температура, К.

Уравнение справедливо для разбавленных растворов неэлектролитов. В растворах электролитов из-за диссоциации на ионы, число частиц будет большим, чем в растворах неэлектролитов, при той же концентрации. В результате, осмотическое давление будет больше:

$$\pi = iCRT ,$$

где  $i$  - изотонический коэффициент,  $i > 1$ .

Явление осмоса и осмотическое давление играют важную роль в жизнедеятельности живых и растительных организмов, в технологических процессах - везде, где есть полупроницаемые перегородки.

Нормальное осмотическое давление клеточного сока у человека 7,5 - 7,9 атм. Любое нарушение осмотического давления вызывает заболевание или свидетельствует о заболевании. В очаге воспаления осмотическое давление увеличивается до 15 - 20 атм.

Например, дрожжевая клетка, помещенная в дистиллированную воду будет набухать и станет упругой и эластичной. В некоторых случаях

чрезмерная вода может привести к разрыву оболочки и гибели клеток (например, красные кровяные тельца погибают при попадании воды внутрь, происходит так называемый *гемолиз*).

Если клетка заключена в концентрированный раствор, то происходит переход воды из сока клетки в раствор, обезвоживание клеток, сморщивание их, это так называемый *плазмолиз*, который вызывает нарушение нормального течения физических и химических процессов.

В процессе консервации и сахар, и соль вызывают плазмолиз клеток микроорганизмов и, тем самым, обеззараживают систему. Кроме того, плазмолиз растительных клеток в растворе соли нарушает полупроницаемые клеточные оболочки. При этом выделяется клеточный сок, содержащий сахар, который является основой молочно - кислого брожения. Полученная молочная кислота является антисептиком и оказывает специфического вкуса продукта.

## ПОНЯТИЕ ОБ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТА

Рассмотренные выше разбавленные и идеальные растворы относятся к классу идеальных растворов. Уравнения, выведенные для описания этих растворов, не пригодны для термодинамического анализа реальных металлургических систем: сплавов, шлаков, штейнов и др. Особенностью таких является наличие в них взаимодействия между частицами компонентов раствора. Именно наличие этого взаимодействия обуславливает отклонения в поведении компонентов раствора от поведения компонентов в идеальных растворах.

Термодинамические уравнения, выведенные для идеальных растворов, позволяющих на основе свойств компонентов предсказывать свойства раствора в целом и наоборот. Поэтому возникла задача найти такую характеристику раствор, которая могла бы связать свойства реальных растворов, и на основании которой можно было хотя бы приближенно предсказывать свойства реального раствора на основе известных свойств

компонентов. Из общих соображений эта характеристика должна отвечать следующим требованиям:

- Из-за нее должны легко выражаться термодинамические свойства раствора;
- В предельных случаях, когда реальный раствор становится идеальным, она должна совпадать с концентрацией;
- С помощью этой характеристики желательно сохранить форму уравнений, выражающих законы идеальных растворов.

Всеим этим требованиям отвечает термодинамическая активность. Под термодинамической активностью понимают величину, после подстановки которой в уравнение для идеальных растворов вместо концентрации компонента, становится возможным использовать эти уравнения для термодинамического анализа реальных растворов.

Одним из основных термодинамических уравнений теории растворов является уравнение химического потенциала. Это уравнение имеет вид:

- Для растворенного вещества разбавленного раствора

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

- Для растворителя разбавленного раствора

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

- Для любого компонента идеального раствора

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

С учетом определения термодинамической активности уравнения химического потенциала компонента реального раствора будет иметь вид:

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

где  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$  - го компонента реального раствора;

$\mu$  - стандартный потенциал  $i$  - го компонента реального раствора;

$a_i$  - термодинамическая активность  $i$  - го компонента реального раствора.

Из уравнения видно, что  $\mu_i = \mu_i^{cm}$ . Таким образом, в стандартном состоянии активность компонента реального раствора равен единице. Очевидно, что для компонентов идеальных растворов  $\mu_i^{cn} = \mu_i^0$ .

Термодинамическая активность является безразмерной величиной и определяется давлением насыщенного пара компонента. Рассмотрим равновесие раствор - пар. Для условий равновесия справедливо:

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

С другой стороны для стандартного состояния, как и для любого, можно записать:

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

Вычитая уравнения, получим:

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

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

Таким образом, термодинамическая активность определяется как отношение давления пара компонента над реальным раствором к давлению пара этого компонента в стандартном состоянии.

## ВЫБОР СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ

Для расчета активности компонента реального раствора кроме давления пара компонента над реальным раствором необходимо знать стандартное состояние этого компонента для определения давления его паров в этом состоянии. Обычно в качестве стандартного выбирается такое положение компонента, при котором поведение реального раствора становится таким же, как и идеального. В таком состоянии активность компонента совпадает с его концентрацией.

Выберем стандартное состояние для компонентов реального раствора, близкой к совершенному раствору. Для любого компонента идеального раствора справедливый закон Рауля:

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

Для активности компонента реального раствора можно записать:

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

Для стандартного состояния компонента реального раствора справедливо:

$$a_i = X_i$$

или

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

откуда видно, что

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

Поскольку  $P$  представляет собой давление пара компонента над чистым жидким компонентом, то в качестве стандартного состояния для любого компонента реального раствора близкого к идеальному раствору принимается чистый компонент. Тогда активность компонента такого раствора будет выражаться уравнением:

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

а закон Рауля для каждого компонента раствора уравнением:

$$P_i = a_i P_i^0,$$

где  $a_i$  - активность  $i$  - го компонента раствора;

$P_i$  - давление пара  $i$  - го компонента над реальным раствором;

$P$  - давление пара  $i$  - го компонента над чистым жидким компонентом.

Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что в качестве стандартного состояния для растворителя в реальном разбавленном растворе принимается чистый жидкий растворитель.

Рассмотрим стандартное состояние для растворенного вещества реального разбавленного раствора. Для растворенного вещества идеального разбавленного раствора справедливый закон Генри:

$$C_i = \Gamma_i P_i$$

Активность растворенного вещества в разбавленном растворе определяется уравнением:

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

Для стандартного состояния растворенного вещества реального разбавленного раствора справедливо:

$$a_i = C_i$$

или

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

Из сравнения видно, что

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

Уравнения соответствует такому положению реального раствора, при котором начинает соблюдаться закон Генри. Тогда закон Генри для растворенного вещества будет иметь вид:

$$a_i = \Gamma_i P_i$$

Количественной мерой отклонения в поведении компонентов реального раствора от поведения компонентов в идеальных растворах служит коэффициент активности компонента. Для растворителя в реальном разбавленном растворе и любого компонента реального раствора, близкой к совершенному раствору, коэффициент активности выражается уравнением:

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

а для растворенного вещества реального разбавленного раствора уравнением:

