

Lina Ragelienė, Donatas Mickevičius

Fizikinė chemija

Praktiniai darbai

Vytauto Didžiojo universitetas
Kaunas, 2011

ISBN 978-9955-12-751-2

© Lina Ragelienė, Donatas Mickevičius
© Vytauto Didžiojo universitetas

TURINYS

ĮVADAS.....	5
1. CHEMINIŲ REAKCIJŲ IR PROCESŲ TERMODINAMIKA	6
1.1. Cheminių reakcijų šiluminiai efektai.....	7
1.2. Termodinaminiai potencialai	20
1.3. Laboratoriniai darbai. Šiluminių efektų nustatymas	33
2. GRĮŽTAMOSIOS IR NEGRĮŽTAMOSIOS CHEMINĖS REAKCIJOS	39
2.1. Cheminė pusiausvyra. Homogeninių reakcijų pusiausvyros konstantos	41
2.1.1. Reakcijos mišinio pusiausvyros sudėties, produkto našumo, pradinių medžiagų sureagavimo laipsnio ir pusiausvyros konstantos skaičiavimai	44
2.2. Heterogeninių reakcijų pusiausvyros konstantos	57
2.3. Temperatūros įtaka cheminei pusiausvyrai	61
2.4. Pusiausvyros konstantos skaičiavimo metodai	63
2.5. Laboratoriniai darbai. Cheminės pusiausvyros tyrimai	73
3. FAZIŲ PUSIAUSVYRA IR TIRPALAI.....	78
3.1. Praskiestieji tirpalai.....	81
3.1.1. Tirpalų garų slėgis.....	81
3.1.2. Tirpalų virimo temperatūros pakilimas	84
3.1.3. Tirpalų stingimo temperatūros depresija.....	85
3.1.4. Tirpalų osmosinis slėgis	87
3.2. Skysčių mišiniai	89
3.3. Laboratoriniai darbai. Koligatyvinių savybių nustatymas	101
4. ELEKTROCHEMIJA	107
4.1. Elektrolitų tirpalai	108
4.1.1. Silpnųjų elektrolitų elektrinis laidumas	108
4.1.2. Stipriųjų elektrolitų elektrinis laidumas.....	111
4.2. Elektrodo potencialas	114
4.3. Elektrocheminės grandinės.....	119
4.4. Laboratoriniai darbai. Elektrocheminės sistemos.....	126
5. CHEMINIŲ REAKCIJŲ KINETIKA	131
5.1. Cheminės reakcijos greitis ir greičio konstanta.....	131
5.2. Cheminės reakcijos elementariosios stadijos.....	132
5.3. Pirmojo, antrojo, trečiojo ir nulinio laipsnio nepusiausvyrosios reakcijos	133
5.4. Cheminės reakcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros	135
5.5. Katalizė	136

5.5.1. Homogeninė katalizė	138
5.5.1.1. Rūgštinė–bazinė katalizė.....	142
5.5.1.2. Fermentinė katalizė.....	143
5.5.1.3. Katalizė kompleksiniais katalizatoriais	146
5.5.2. Heterogeninė katalizė	150
5.6. Laboratoriniai darbai. Cheminės kinetikos ir katalizės tyrimai	160
6. KOLOIDŲ CHEMIJA	166
6.1. Laboratoriniai darbai. Koloidinių tirpalų gavimas, koaguliacija ir draudimas	178
PRIEDAI.....	182
NAUDOTOS LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	21

ĮVADAS

Ši mokymo knyga skirta Vytauto Didžiojo universiteto Gamtos mokslų fakulteto studentams, studijuojantiems fizikinę ir koloidų chemiją.

Fizikinės ir koloidų chemijos kurso tikslas – suteikti studentams fundamentinių žinių, reikalingų tolimesnėms biochemijos, molekulinės ir ląstelės biologijos, fizikinių-cheminių tyrimų bei kitų dalykų studijoms.

Mokomojoje knygoje kiekvieno skyriaus pradžioje yra pateikiamos teorinės žinios, reikalingos kokybiškai sprendžiant uždavinius ar atliekant eksperimentinius darbus. Tikimės, kad šių eksperimentinių tyrimų metu studentai pagilins pagrindinius cheminio eksperimento atlikimo įgūdžius, kurie pravers studijuojant kitus dalykus Gamtos mokslų fakultete.

Autoriai nuoširdžiai dėkoja K. Škėmienei už pagalbą rengiant tekstą.

Autoriai

1. CHEMINIŲ REAKCIJŲ IR PROCESŲ TERMODINAMIKA

Termodinamika – mokslas, tiriantis makroskopinių fizikinių sistemų šiluminius reiškinius:

- procesus, kai energija vietoj vienos formos įgauna kitą, iš vienos sistemos dalies pereina į kitą;
- energetinius efektus, greta kurių vyksta įvairūs fizikiniai ir cheminiai procesai, šių efektų priklausomybę nuo proceso sąlygų;
- procesų kryptį ir savaiminio vyksmo ribas esant tam tikroms sąlygoms.

Termodinamika remiasi dviem dėsniais. *I termodinamikos dėsnis* yra tiesiogiai susijęs su energijos tvermės dėsniu. Vadovaujantis šiuo dėsniu galima apskaičiuoti įvairių procesų, taip pat cheminių reakcijų, šilumos santykius. *II termodinamikos dėsnis* – savaiminių procesų vyksmo galimybės dėsnis. Pagal šį dėsnį galima numatyti, kokiomis išorinėmis sąlygomis įmanomas proceso vyksmas ir kokia bus jo kryptis.

Pagal taikymo sritis termodinamika skirstoma į cheminę, fizikinę ir techninę. *Chemini termodinamika* – fizikinės chemijos skyrius, kuriame nagrinėjamos makroskopinės sistemos ir procesai atsižvelgiant į šilumos, darbo ir energijos kitimus. Cheminės termodinamikos objektas – cheminių, fizikinių-cheminių procesų šiluminiai efektai, cheminė ir fazinė pusiausvyros, tirpalų termodinaminės savybės, elektrodo procesų teorija, paviršinių reiškinių termodinamika. Šiems objektams tirti ir aiškinti pasitelkiami bendrosios termodinamikos dėsniai ir postulatai, terminai ir sąvokos.

Sistema yra kūnas arba sąveikaujančių kūnų grupė, esanti aplinkoje, su kuria vyksta masės ir energijos mainai. *Homogeninės sistemos* intensyvieji parametrai (dydžiai) yra vienodi bet kuriame jos taške. *Heterogeninė sistema* susideda iš daugiau nei vienos fazės. *Fazė* – homogeninių heterogeninės sistemos dalių, pasižyminčių vienoda sudėtimi ir termodinaminėmis savybėmis, visuma. *Intensyvusis dydis* – tai toks dydis, kuris nepriklauso nuo sistemos masės arba medžiagos kiekio (temperatūra T , slėgis p , molinė šiluminė talpa, molinis tūris ir kt.). *Ekstensyvusis dydis* priklauso nuo sistemos masės arba medžiagos kiekio (masė m , vidinė energija U , tūris V , šiluminė talpa C , entropija S). *Homogeninė reakcija* – tai reakcija, vykstanti vienoje fazėje. *Heterogeninės reakcijos* metu reaguojančiosios medžiagos yra skirtingų fazių. *Atvira sistema* yra tokia sistema, kai tarp jos ir jos aplinkos vyksta medžiagų ir energijos mainai, o *uždara sistema* – tokia, kai vyksta tik energijos mainai; *izoliuotoje* sistemoje medžiagų ir energijos mainai nevyksta. Sąvoka

izoliuota sistema yra abstrakti, kadangi nėra tokios medžiagos, kuri visiškai nepraleistų šilumos. Realios sistemos gali tik priartėti prie šios būsenos, bet niekada su ja nesutaps.

1.1. Cheminių reakcijų šiluminiai efektai

Vykstant cheminėms reakcijoms persitvarko sąveikaujančių atomų, jonų ir molekulių elektroniniai debesėliai ir persiskirsto cheminio ryšio jėgos. Todėl šių kitimų metu energija iš sistemos į aplinką gali išsiskirti (kai po sąveikos sustiprėja atomų, jonų ir molekulių ryšiai) arba susigerti iš aplinkos į sistemą (kai šie ryšiai susilpnėja). Pirmuoju atveju procesas, kai sistemos energija kaip šiluma patenka į aplinką, vadinamas egzoterminiu. Endotermio proceso metu sistema procesui reikalingą energiją kaip šilumą gauna iš aplinkos. Visoms cheminėms reakcijoms būdingi ne tik dideli kokybiniai pokyčiai ir tiksliai nustatyti stochiometriniai pradinių medžiagų ir reakcijos produktų santykiai, bet ir tam tikri energetiniai efektai. Glaudi sąsaja tarp vienos rūšies materijos virsmo kita (arba vienos būsenos virsmo kita) ir energetinių efektų, atsirandančių dėl šių kitimų, būdingas visiems gamtos procesams.