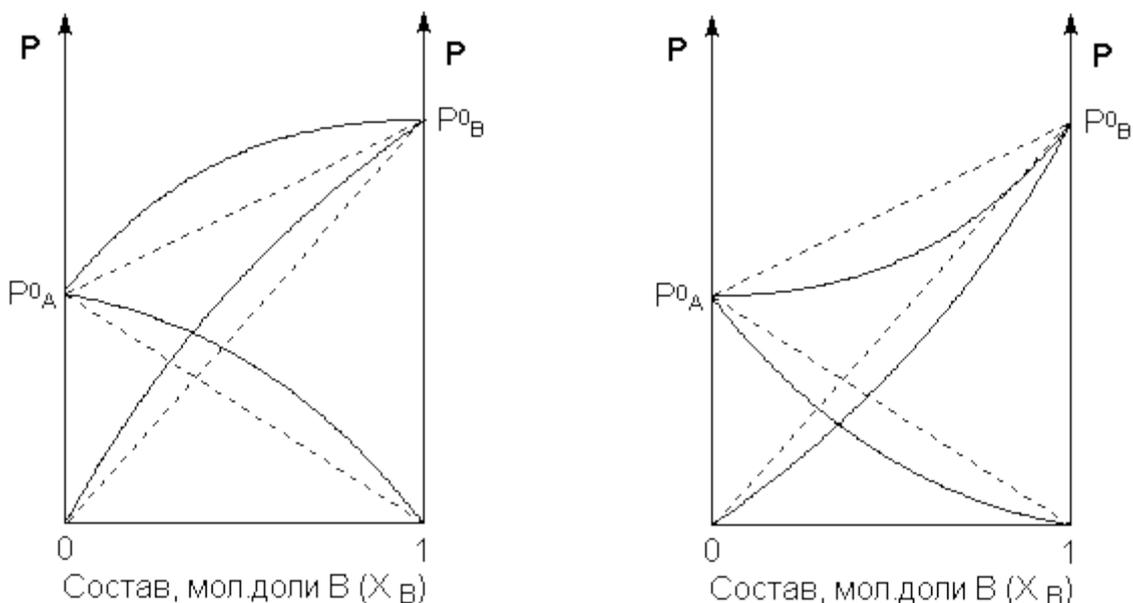
$$\gamma_i = \frac{a_i}{C_i},$$

где  $\gamma_i$  - коэффициент активности  $i$ -го компонента раствора.

Если  $\gamma_i > 1$ , то говорят о положительном отклонении в поведении компонента от законов идеальных растворов. Если  $\gamma_i < 1$ , то говорят о негативном отклонении в поведении компонента от законов идеальных растворов. И если  $\gamma_i = 1$ , то имеет место идеальный раствор.

#### ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ В РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ.

Большинство реальных растворов отклоняется от закона Рауля. Эти *отклонения* бывают двух типов: *положительные* - отклонение давления пара от линейной зависимости в сторону больших значений и *отрицательные* - отклонения в сторону меньших значений. Главными причинами отклонений есть распад ассоциатов одного из компонентов, химическое взаимодействие между компонентами, изменение сил межмолекулярного взаимодействия при образовании раствора.



Примером систем, в которых происходит *распад ассоциатов*, есть система спирт - насыщенный углеводород. Ассоциаты спирта распадаются, компоненты между собой не взаимодействуют, поэтому образование раствора сопровождается образованием тепла, теплота испарения уменьшается, раствор имеет значительные положительные отклонения давления пара от линейной зависимости, повязкам связаны с тем, что выделение отдельных молекул требует меньшей затраты энергии, чем молекул, объединенных в ассоциаты.

Если в системе образуются соединения между молекулами компонентов (эфир-хлороформ), образование раствора сопровождается значительным отклонением теплоты, теплота испарения больше, чем для чистых (неассоциированных) компонентов, и давление пара дает отрицательные отклонения от линейной зависимости.

Третий фактор связан с изменением сил межмолекулярного взаимодействия при образовании раствора. В системах из компонентов, близких по молекулярным свойствам, силы взаимодействия между молекулами различных компонентов мало отличаются от сил взаимодействия одинаковых молекул, поэтому при образовании раствора условия существования молекул данного компонента существенно не меняются и

растворы ведут себя как идеальные. Если же раствор образуется из непохожих компонентов, то силы взаимодействия между молекулами различных.

Компонентов отличаются от сил взаимодействия одинаковых молекул и условия существования молекул данного компонента в растворе будут отличаться от условий существования их в чистом компоненте. Это приведет к отклонению от идеальности. Третий фактор никогда не вызывает таких сильных отклонений, как первые два, но он действует в большинстве систем и при отсутствии влияния первых двух факторов.

## ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА

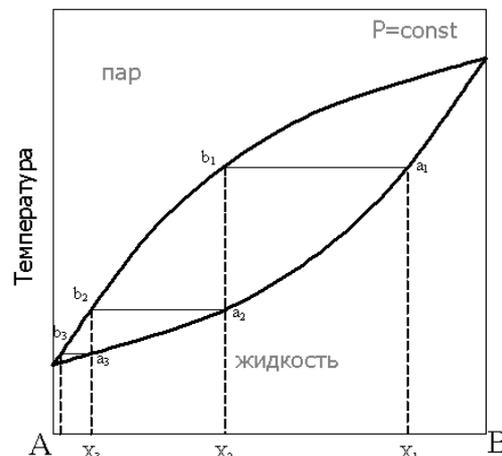
Законы Коновалова описывают процессы, протекающие в равновесных системах "жидкий раствор - пар" под действием температуры или давления.

### *Первый закон Коновалова*

Первый закон Коновалова (1881 г.) описывает процесс фракционной перегонки:

*насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором обогащен компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара.*

Рассмотрим фазовую диаграмму при постоянном давлении для бинарной системы в координатах состав - температура:



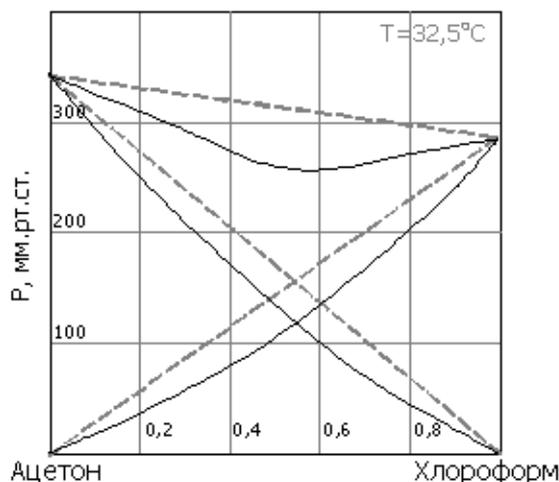
При нагревании исходной смеси состава  $X_1$  кипения начнется в точке  $a_1$ . При этом состав первых порций пара соответствует точке  $b_1$ . При конденсации этого пара образуется смесь состава  $X_2$ , в которой доля компонента  $A$  выше, чем в исходной смеси. Нагрев этой смеси приведет к получению конденсата состава  $X_3$  и так далее, вплоть до выделения чистого компонента  $A$ . Отметим, что при кипении смеси состава  $X_1$  состав жидкости будет обогащаться компонентом  $B$ , соответственно температура кипящей жидкости будет повышаться до тех пор, пока в жидкости не останется только компонент  $B$ .

Последовательные перегонки в промышленных условиях объединены в один автоматизированный процесс в дефлегмационных и ректификационных колоннах.

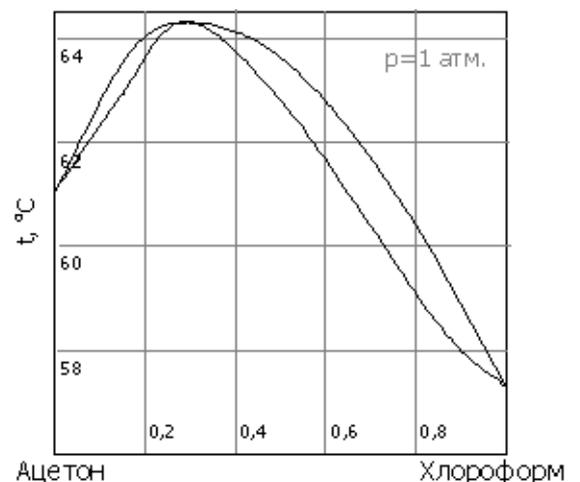
### ***Второй закон Коновалова***

Второй закон Коновалова (1881 г.) описывает растворы с отклонениями от свойств идеальных растворов и объясняет существование азеотропных растворов, состав которых при перегонке не меняется:

*Экстремумы на кривых полного давления пара соответствуют такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором состав обеих фаз одинаков*



Давление пара в системе ацетон – хлороформ



Температура кипения смеси в системе ацетон – хлороформ

### *Доказательство второго закона Коновалова*

Согласно уравнению Дюгема-Маргулес, описывающее равновесие в идеальных бинарных растворах газов или давление насыщенного пара над идеальным бинарным жидким раствором:

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

или

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

где  $x$  - мольная доля второго компонента в растворе,

$p_1$  и  $p_2$  - парциальные давления первого и второго компонента.

Отсюда следует, что

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

По закону Дальтона

$$p_2 = yp$$

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

где  $(1 - y)$  и  $y$  - мольные доли первого и второго компонента в насыщенном паре,

$P$  - общее давление в системе.

Тогда

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

Поскольку общее давление является сумма парциальных, то  $dp = dp_1 + dp_2$ . Подставив в это выражение значения  $dp_1$  из предыдущего получим

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

Разделив обе части на  $dx$  и раскрыв скобки получим, что

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

В экстремумах  $dp/dx = 0$ , Итак

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

Поскольку  $dp_2/dx > 0$ , так как с ростом концентрации второго компонента возрастает и его парциальное давление, то равенство может придерживаться только если  $x = y$ . Когда состав пары и раствора одинаков, что и доказывает второй закон Коновалова. Растворы, состав которых соответствует точке экстремума, кипят при постоянной температуре, а их состав при перегонке не меняется. Такие растворы называются "азеотропными растворами" или "азеотропами». Разделение азеотропов методом фракционной перегонки невозможно. Для разделения таких растворов используют химические методы, перегонку с третьим компонентом или фракционную перегонку при другом давлении.

## ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим процесс перехода какого – либо вещества из фазы 1 в фазу 2. При установлении состояния равновесия это вещество определенным образом распределится между этими фазами. Условием равновесия такой гетерогенной системы будет равенство химических потенциалов вещества в обеих фазах:

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

где  $\mu_i^1$  - химический потенциал компонента в фазе 1;

$\mu_i^2$  - химический потенциал компонента в фазе 2.

Если распределяемое вещество образует с фазами разбавленный раствор и у них растворенным веществом, то химические потенциалы вещества в фазах будут выражаться уравнениями:

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

Подставляя, получим:

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

После преобразований можно записать:

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

Правая часть уравнения, включая стандартные потенциалы, зависит только от температуры. Если температура постоянна, то правая часть уравнения представляет собой постоянную величину. Тогда, если  $T = \text{const}$ , то и

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

или

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

где  $K$  - константа равновесия.

Константа равновесия в уравнении называется константой распределения или коэффициентом распределения, а само уравнение носит название *закона распределения*.

Если распределяемое вещество образует с фазами идеальный раствор, то с учетом уравнения химического потенциала в содеянном растворе, уравнение можна записать в виде:

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

Делая преобразования, аналогичные предыдущем случае, получим уравнение закона распределения, когда вещество образует с фазами совершенный раствор:

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

Если при распределении твердого тела образуется реальный раствор, то с учетом уравнения химического потенциала для компонента реального раствора уравнения можно записать в виде:

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

где  $a_i^1$  - активность компонента в фазе 1;

$a_i^2$  - активность компонента в фазе 2.

После преобразований получим уравнение закона распределения, когда распределяется между фазами вещество образует с ними реальный раствор:

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

Таким образом, константа распределения вещества между двумя фазами определяется как отношение концентраций этого вещества в фазах в условиях равновесия. Способ выражения концентрации вещества в фазах зависит от того, какой раствор с фазами образует распределяем вещество.

## РАЗДЕЛЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПУТЕМ ПЕРЕГОНКИ

Отличие в составе жидкой смеси и ее насыщенного пара позволяет разделить эти смеси перегонкой. Рассмотрим принципиальную схему разделения смеси состава "а".

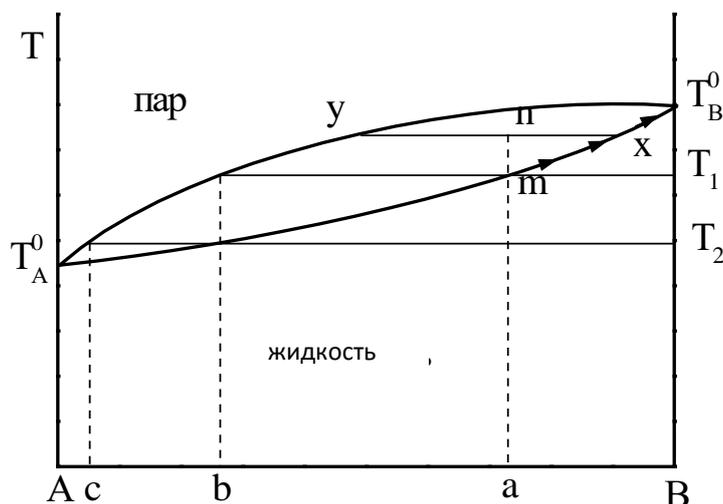


Рис. 5. Зависимость состава жидкости и пара от температуры

Смесь закипает при температуре  $T_1$ , и дает насыщенный пар состава  $b$ , обогащенный по сравнению с начальной жидкостью компонентом  $A$ . Если сконденсировать полученный насыщенный пар, то получим жидкость

состава  $b$ . Эта жидкость кипит при температуре  $T_2$  и дает насыщенный пар состава  $c$  еще более обогащенный компонентом  $A$ . Повторяя эти операции, можно получить компоненты смеси в индивидуальном состоянии, из паровой фазы компонент  $A$ , а компонент  $B$  - с исходной смеси, состав которой при кипении обогащается менее летучим компонентом, достигая в конце концов состава  $B$  (линия  $mT_B^0$ )

В технике различают несколько типов перегонки: перегонка в равновесии, простая перегонка, фракционная перегонка и ректификация.

Перегонка в равновесии характеризуется тем, что весь пар находится в равновесии с жидкостью. Если обратиться к рис. 5, то в точке  $m$  при  $T_1$ , (начало кипения), пары состава  $b$  очень мало. Поэтому нагревают систему к высокой температуре, например, к точке  $n$ . В этом случае в равновесии находятся пара  $v$  и жидкость  $x$ . Количество пара определяется отрезком  $px$ , количество жидкости  $ny$ . Полученную пару отделяют от жидкости и конденсируют. Очевидно, этот метод не дает полного разделения смесей, а только обогащает конденсат одним из компонентов.

При простой перегонке пар, образующийся непрерывно удаляется и конденсируется. Состав начальной жидкости в перегонном кубе при этом непрерывно меняется.

Если полученный пар конденсировать в определенных интервалах температур, то получится простая фракционная перегонка.

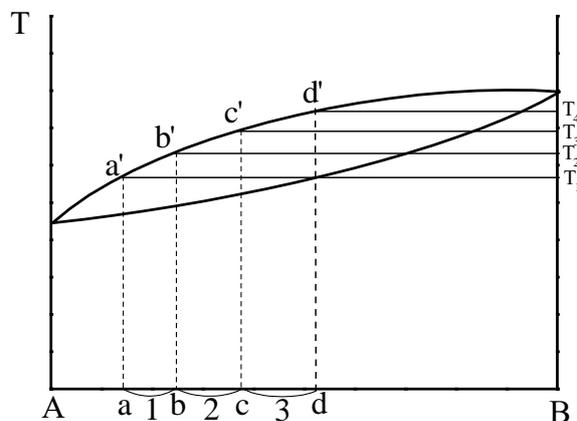


Рис. 6. Схема фракционной перегонки

Так, если при перегонке раствора «d» отводить пар в интервале температур кипения от  $T_1$  до  $T_2$ , то получим первую фракцию конденсата, состав которой является усредненным по отношению к предельным значениям а и b. При конденсации пара в других интервалах температур получают фракции иного склада от  $T_2$  до  $T_3$  фракцию 2 (b - c), от  $T_3$  до  $T_4$  фракцию 3 (c - d).