Termochemija yra vadinamas cheminės termodinamikos skyrius, kuriame nagrinėjamas Heso dėsnio panaudojimas cheminių reakcijų, fazinių virsmų, kristalizacijos, tirpimo ir kitų procesų šiluminiais efektams apskaičiuoti. Izochorinio proceso metu ($V = \text{const}$) įvertinamas vidinės energijos pokytis, kuris susidaro todėl, kad pastovaus tūrio sistemos energija kinta dėl gaunamos šilumos iš aplinkos ($Q > 0$) arba sistema išskiria šilumą į aplinką ($Q < 0$) dėl joje vykstančių fazinių virsmų:

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

Vykstant izobariniam procesui ($P = \text{const}$), jo šiluma lygi sistemos entalpijos prieaugiui, susidarantiame šio proceso metu:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.2)$$

1.1 pavyzdys. Naftalenas dega (kai temperatūra $T = 298 \text{ K}$) pagal cheminės reakcijos lygtį:



Reikia apskaičiuoti, kokių dydžių naftaleno degimo šiluma Q_P , kai pastovus yra slėgis, skirsis nuo degimo šilumos Q_V , kai pastovus yra tūris.

Sprendimas

Skaičiuodami naudosisime lygtį:

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT; \quad (1.3)$$

čia Δn – reakcijos produktų ir reaguojančiųjų dujinės būsenos medžiagų kiekio pokytis moliais.

$$\Delta n = 10 - 12 = -2 \text{ mol.}$$

Įrašę žinomus dydžius į 1.3 lygtį, gauname:

$$Q_p - Q_v = -2 \cdot 8,315 \cdot 298 = -4955,7 \text{ J.}$$

1.1 ir 1.2 lygtys nurodo, kad dviejuose svarbiuose procesuose – izochoriniame ir izobariniame – šiluma įgauna būsenos funkcijos savybių, t. y. nepriklauso nuo proceso eigos. Šį svarbų teiginį, kuris vadinamas *Heso dėsnium*, remdamasis eksperimentiniais duomenimis suformulavo vokiečių mokslininkas G. Hesas (Hess): *Cheminių reakcijų šiluminis efektas priklauso tik nuo pradinių reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų būsenos bei rūšies, bet nepriklauso nuo reakcijos produktų susidarymo būdo.*

Praktikoje Heso dėsnis dažniausiai naudojamas apskaičiuojant cheminių reakcijų šiluminį efektą. *Cheminės reakcijos šiluminiu efektu* vadiname šilumos kiekį, kuris išsiskiria ar yra sugeriamas vykstant nepusiausvirajai reakcijai, kai sistemos išsiplėtimo darbas yra vienintelė atliekamo darbo rūšis. Šiuo atveju pradinių reaguojančių medžiagų ir produktų temperatūra turi sutapti. Heso dėsnis svarbus tuo, kad pagal jį galima apskaičiuoti šiluminius efektus tų reakcijų, kurias sunku atlikti praktiškai, kurios nevyksta iki galo arba kai nėra jas apibūdinančių eksperimentinių duomenų.

Cheminių reakcijų šiluminiais efektams apskaičiuoti pasitelkiamos termocheminės lygtys. *Termocheminė lygtis* – tai cheminės reakcijos lygtis, kurioje šalia reaguojančių medžiagų formulių nurodyta jų agregatinė būsena (k – kieta, sk – skysta, d – dujinė) ir reakcijos šiluminis efektas. Šiluminiais efektams palyginti ir termocheminiams skaičiavimams atlikti vartojama standartinio šiluminio efekto ir standartinės medžiagos būsenos sąvoka. *Standartiniu šiluminiu efektu* ΔH° yra vadinamas jo dydis, kai standartinis slėgis $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (760 mm Hg st. = 1 atm) ir temperatūra T . Termocheminiai tyrimai atliekami, kai temperatūra $T = 298 \text{ K}$ (25 °C), todėl žinyuose pateikti cheminių reakcijų šiluminiai efektai atitinka šia temperatūrą. Grynos skystos ar kietos medžiagos standartinė būsena yra patvariausia fizikinė būsena šioje

temperatūroje, kai slėgis standartinis. Dujų būseną yra standartinė, kai slėgis standartinis ir sistemai galioja idealiųjų dujų dėsniai.

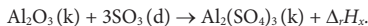
Cheminių reakcijų šiluminius efektus galima apskaičiuoti naudojant cheminių reagentų susidarymo arba degimo šilumos skaitines vertes. *Susidarymo šiluma* yra vadinamas šilumos kiekis, kuris išsiskiria arba yra sugeriamas susidarant vienam moliui i -tojo cheminio junginio iš paprastųjų medžiagų, esančių standartinėmis sąlygomis (P , T) patvarios būsenos. Susidarymo šiluma (susidarymo entalpija) skaičiuojama apibrėžtam medžiagos kiekio vienetui (mol, kg), nurodant medžiagos agregatinę būseną. Paprastųjų medžiagų (N_2 , O_2 , H_2 ir t. t.) susidarymo šiluma prilyginama nuliui esant tai agregatinei medžiagos būsenai ir modifikacijai, kuri patvari standartinėmis sąlygomis. Žinant nedidelio kiekio cheminių junginių standartinės susidarymo šilumos skaitines vertes, galima apskaičiuoti daugelio cheminių reakcijų šiluminius efektus. Tam naudojama taisyklė, kuri formuluojama remiantis Heso dėsniu:

Cheminės reakcijos šiluminis efektas lygus reakcijos produktų susidarymo šilumos verčių sumos ir reaguojančiųjų medžiagų susidarymo šilumos verčių sumos skirtumui:

$$\Delta_r H = \sum \nu \Delta_f H_{\text{prod}} - \sum \nu \Delta_f H_{\text{reag}}; \quad (1.4)$$

čia ν – stochiometriniai koeficientai, indeksas r – reakcijos, indeksas s – susidarymo.

1.2 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 298 \text{ K}$ ir $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bei žinomi reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų susidarymo šiluminiai efektai.



Sprendimas

$\Delta_r H_x$ apskaičiuoti vadovausimės Heso dėsniu. Reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų susidarymo šiluminius efektus sužinome iš lentelės (prieduose 1 lentelė).

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{k})$: $\Delta_f H_1 = -1675,0 \text{ kJ/mol}$,

$\text{SO}_3(\text{d})$: $\Delta_f H_2 = -395,76 \text{ kJ/mol}$,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{k})$: $\Delta_f H_3 = -3434,0 \text{ kJ/mol}$.

Įrašę žinomus dydžius į 1.4 lygtį, gauname:

$$\Delta_r H = -3434,0 - (-1675,0 + 3(-395,76)) = -571,72 \text{ kJ}.$$

Matome, kad cheminės reakcijos metu išsiskiria šiluma, t. y. tai yra egzoterminė reakcija.

Žinodami vienos agregatinės būsenos cheminio junginio susidarymo šiluminį efektą, pagal Heso dėsnį galime apskaičiuoti šio cheminio junginio susidarymo šiluminį efektą, kai junginys yra kitos agregatinės būsenos:

$$\Delta_c H(d) = \Delta_c H(k) + \Delta H_{\text{subl}} = \Delta H(\text{sk}) + \Delta H_{\text{garav}}, \quad (1.5)$$

$$\Delta_c H(\text{sk}) = \Delta_c H(k) + \Delta H_{\text{lyd}}, \quad (1.6)$$

$$\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{lyd}} + \Delta H_{\text{garav}}; \quad (1.7)$$

čia indeksai *garav*, *lyd*, *subl* nurodo tam tikrą procesą: garavimą, lydymąsi, sublimaciją.

Reakcijų su organiniais junginiais šiluminius efektus patogiau apskaičiuoti naudojant degimo šilumos vertes, kurios lengvai nustatomos eksperimentiškai. *Degimo šiluma* yra vadinamas šilumos kiekis, kuris išsiskiria visiškai sudegus (suoksidinus deguonimi) 1 moliui medžiagos iki oksidų, kurių elemento oksidacijos laipsnis yra didžiausias standartinėmis sąlygomis (*P*, *T*). Medžiagos visiškai sudega, kai elementai C, H, S virsta šiais degimo produktais: CO₂ (d), H₂O (sk), SO₂ (d). Prieduose 3 lentelėje yra pateiktos kai kurių organinių junginių degimo šilumos vertės. Apskaičiuojant reakcijų šiluminius efektus vadovaujamosi taisykle, kuri yra Heso dėsnio išdava:

Cheminės reakcijos šiluminis efektas lygus reaguojančiųjų medžiagų degimo šilumos verčių sumos ir reakcijos produktų degimo šilumos verčių sumos skirtumui:

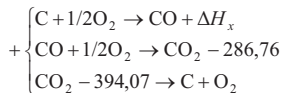
$$\Delta_r H = \sum \nu \Delta_d H_{\text{reag}} - \sum \nu \Delta_d H_{\text{prod}}; \quad (1.8)$$

čia indeksas *d* – degimas.

1.3 pavyzdys. Kai *T* = 298 K ir *P* = 1,0133·10⁵ Pa, anglies (β grafito) oksidacijos iki CO₂ degimo šiluma yra Δ_dH₁ = -394,07 kJ/mol, o CO oksidacijos iki CO₂ degimo šiluma Δ_dH₂ = -286,76 kJ/mol. Reikia apskaičiuoti CO susidarymo šilumą ΔH_x.

Sprendimas

Užrašome cheminės reakcijos, kurios šilumą ΔH_x reikia apskaičiuoti, lygtį. Po ja surašome pradines lygtis taip, kad jas sudedant būtų galima eliminuoti visų medžiagų formules:

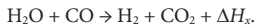


$$-394,07 = \Delta H_x - 286,76$$

Išsprendę sudedant gautą lygtį, gauname:

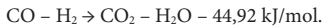
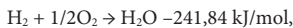
$$\Delta H_x = -394,07 + 286,76 = -107,31 \text{ kJ/mol.}$$

1.4 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 298 \text{ K}$ ir $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bei yra žinoma H_2 degimo šiluma $\Delta_d H_1 = -241,84 \text{ kJ/mol}$, o CO oksidacijos iki CO_2 degimo šiluma $\Delta_d H_2 = -286,76 \text{ kJ/mol}$.