Наиболее идеальным процессом разделения является ректификация, объединяет последовательный ряд перегонок в равновесии в один автоматизированный процесс. Аппарат состоит из куба с начальной смесью и колонки с рядом "тарелок".

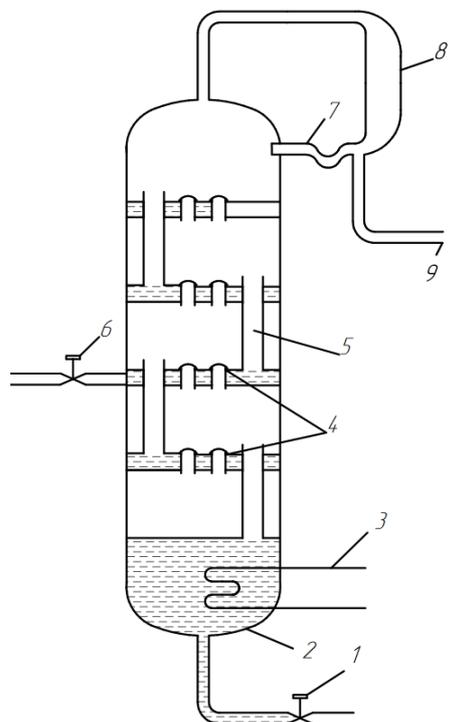


Рис. 7. Схема ректификационной установки

- 1 - спусковой кран
- 2 - котел;
- 3 - нагреватель;
- 4 - трубки для пара, поднимается;
- 5 - переливы для стекающей жидкости;
- 6 - кран питания колонны;

- 7 - подача флегмы;
- 8 - конденсатор;
- 9 - спуск конденсата.

Жидкость состав «а» закипает при  $T_1$  и пар 1, образующийся с большим содержанием компонента А по сравнению с начальной жидкостью, поднимается на нижнюю тарелку, где находится конденсат, содержащий несколько больше летучего компонента, чем начальная смесь (так называемая флегма).

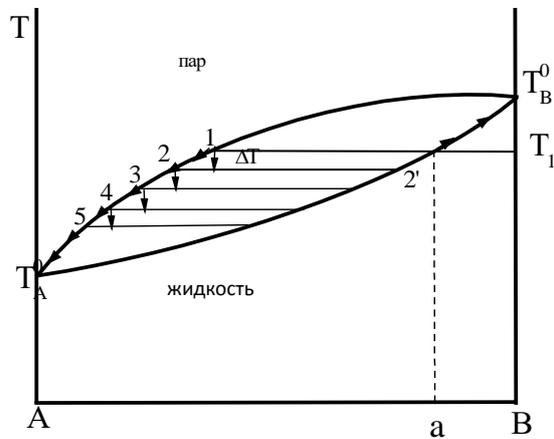


Рис. 8. Изменение состава пары и кубовой жидкости при ректификации

Пар, барботуя через флегму, заставляет ее кипеть, а сам частично охлаждается на  $\Delta T$ . При этом он частично конденсируется в жидкость  $2^1$ , а новая пара 2 поднимается на следующую тарелку, где процесс повторяется. По мере поднятия пара в колонке он все более и более обогащается летучим компонентом А (пар 3, 4, 5 ...), и если число тарелок достаточно большое, на выходе из колонки выходит чистый компонент А. Жидкость на тарелках при их переполнении стекает вниз, и кубовая жидкость обогащается компонентом В (менее летучим), ее температура кипения постепенно повышается от  $T_1$  до  $T_B^0$ , а состав меняется от А до В.

При ректификации растворов с азеотропа в чистом виде может быть получен только один из компонентов и азеотроп, который ведет себя как чистая жидкость, высоко или низкокипящая.

Так, при перегонке раствора «а», системы, образующей азеотроп с минимумом, пар по составу постепенно приближается к азеотропа (1, 2, 3, 4 ... С) и пройдя по всем тарелкам, выходит из колонны (отгоняется) в виде жидкости состава  $C^1$  (азеотроп). Кубовая жидкость обогащается менее летучим компонентом (по сравнению с азеотропа — это компонент А). Температура кипения ее повышается и после окончания перегонки в кубе будет чистый компонент А.

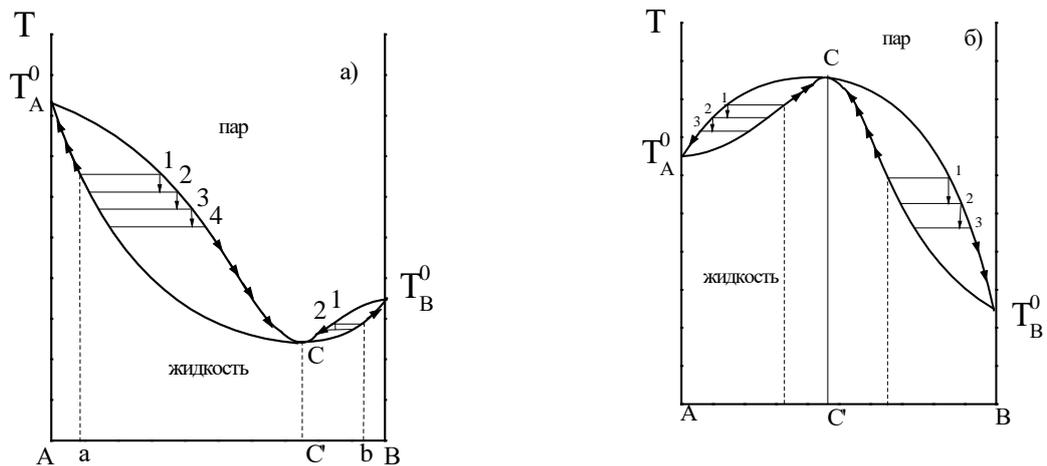


Рис. 9. Разделение азеотропных смесей

При перегонке раствора состава «б» на участке  $C^1$ - В более летучим будет азеотроп, менее летучим компонент В. При перегонке пар меняет состав от точки 1 к С. Видганяться будет азеотроп. Кубовая жидкость обогащается компонентом В, температура кипения ее повышается. После окончания дистилляции кубовый остаток будет состоять из чистого компонента В.

Аналогично можно рассмотреть перегонку систем с максимумом температуры кипения (рисунок 9 б). При перегонке растворов состава от А до  $C^1$  более летучим будет компонент А и он будет видганяться, а азеотроп оставаться

в кубе. На участке С<sup>1</sup>– В будет отгоняться компонент В, а в кубовом остатке будет азеотроп, как более высококипящая система.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Смешение двух жидкостей сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема. Какое отклонения от закона Рауля в данной системе?

2. Растворимость твердого вещества в жидкости является идеальной. Как изменится растворимость при понижении температуры?

3. Одинаковые ли величины осмотического давления КС1 и сахара в воде, если их моляльности равны?

4. Изобразить диаграмму двух жидкостей в координатах ( $T_{\text{кип.}}$ - состав) Для системы с положительным отклонением от закона Рауля, что имеет азеотроп состава  $x_A = 0,5$ ; причем  $P_A^0 > P_B^0$ .