Sprendimas

Remdamiesi uždavinio sąlyga, galime užrašyti:



Įprastai užrašę šios cheminės reakcijos lygtį, gauname:



Todėl $\Delta_r H = -44,92 \text{ kJ/mol}$.

Termocheminiuose ir termodinaminiuose skaičiavimuose vartojama dujinių, skystųjų ir kietųjų medžiagų šiluminės talpos C sąvoka:

$$C = \frac{\partial Q}{dT}. \quad (1.9)$$

Šiluminė talpa – tai šilumos kiekio, reikalingo medžiagos kiekio vieneto (vieno molio) temperatūrai pakelti be galo mažu dydžiu, ir šio temperatūros prieaugio santykis. Izochorinė šiluminė talpa C_V , kai šildoma išlaikant pastovų tūrį:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.10)$$

Izobarinė šiluminė talpa C_P , kai šildoma išlaikant pastovų slėgį:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (1.11)$$

Taigi C_P ir C_V yra entalpijos ir vidinės energijos išvestinės pagal temperatūrą ir sistemos būsenos funkcijos. Izobarinė šiluminė talpa visuomet yra didesnė už izochorinę, nes esant

pastoviam slėgiui šiluma naudojama ne tik molekulių judėjimui intensyvinti, bet ir sistemos plėtimosi darbui atlikti. Įvertinti šį skirtumą idealiųjų dujų atveju yra labai paprasta:

$$C_p - C_v = nR. \quad (1.12)$$

Realiųjų dujų atveju skirtumas ($C_p - C_v$) dažniausiai yra kiek didesnis už universaliosios dujų konstantos R vertę. Skaičiavimuose, kai nereikalaujama didelio tikslumo, į tai neatsižvelgiama ir laikoma, kad $C_p - C_v = R = 8,315 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

Dujų šiluminės talpos priklausomybė nuo temperatūros aprašoma tokiomis empirinėmis lygtimis:

$$\text{reaguojant organinėms medžiagoms} \quad C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots, \quad (1.13)$$

$$\text{reaguojant neorganinėms medžiagoms} \quad C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} + \dots \quad (1.14)$$

Sudarant šias lygtis dviatomųjų dujų atveju, dažnai naudojami du pirmieji nariai, o naudojant triatomes ir sudėtingesnes dujas reikalingas trečiasis, kartais ir ketvirtasis narys (priede 1 ir 2 lentelės). Koeficientai a , b ir $c(c')$ yra empiriniai ir nepriklauso nuo temperatūros.

Kietieji kūnai pasižymi labai būdinga šiluminės talpos priklausomybe nuo temperatūros. Nors jų šiluminio plėtimosi koeficientas, palyginti su dujomis, labai mažas, vis dėlto reikia skirti C_p ir C_v . Žemėjant temperatūrai, jų skirtumas mažėja, o labai žemoje temperatūroje visai išnyksta. Perskaičiuoti kietųjų kūnų C_v į C_p arba atvirkščiai galima pagal tokią lygtį:

$$C_p = C_v + \alpha T^{3/2}; \quad (1.15)$$

čia α – empirinis koeficientas. Jam apskaičiuoti reikia žinoti abi šiluminės talpos vertes kokioje nors temperatūroje.

Kietųjų kūnų kambario temperatūroje skirtumas $C_p - C_v < R$ ir yra $\approx 1 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ dydžio eilės. Ganėtina žemoje temperatūroje kristalų šiluminė talpa labai mažėja, o temperatūrai artėjant prie absoliutaus nulio, šiluminės talpos vertė taip pat artėja prie nulio. Šildomo kietojo kūno C_p didėja neribotai, o C_v artėja prie ribinės vertės: kietųjų cheminių elementų ribinė vertė yra $3R$, o kietųjų kristalinių junginių, kurių molekulės sudarytos iš n atomų – $3nR$. Labai žemoje temperatūroje kietųjų kūnų šiluminė talpa kinta proporcingai T^3 . Kai kurioms medžiagoms intervale tarp 0 ir 1700 °C galioja empirinė lygtis:

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.16)$$

Pagal Heso dėsnį reakcijos šiluminį efektą galima apskaičiuoti esant tokiai temperatūrai (dažniausiai, kai $T = 298 \text{ K}$), kurios atveju yra žinomos visų cheminių reagentų susidarymo arba degimo šilumos skaitinės vertės. Tačiau cheminės reakcijos šiluminis efektas apskritai priklauso nuo temperatūros. Šią priklausomybę aprašo *Kirchhofo (Kirchoff) lygtys*. Cheminėms reakcijoms, vykstančioms išlaikant pastovų slėgį, galioja lygtis:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad (1.17)$$

o reakcijoms, vykstančioms išlaikant pastovų tūrį:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V. \quad (1.18)$$

1.5 pavyzdys. Azoto ir vandenilio mišinys, sudarytas iš 1 mol N_2 ir 3 mol H_2 , šildomas nuo $T_1 = 298 \text{ K}$ iki $T_2 = 500 \text{ K}$. Dujų šiluminės talpos priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama tokiomis lygtimis (priede 1 lentelė):

$$C_{p,\text{N}_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}),$$

$$C_{p,\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Reikia apskaičiuoti sistemos entalpijos ir vidinės energijos pokytį.

Sprendimas

Nurodytomis sąlygomis cheminė reakcija tarp azoto ir vandenilio nevyksta, todėl entalpijos pokytį apskaičiuosime pagal lygtį:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{N}_2} + \Delta H_{\text{H}_2} = \int_{298}^{500} C_{p,\text{N}_2} dT + 3 \int_{298}^{500} C_{p,\text{H}_2} dT.$$

Įrašę žinomus dydžius ir integravę lygtį, gauname:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{298}^{500} (27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T) dT + 3 \int_{298}^{500} (27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^2) dT = \\ &= [27,87(500 - 298) + 4,27 \cdot 10^{-3}(500^2 - 298^2)] + 3[27,28(500 - 298) + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot \\ &(500^2 - 298^2) + 0,502 \cdot 10^{-5} \frac{0,502 \cdot 10^5}{(500^3 - 298^3)}] = 24426,225 \text{ J}. \end{aligned}$$

Vidinės energijos pokytį apskaičiuosime pagal 1.1 lygtį:

$$\Delta U = U_2 - U_1; U_1 = H_1 - p_1 V_1; U_2 = H_2 - p_2 V_2;$$

$$\Delta U = (H_2 - p_2 V_2) - (H_1 - p_1 V_1) = (H_2 - H_1) - p_2 V_2 + p_1 V_1 = \Delta H - p_2 V_2 + p_1 V_1,$$

$$pV = nRT,$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT_2 + nRT_1 = \Delta H - nR(T_2 - T_1). \quad (1.19)$$

Irašę žinomus dydžius į 1.19 lygtį, gauname:

$$\Delta U = 24426,225 + (1 + 3) \cdot 8,315 \cdot (500 - 298) = 17707,705 \text{ J}.$$

Minėta, kad cheminių reakcijų šiluminiai efektai 298 K temperatūroje apskaičiuojami naudojant Heso dėsnį. Cheminės reakcijos $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \leftrightarrow \nu_3 P_3 + \nu_4 P_4$ šiluminiams efektams kitokioje temperatūroje apskaičiuoti pasiūlyta keletas metodų.

I metodas – skaičiavimas naudojant integruotąją Kirchhofo lygtį. Integruodami 1.17 lygtį nuo T_1 ir T_2 , gauname:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.20)$$

Iš 1.20 lygties galima visiškai tiksliai apskaičiuoti cheminės reakcijos šiluminį efektą mus dominančioje temperatūroje, jeigu ją žinome kokioje nors kitoje temperatūroje. Temperatūrų ($T_2 - T_1$) intervale neturi būti fazinių virsmų. Tačiau, norėdami taip skaičiuoti, turime žinoti reakcijos produktų ir pradinių medžiagų šiluminių talpų priklausomybę nuo temperatūros. Jeigu visų šių medžiagų minėta priklausomybė gali būti išreikšta 1.13 ir 1.14 lygtimis, tai analogiška eilute bus išreikštas ir skirtumas ΔC_p , tik koeficientai bus kitokie:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} + \dots \quad (1.21)$$

Šie naujieji koeficientai apskaičiuojami atsižvelgiant į cheminės reakcijos stochiometrinius koeficientus. Pavyzdžiui, pirmasis koeficientas Δa bus lygus:

$$\Delta a = (\nu_3 a_3 + \nu_4 a_4) - (\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2); \quad (1.22)$$

čia ν_1 ir ν_2 – pradinių medžiagų stochiometriniai koeficientai; ν_3 ir ν_4 – reakcijos produktų stochiometriniai koeficientai.