5. Система, состоящая из жидкостей А и В, имеет максимум на диаграмме ( $T_{\text{кип.}}$ - состав). Провести перегонку растворов с  $x_A = 0,8$  и  $x_B = 0,8$ . Что видгоняется и остается в кубе?

6. В какой воде - дистиллований или морской больше растворяется кислорода? Дайте объяснение.

7. Какие из перечисленных веществ можно перегнать с водяным паром:  $C_6H_6$ ,  $NaCl$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $C_6H_5NH_2$ ,  $C_{10}H_8$ ? Дайте объяснение.

8. Коэффициент распределения йода между:  
водой и четыреххлористым углеродом - 0,0117;  
водой и сирковуглеродом - 0,0017;  
водой и хлороформом - 0,0074.

Каким из перечисленных экстрагентов эффективно извлекать йод из водного раствора? Дайте объяснение.

9. Что называется термодинамической активностью?

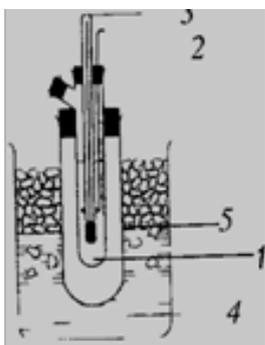
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Лабораторная работа №1

#### "Определение молекулярной массы лекарственного вещества методом криометрии"

Метод исследования свойств разбавленных растворов, основанный на измерении понижения температуры их замерзания, называется криометрией.

Измеряют температуры замерзания растворителя и раствора электролита (по указанию преподавателя).



Для определения температуры замерзания растворителя  $t_{0,z}$  и раствора  $t_{l,z}$  собирают систему для криометрических измерений (рис. 1).

Стакан (4) заполняют охлаждающей смесью, приготовленной из льда (или снега), соли и небольшого количества воды (температура  $-5 - -7^{\circ}\text{C}$ ). В пробирку (7)

Рис. 1. Прилад  
для  
визначення  
температури  
замерзання

наливают дистиллированную воду и охлаждают до температуры, близкой к температуре замерзания растворителя (контроль за техническим термометром).

После этого в нее опускают предварительно настроенный на  $0^{\circ}\text{C}$  термометр Бекмана (3), причем нижний резервуар термометра Бекмана должен быть полностью погружен в воду.

**Внимание!** При проведении криометрических измерений:

а) термометр Бекмана настроить при температуре  $0^{\circ}\text{C}$  по равновесной системе вода - лед. При этом уровень ртути в капилляре должен быть в верхней части шкалы;

б) между измерениями термометр Бекмана должен находиться в вертикальном положении в сосуде со льдом (при  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Затем пробирку (7) с термометром (3) и мешалкой (2) опускают в рубашку (5) и помещают в охлаждающую смесь. Перемешивая растворитель мешалкой, наблюдают за показаниями термометра. В результате

переохлаждения температура падает ниже температуры замерзания растворителя, но после появления кристаллов выделяется теплота кристаллизации и ртуть начинает быстро подниматься по капилляру термометра Бекмана и устанавливается на постоянном уровне. Достигнутая, в этом случае, максимальная постоянная температура принимается за  $t_{0,3}$ .

Затем вынимают внутреннюю пробирку вместе с термометром с охлаждающей смеси, расплавляют кристаллы, нагревая пробирку рукой и повторяют определение  $t_{0,3}$  несколько раз (не меньше трех) до получения воспроизводимых результатов. Расхождение между отдельными измерениями  $t_{0,3}$  не должна превышать  $\pm 0,005^\circ\text{C}$ . Аналогично определяют температуру замерзания исследуемого раствора  $t_3$  (по указанию преподавателя). Результаты опыта заносят в таблицу.

Таблица

Температура замерзания $t_3$ , град.		$Dt_3$ , град.
Растворитель	Исследуемый раствор	

### Обработка экспериментальных данных

1. На основании экспериментальных данных рассчитывают значение

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

2. Рассчитывают молярную массу неэлектролита.
3. Рассчитывают относительную погрешность измерения.

## Лабораторная работа №2

### Перегонка бинарных смесей

Техника безопасности при работе:

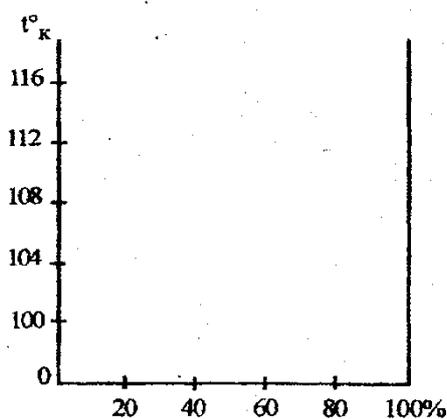
1. Проверить герметичность сборки перегонной установки.
2. Подогрев под колбу Вюрца подводить после включения холодильника.

3. Следить за равномерностью кипения растворов в перегонной колбе.
4. Все работы проводить в вытяжном шкафу

Методика эксперимента:

- а) Собрать установку для перегонки бинарной смеси.
- б) Сняв пробку с термометром из колбы для перегонки, залить 1/3 ее объема кислотой (раствор № 1). Вставить пробку и подвести под колбу газовая горелка, зажечь газ и проводить опыт (перегонку).
- в) Собрать около 3 мл дистиллята, слив первые 0,5 - 1 мл.
- г) Определить: а) состав исходного раствора; б) состав дистиллята методом объемного титрования. Для этого берут 1 мл исследуемого раствора, вносят в колбу для титрования и добавляют 2-3 капли фенолфталеина. Затем титруют из бюретки 0,5 н раствором NaOH до перехода окраски раствора в бледно - розовый. Расчет ведут по уравнению  $N_1V_1 = N_2V_2$ , где индексы 1 и 2 относятся к кислоте и щелочи соответственно.  $N_1, N_2$  - нормальность,  $V_1, V_2$  - объемы, взятые для титрования и ушедшие на титрование до точки эквивалентности.
- д) Операции а, б, г провести с каждым из растворов (№ 1, № 2, № 3).
- е) Данные о температуре кипения, составе исходных растворов и дистиллята занести в таблицу:

№ п/п	Жидкость	Температура кипения	Состав	
			До перегонки в %	После перегонки в %
1.	H <sub>2</sub> O	100°C		
2.	Раствор № 1			
3.	Раствор № 2			
4.	Раствор № 3			
5.	CH <sub>3</sub> COOH	118°C		



ж) по данным таблицы построить диаграмму температура кипения - состав для системы уксусная кислота - вода.

Расчитать состава исходных растворов и их дистиллятов в%:

### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Растворимость газов в жидкостях повышается
  - A. при снижении температуры и повышении давления
  - B. при снижении температуры и снижении давления
  - C. при повышении температуры и повышении давления
  - D. при повышении температуры и понижении давления
  - E. при повышении температуры
  
2. Какое выражение имеет концентрация в уравнении закона Рауля
  - A. Молярная доля
  - B. Массовая
  - C. Молекулярная
  - D. Моляльная
  - E. Нормальная

3. Гипертонический раствор – это
- A. раствор, который имеет большее осмотическое давление по сравнению со стандартом
  - B. раствор, осмотическое давление которого равно 1
  - C. раствор, который имеет одинаковое осмотическое давление по сравнению со стандартом
  - D. раствор, который имеет меньшее осмотическое давление по сравнению со стандартом
  - E. раствор, осмотическое давление которого не меняется

4. Как влияет присутствие электролита на растворимость газов в жидкостях
- A. снижает растворимость
  - B. газ в присутствии электролита вообще не растворяется
  - C. не влияет
  - D. повышает растворимость
  - E. растворимость зависит от степени диссоциации электролита

5. Изотоничность - это обязательное требование, которое предъявляют к инфузионным растворам. Укажите значение, невозможное для изотонического коэффициента.

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

6. Растворы, используемые для инъекций, должны быть изотоничными. Изотонические растворы называют такие, в которых:

- A. одинаковое осмотическое давление
- B. одинаковое онкотическое давление
- C. одинаковое рН растворов
- D. одинаковая полярность молекул растворенных веществ
- E. одинаковая массовая доля растворенных веществ

7. Дибазол характеризуется спазмолитическим и гипотензивным действием. Для расчета объема хлороформа необходимого для экстракции дибазол из водного раствора необходимо знать:

- A. коэффициент распределения
- B. температуру кипения хлороформа
- C. коэффициент диффузии
- D. температуру плавления дибазола
- E. эбулиоскопическую постоянную воды

8. Вычисления температуры фазовых превращений при различных давлениях имеет важное практическое значение для современного фармацевтического производства и осуществляется в соответствии с:

- A. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса
- B. Правила Труттона
- C. Правила фаз Гиббса
- D. Уравнение Менделеева-Клапейрона
- E. Законов Коновалова уравнения Клапейрона-Клаузиуса

9. Изотоничность - это требование, которое предъявляют к инъекционных растворов и глазных капель. Раствор вещества имеет наибольший осмотическое давление при одинаковой молярной концентрации и температуре.

- A.  $Al_2(SO_4)_3$

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

10. Для нескольких 1% водных растворов нелетучих веществ определили экспериментально снижение температуры кристаллизации. Раствор вещества кристаллизуется при низкой температуре, если молярная масса веществ такова:

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

11. Растворы электролитов являются лекарственными препаратами. Какое максимальное значение изотонического коэффициента для раствора  $\text{MgSO}_4$ ?

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

12. Криоскопические постоянные бензола, уксусной кислоты, воды, фенола, камфоры равны соответственно 5,12; 3,9; 1,86; 7,39; 40,00. Из растворителей следует выбрать для определения молярной массы криоскопическим методом?

- A. Камфору

- В. Уксусную кислоту
- С. Воду
- Д. Фенол
- Е. Бензол

13. К какому виду систем можно отнести физраствор:

- А. гомогенный, однофазный, двухкомпонентный;
- В. гетерогенный, двухкомпонентный, трехфазный;
- С. гомогенный, однофазный, трехкомпонентный;
- Д. гомогенный, однофазный, однокомпонентный;
- Е. гетерогенный, двухфазный, трехкомпонентный.

14. К какому виду можно отнести данную систему, если в пробирке нагревать известняк:

- А. гетерогенная, трехфазная;
- В. гомогенная, двухфазная;
- С. гомогенная, однофазная;
- Д. гетерогенная, двухфазная;
- Е. гетерогенная, четырехфазная.

15. В фармацевтической промышленности для очистки и выделения ряда органических веществ с высокой температурой кипения и нерастворимых в воде, можно применить:

- А. перегонку с водяным паром;
- В. фракционную перегонку;
- С. Ректификацию;
- Д. последовательную ректификацию;
- Е. термический анализ.

16. Эбулиоскопический метод количественного определения спирта в водно-спиртовой смеси основан на экспериментальном определении:

- A. температур кипения;
- B. температур кристаллизации;
- C. Сопротивления;
- D. температур растворения;
- E. осмотического давления.

17. Повышение биодоступности некоторых лекарственных препаратов, представляющих эвтектические смеси, связано с увеличением:

- A. дисперсности;
- B. температур кипения;
- C. температур плавления;
- D. числа компонентов;
- E. агрегации частиц.

18. Какой из приведенных ниже растворов одинаковой молярной концентрации имеет максимальное осмотическое давление:

- A. нитрата алюминия;
- B. глюкозы;
- C. хлорида натрия;
- D. сульфата магния;
- E. йодида калия.

19. Приготовленный раствор нитрата натрия оставили в незакрытой колбе в летнюю жару. Через несколько суток на дне колбы кристаллы. Раствор над кристаллами называется.

- A. насыщенный;
- B. ненасыщенный;

- С. разбавленный;
- Д. пересыщенный;
- Е. концентрированный.

20. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя (воды) будет наибольшим над раствором NaCl:

- А. гипертоническим, с  (NaCl) = 20%;
- В. гипертоническим, с  (NaCl) = 10%;
- С. изотоническим, с  (NaCl) = 0,9%;
- Д. гипотоническим, с  (NaCl) = 0,1%;
- Е. гипотоническим, с  (NaCl) = 0,09%.

21. Криоскопическая постоянная равна понижению температуры замерзания раствора содержащего 1 моль вещества в:

- А. 1000г растворителя;
- В. 1 литре растворителя;
- С. 100г раствора;
- Д. 1 литре раствора;
- Е. 1000г раствора.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитайте давление водяного пара над 25%-ным (по массе) раствором глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  при 298 К, ввиду того, что давление насыщенного пара над чистой водой при данной температуре равно  $3,721 \cdot 10^3$  Па.

2. Давление насыщенных паров дибромпропана  $C_3H_6Br_2$  и дибромэтана  $C_2H_4Br_2$  при 360 К соответственно равны 130 и 172 мм рт. ст.

Растворы этих веществ подчиняются закону Рауля. Рассчитайте, какое общее давление паров над 50% -ным раствором.

3. Давление насыщенного пара тетрахлорметана при 318,5 К равно  $0,348 \cdot 10^5$  Па. При растворении в 89 моль  $\text{CCl}_4$  в 1,5 молях стеариновой кислоты давление пара уменьшается на  $3,3 \cdot 10^2$  Па. Пользуясь этими данными, определите молекулярную массу стеариновой кислоты.

4. Давление насыщенных паров бензола при 299,2 К равно 100 мм рт. ст. Давление пара над 50%-ным бензольного раствором бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  уменьшается до 98,35 мм.рт.ст. Вычислите, каким должно быть давление пара, если его определять по закону Рауля. Чем обуславливается в данном случае отклонения от закона Рауля?

5. Давление насыщенного водяного пара при нормальной температуре кипения воды (373 К) равно  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Рассчитайте, насколько ниже будет давление пара над 1% -ным раствором хлорида натрия при 373 К, предполагая, что этот раствор является идеальным.

6. Теплоты испарения бензола и толуола равны 30,8 и 32,6 кДж / моль. Нормальная температура кипения (при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па) бензола равна 353,3 К, а толуола - 374 К. Принимая, что пары бензола и толуола являются идеальными газами, найдите давление пара над равновесным раствором, содержащим 30% (по массе) толуола при 420 К.

7. Сравните эбулиоскопические постоянные в гомологичных ряда бензола, используя следующие данные:

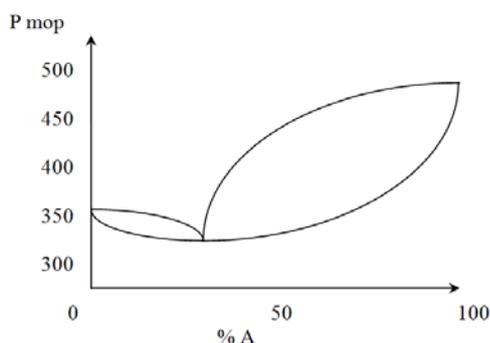
Углеводород	Температура кипения , К	Теплота испарения, кДж/моль
1. Бензол	353,3	30,68
2. Толуол	383,8	33,4
3. Этилбензол	410,0	35,8
4. Пропилбензол	432,4	38,3
5. Бутилбензол	456,5	40,0

8. Теплота испарения воды при 373 К равна 40,5 кДж/моль. Теплоемкости воды и водяного пара можно принять равными 75,5 и 34,2 кДж/(моль • К). Рассчитайте эбулиоскопические константы для воды при температуре 343, 373, 403 К.