Irašius į 1.20 lygtį ΔC_p vertę (1.21 lygtis) ir integruvę, gauname:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} + \dots) dT, \quad (1.23)$$

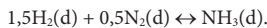
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1.24)$$

Jei integruosime 1.20 lygtį tarp 0 ir T , gausime:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \frac{\Delta c'}{T}. \quad (1.25)$$

Matematiškai dydis ΔH° būtų reakcijos šiluma, kai $T = 0$. Tačiau neteisinga taip traktuoti šį dydį, nes empirinės lygtys šiluminei talpai apskaičiuoti, kuriomis remiantis sudaryta 1.25 lygtis, labai žemos temperatūros atveju nebetinka. Į šio dydžio vertę įeina ne tik šiluminis efektas, kai temperatūros vertė yra absoliutus nulis, bet ir paklaida, kuri gaunama pratęsiant ΔC_p temperatūrinę priklausomybę nuo $T = 298$ K iki $T = 0$ K. Todėl 1.25 lygtis gali būti pavadinta empirine lygtimi, aprašančia reakcijos šilumos priklausomybę nuo temperatūros. Ji naudojama tame pačiame intervale kaip ir lygtis šiluminei talpai apskaičiuoti. Kartais ΔH° vadinamas hipotetiniu šiluminiu efektu, kai $T = 0$ K. ΔH° apskaičiuojamas pagal tą pačią 1.25 lygtį, į ją įstačius žinomą ΔH_T vertę (dažniausiai standartinę, kai $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa ir $T = 298$ K).

1.6 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 1000$ K ir $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa. Skaičiuokite pagal pirmąjį metodą.



Sprendimas

Cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 1000$ K, apskaičiuosime pagal 1.24 lygtį. Pradžioje apskaičiuosime cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 298$ K. Pasitelkdami Heso dėsnį ir duomenis (priede 1 lentelė) ($\Delta H_{298, \text{NH}_3} = -45,9$ kJ/mol), gauname:

$$\Delta_r H_{298} = -45,9 - (1,5 \cdot 0 + 0,5 \cdot 0) = -45,9 \text{ kJ}.$$

Apskaičiuojame Δa , Δb ir $\Delta c'$. Iš lentelės (priede 1 lentelė) sužinome, kad:

$$C_{p, \text{NH}_3} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)},$$

$$C_{p, \text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)},$$

$$C_{p, \text{N}_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3}T \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Apskaičiuojame Δa (1.22 lygtis):

$$\Delta a = 29,8 - 1,5 \cdot 27,87 - 0,5 \cdot 27,87 = -25,94 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)},$$

Analogiškai apskaičiuojame Δb ir $\Delta c'$:

$$\Delta b = 18,46 \cdot 10^{-3} \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}, \Delta c' = -2,423 \cdot 10^5 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Įrašę apskaičiuotus dydžius į 1.24 lygtį, gauname:

$$\Delta H_{1000} = -45900 + (-25,94)(1000 - 298) + \frac{18,46 \cdot 10^{-3}}{2}(1000^2 - 298^2) - (-2,423 \cdot 10^5) \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = -56270,32 \text{ J} = -56,27 \text{ kJ}.$$

II metodas – skaičiavimas pagal vidutinę šiluminę talpą. Šiluminiam efektui apskaičiuoti pagal Kirchhofo lygtį, naudojant šiluminių talpų temperatūrų eilutes, reikia santykinai daug darbo. Skaičiuoti paprasčiau, jei pasitelkiama medžiagų vidutinė šiluminė talpa \bar{C}_P – šilumos kiekis, reikalingas medžiagos kiekio vienetai pašildyti 1 laipsniu temperatūros intervale nuo T_1 iki T_2 . Žinynuose, kuriuose nurodomas temperatūros intervalas, galima rasti \bar{C}_P vertes (priede 4 ir 5 lentelės). Žinant medžiagos šiluminės talpos priklausomybę nuo temperatūros, nesunku apskaičiuoti vidutinės šiluminės talpos priklausomybę nuo temperatūros bet kokiame temperatūros intervale:

$$\bar{C}_P = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT. \quad (1.26)$$

Jeigu šiluminės talpos priklausomybė nuo temperatūros gali būti išreikšta 1.13 lygtimi, gauname:

$$\bar{C}_P = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT, \quad (1.27)$$

o integravę gauname:

$$\bar{C}_P = \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)}{T_2 - T_1}. \quad (1.28)$$

Pertvarkę 1.28 lygtį, gauname:

$$\bar{C}_P = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2 \cdot T_1 + T_1^2). \quad (1.29)$$

Nereikia užmiršti, kad dujų šiluminė talpa taip pat priklauso nuo slėgio. Didinant slėgį, dujų šiluminė talpa ypač sparčiai didėja žemoje temperatūroje.