9. Температура кипения диэтилового эфира равна 34,6<sup>0</sup>С. Пользуясь правилом Трутона, рассчитайте температуру кипения 1% -го раствора бензойной кислоты.

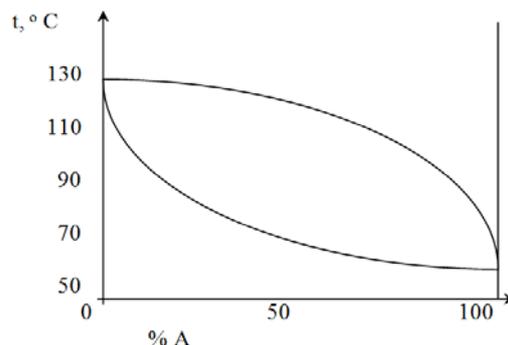
10. Рассчитайте теплоту испарения этилового спирта, если известно, что этиловый спирт кипит при температуре 351,4 К, а его 0,5 моляльный раствор - при 352,0 К.

11. Укажите начало кипения смеси, содержащей 30 г вещества А и 170 г вещества В, и состав пара, равновесного с жидкостью указанного состава, пользуясь диаграммой, приведенной на рисунке.



12. Смеси какого состава соответствуют давлению равновесного с ней пара больше на 50 мм рт. ст.?

13. На рисунке приведена диаграмма: температура кипения – состав бинарного раствора.



Рассчитайте, какое минимальное количество вещества необходимо добавить в раствор, полученного смешением 160 г вещества В и 40 г вещества А, чтобы при температуре 110° С в системе не находилась жидкая фаза.

14. Смесь бензола и толуола является идеальным раствором. При температуре 80,1°С давление насыщенного пара чистого бензола равно  $1,013 \cdot 10^3$  Па, а чистого толуола -  $0,4776 \cdot 10^5$  Па. Пользуясь этими данными, рассчитайте состав пара при 80,1 С, находящийся в равновесии с раствором, содержащим 20% по массе бензола.

15. Вычислите криоскопические постоянные для растворителей воды и бензола. Температура плавления соответственно равна 0 и 5,5° С, а удельная теплота плавления - 332 кДж / кг и 125 кДж / кг.

16. Рассчитайте температуру начала кристаллизации 8% -ного раствора глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  в воде, если при нормальной температуре плавления (0° С) удельная теплота плавления льда равна 332 кДж / кг.

17. Известны эмпирически установленные закономерности, связывающие между собой теплоту испарения и температуры кипения органических жидкостей, а также их теплоту плавления и температуру плавления:

$$H_{\text{испарения}}/T_{\text{кипения}} \approx 89,12 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}); H_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}} \approx 54,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Покажите с их помощью, что при одной и той же точности измерения температуры криоскопия дает более точные результаты при определении молекулярных масс по сравнению с эбулиоскопией.

18. Рассчитайте энтальпии плавления мочевины и уксусной кислоты, зная, что температура плавления соответственно равна  $132,1^{\circ}\text{C}$  и  $16,65^{\circ}\text{C}$ , а криоскопические постоянные - 21,5 и 3,9.

19. Для определения энтальпии плавления тимола был проведен следующий эксперимент. До 20 моль тимола  $\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$  добавили 0,5 моль янтарного ангидрида  $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ , в результате чего температура плавления тимола снизилась от 321,2 К до 319,2 К. Рассчитайте энтальпию плавления тимола.

20. Пользуясь данным распределения веществ между жидкими фазами, определите среднее значение коэффициентов распределения.  $C_1$ -концентрация вещества в воде, а  $C_2$ -концентрация вещества во второй фазе:

а) распределение пероксида водорода в системе «вода ( $C_1$ )-амиловый спирт ( $C_2$ )»

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

б) распределение диметиламина в системе «вода ( $C_1$ )-бензол ( $C_2$ )»

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

20. Определите коэффициенты ассоциации веществ в органических растворителях по следующим данным:

а) распределение пикриновой кислоты в системе «вода( $C_1$ )-хлороформ( $C_2$ )»:

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

б) распределение муравьиной кислоты в системе «вода( $C_1$ )-хлороформ( $C_2$ )»:

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

21. Коэффициент распределения бромида ртути между водой и бензолом

$$K_{\text{распред}} = C_{(\text{Hg}_2\text{Br}_2)} / C_{(\text{C}_6\text{H}_6)}$$

равен 0,90. З 0,012 м<sup>3</sup> указанного водного раствора концентрации 0,015 кмоль/м<sup>3</sup> смешали 0,02 м<sup>3</sup> бензола. Определите, насколько изменилась концентрация ртути в воде при достижении равновесия.

22. Коэффициент распределения масляной кислоты между водой и амиловым спиртом:

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

равен 0,09. Исходная концентрация кислоты в водном растворе равна 0,05 кмоль/м<sup>3</sup>. С каким объемом амилового спирта необходимо смешать 1 м<sup>3</sup> исходного водного раствора, чтобы ее остаточная концентрация составила 0,012 кмоль/м<sup>3</sup>?

23. Экстракцию йодида ртути из водного раствора проводят равными порциями бензола. Для этого смешали 1 м<sup>3</sup> водного раствора  $Hg_2I_2$  с 0,01 м<sup>3</sup> бензола и после достижения равновесия жидкости отделяли. Затем водный раствор  $Hg_2I_2$  снова смешали с 0,01 м<sup>3</sup> бензола и т.д. Сколько необходимо провести таких операций, чтобы снизить содержание йодида ртути с 0,001 кмоль/м<sup>3</sup> до 0,00001 кмоль/м<sup>3</sup>, если коэффициент распределения равен 0,026 ( $K_{распред} = C_{(H_2O)}/C_{(C_6H_6)}$ )?

24. В водном растворе содержатся йод и йодциан в молярном соотношении 1: 1. Для уменьшения этого соотношения до 1:10 проводят экстракцию веществ тетрахлорметаном. Учитывая то, что коэффициенты распределения следующие:

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

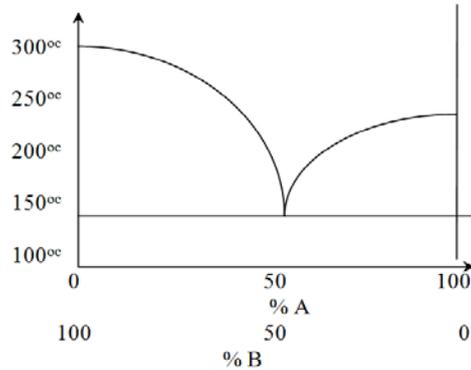
$$K^{(ICN)}_{распр} = C(H_2O)/C(CCl_4) = 0,18$$

Рассчитайте, какой объем тетрахлорметана необходимо смешать с 1 м<sup>3</sup> водного раствора.

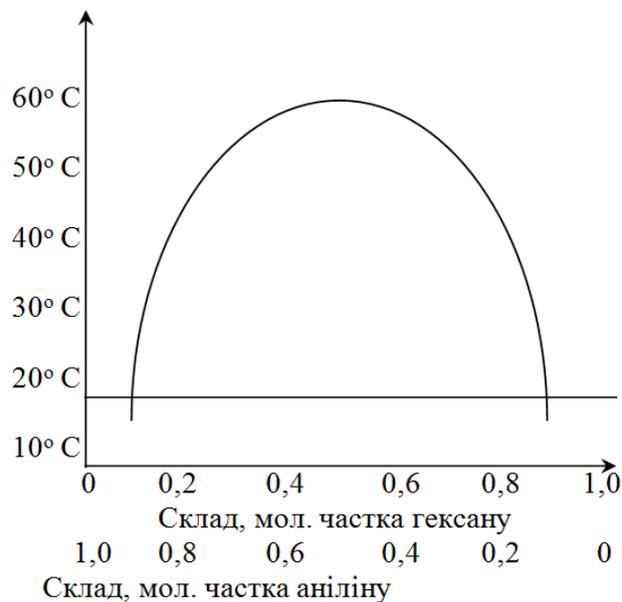
25. Коэффициент распределения йода в системе «глицерин-хлороформ»  $K_{распр} = C_1/C_x$  при 313 К равен 0,349, а при 323 К - 0,330.

Определите стандартные изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при переходе йода из хлороформа в глицерин.

26. На рисунке приведена диаграмма двокомпонентной системы. Пользуясь ею, определите, какой состав имеют жидкая и твердая фазы, если система получена смешением 60 г вещества А и 140 г вещества В при  $200^{\circ}\text{C}$ . Какая масса жидкой и твердой фаз?



27. На рисунке приведена диаграмма: температура - состав ограничен растворимых жидкостей (анилин-гексан). Установите, из чего состоит система, полученная сдвигом 186 г анилина и 258 г гексана, при  $30^{\circ}\text{C}$ . До какой температуры необходимо нагреть смесь, содержащую 0,8 моль гексана и 0,2 моль анилина, чтобы смесь стала гомогенной?



## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

### Задание 1

50 грамм водного раствора  $FeCl_2$  с моляльностью 1,97 моль/кг с плотностью 1,332 г/см<sup>3</sup> смешали с 150 мл 5 мас. % раствора  $FeCl_2$  с плотностью 1,038 г/см<sup>3</sup>. Выразить состав полученного раствора всеми возможными способами

**Дано:**

Раствор 1:

$$m_{\text{р-ну}} = 50 \text{ г}$$

$$b_{FeCl_2} = 1,97 \text{ моль/кг}$$

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

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

Раствор 2:

$$V_{\text{р-н}} = 150 \text{ мл}$$

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

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

**Решение:**

Для каждого раствора найдем массу  $FeCl_2$  и  $H_2O$ .

**Раствор 1:  $b = 1,97$  моль/кг, то есть на 1 кг воды приходится 1,97 моль**

**$FeCl_2$**

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

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

$$50 \text{ г р-ну} - x FeCl_2$$

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

$$\text{Итак, в растворе 1: } m_{FeCl_2} = 10 \text{ г};$$

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

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

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

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

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

$$W_{FeCl_2} = \frac{m_{FeCl_2} \cdot 100}{m_{\text{р-ну}}} = \frac{17,8}{206} \cdot 100 = 8,7 \%$$

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

$$X_{\text{FeCl}_2} = \frac{n_{\text{FeCl}_2}}{n_{\text{FeCl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{FeCl}_2} / M_{\text{FeCl}_2}}{(m_{\text{FeCl}_2} / M_{\text{FeCl}_2}) + (m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}})} =$$

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

Рассчитать молярную концентрацию нет возможности, поскольку неизвестна плотность полученного раствора.

## Задание 2

При 100 ° С тетрахлорэтилен имеет давление насыщенного пара 400 мм.рт.ст, а бромбензол - 196 мм.рт.ст. Найти состав раствора, кипящего при 100 ° С под давлением 360 мм.рт.ст, и состав насыщенной пара над раствором. Считать раствор с идеальным.

Дано:

$$P_T^0 = 400 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$P_A^0 = 196 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$t = 100 \text{ °С}$$

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

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

## Решение:

Кипение наступает тогда, когда внешнее давление и давление насыщенного пара равно. Итак, 360 мм.рт.ст - это и внешнее давление и общее давление насыщенного пара над раствором.

$$P_{\text{заг}} = P_T + P_B = P_T^0 \cdot X_T^{p-H} + P_B^0 \cdot X_B^{p-H} = P_T^0 \cdot X_T^{p-H} + P_B^0 \cdot (1 - X_T^{p-H})$$

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

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

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

**Задание 3**

При 25 °С константа распределения йода между водой и амиловым спиртом равно 0,00435. Сколько граммов йода останется в трех литрах водного раствора ( $C = 1,3 \text{ г / л}$ ) после двукратной экстракции амиловым спиртом, если все потрачено 400 мл спирта?

Дано:

$$K = 0,00435 = \frac{C_{J_2}^{H_2O}(\text{рафинат})}{C_{J_2}^{ам.сп.}(\text{экстракт})}; C_{J_2}^{0_{вH_2O}} = 1,3 \text{ г/л}$$

$$n = 2; V = 3 \text{ л}; v = 400/2 = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$$

$$m_{I_2} = ?$$

**Решение:**

Экстрагентом является амиловый спирт. Следовательно, данная константа распределения обратной, и такой, что можно использовать в уравнении для расчета эффективности экстракции:

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

Рассчитываем константу распределения:

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

$$X = \left( \frac{3}{230 \cdot 0,2 + 3} \right)^2 = 0,0037 - \text{доля йода, остался в рафинате.}$$

Масса растворенного йода в начальном растворе:

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

$$m = m_0 \cdot x = 3,9 \cdot 0,0037 = 0,014 \text{ г} - \text{масса йода, оставшаяся в рафинате}$$

**Задание 4**

Закрытая сосуд объемом 5,0 л содержит газ  $H_2S$  при температуре 20 °С и давлении 740 мм.рт. ст. Какой объем воды должен быть добавлен, чтобы парциальное давление  $H_2S$  снизилось до 500 мм.рт.ст.? Коэффициент абсорбции  $H_2S$  ( $a$ ) равна 2,58.

Дано:

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

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

$$T_1 = T_2 = 293 \text{ К}$$

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

$$\alpha = 2,58$$

$$V_{H_2O} - ?$$

### Решение:

Снижение давления происходит за счет растворения части  $H_2S$  в воде. Рассчитаем начальное количество  $H_2S$  и остаточное количество  $H_2S$  после растворения его в воде.

$$PV = nRT$$

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

Пренебрегать изменением объема газа за счет добавления воды, то есть  $V_2 = V_1$ .

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

Рассчитаем количество  $H_2S$ , растворенную в воде:

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

Рассчитаем  $V_0$ — объем  $H_2S$ , приведенный к нормальным условиям ( $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $T = 273,15 \text{ К}$ ), который растворен в воде:

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

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

### Задание 5

Метан плавится при температуре 90,5 К, его теплота плавления равна 70,7 Дж / моль. Определить растворимость метана в жидком азоте при температуре 50 К.

Дано:

$$T_{пл}^0 = 90,5 \text{ К}$$

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

$$T = 50 \text{ К}$$

$$X_{CH_4} - ?$$

**Решение:**

Обычно мы знаем метан как газ, но в данном случае речь идет о твердом метане (температура ниже его температуры плавления). Значит, надо найти растворимость твердого вещества в жидкости, можно выполнить по уравнению Шредера:

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

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

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

*Основная:*

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

*Дополнительная:*

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

13. Фізична і колоїдна хімія / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 495 с.
14. Фізична хімія : навч. посіб. для студ. баз. напрямку "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.
15. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.]. - Київ : ІНК ОС, 2007. - 196 с.
16. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова; за ред. : А. - Київ : Центр учбової літератури, 2008. - 496 с.
17. Физическая химия: Учебник. в 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / под ред. К.С. Краснова. - 3-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2001. - 512 с.
18. Хімія: визначення, поняття, терміни : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / О. В. Білий, В. І. Бойко, Л. М. Біла. - Черкаси : Третяков О. М., 2018. - 507 с.
19. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Київ : Кн. вид-во НАУ, 2007. - 646 с.