Reakcijos šiluminiam efektui apskaičiuoti pagal vidutinę šiluminę talpą naudojama lygtis:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta \bar{C}_P (T_2 - T_1); \quad (1.30)$$

$$\text{čia } \Delta \bar{C}_P = \sum v_{prod} \bar{C}_{prod} - \sum v_{reag} \bar{C}_{reag}. \quad (1.31)$$

Kai temperatūra $T_1 = 273 \text{ K}$ (0°C), dažnai sistemos būseną toje temperatūroje laikoma sutartine. Tuomet:

$$\Delta H_T = \Delta H_{273} + \Delta \bar{C}_P (T_2 - 273). \quad (1.32)$$

Kadangi dauguma termocheminių dydžių, nurodytų žinyuose, nustatyti, kai $T = 298 \text{ K}$ (25°C), skaičiuojant ΔH_T sutartine temperatūra galima laikyti ir šią temperatūrą.

1.7 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 1000 \text{ K}$ ir $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Skaičiuokite pagal antrąjį metodą.



Sprendimas

Iš lentelės (priede 4 lentelė) sužinome reaguojančiųjų medžiagų vidutinės šiluminės talpos temperatūrų intervale 298–1000 K:

$$(\bar{C}_P)_{\text{NH}_3} = 45,35 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}), (\bar{C}_P)_{\text{H}_2} = 28,77 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}), (\bar{C}_P)_{\text{N}_2} = 30,63 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}).$$

Vidutinės šiluminės talpos pokytį $(\Delta \bar{C}_P)_{298-1000}$ temperatūrų intervale 298–1000 K apskaičiuosime pagal 1.31 lygtį:

$$(\Delta \bar{C}_P)_{298-1000} = 45,35 - (1,5 \cdot 28,77 + 0,5 \cdot 30,63) = -13,12 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}).$$

Cheminės reakcijos šiluminis efektas $\Delta_r H_{298} = -45,9 \text{ kJ}$ (priede 1 lentelė). Cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 1000 \text{ K}$, apskaičiuosime pagal 1.30 lygtį. Įstatę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta_r H_{1000} = -45900 - 13,12(1000 - 298) = -55110,24 \text{ J/mol} = -55,11 \text{ kJ}.$$

Palyginę gautą rezultatą su $\Delta_r H_{1000}$ verte, apskaičiuota 1.6 pavyzdyje, matome, kad jie skiriasi mažiau negu 1 %.

III metodas – skaičiavimas naudojant cheminių reagentų susidarymo šilumos verčių ir aukštos temperatūros dedamųjų duomenis. Tai šiuolaikinis cheminės reakcijos šiluminio efekto skaičiavimo metodas. Skaičiavimams naudojami cheminių reagentų susidarymo šilumos verčių $\Delta_s H_{298}$ ir aukštos temperatūros dedamųjų $[H_T - H_{298}]$ duomenys, kurie yra nurodyti žinyuose. Dujinių medžiagų $[H_T - H_{298}]$ vertės apskaičiuojamos statistinės termodinamikos metodais. Skystųjų ir kietųjų medžiagų $[H_T - H_{298}]$ vertėms apskaičiuoti naudojami šiluminės talpos eksperimentiniai duomenys ir 1.33 lygtis:

$$[H_T - H_{298}] = \int_{298}^T C_p dT \quad (1.33)$$

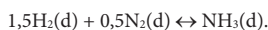
Cheminės reakcijos šiluminiam efektui apskaičiuoti pasitelkiama lygtis:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + [\Delta_r H_T - \Delta_r H_{298}] = \Delta_r H_{298} + \Delta_r [H_T - H_{298}] \quad (1.34)$$

Cheminės reakcijos šiluminis efektas $\Delta_r H_{298}$ apskaičiuojamas pagal susidarymo arba degimo šilumos vertes (1.2 ir 1.4 pavyzdžiai). Antrasis narys 1.34 lygtyje apskaičiuojamas naudojant 1.35 lygtį. $[H_T - H_{298}]$ vertės sužinomos iš priede pateiktos 6 lentelės:

$$\Delta_r [H_T - H_{298}] = \left\{ \nu_3 [H_T - H_{298}]_3 + \nu_4 [H_T - H_{298}]_4 \right\} - \left\{ \nu_1 [H_T - H_{298}]_1 + \nu_2 [H_T - H_{298}]_2 \right\} \quad (1.35)$$

1.8 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$, kai $T = 1000$ K ir $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa. Skaičiuokite pagal trečiąjį metodą.



Sprendimas

1.35 lygtį galima užrašyti taip:

$$\Delta_r [H_{1000} - H_{298}] = [H_{1000} - H_{298}]_{\text{NH}_3} - 1,5[H_{1000} - H_{298}]_{\text{H}_2} - 0,5[H_{1000} - H_{298}]_{\text{N}_2}.$$

$[H_T - H_{298}]$ vertes sužinome iš lentelės (priede 6 lentelė). Įstatę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta_r [H_{1000} - H_{298}] = 32,604 - 1,5 \cdot 20,686 - 0,5 \cdot 21,46 = -9,155 \text{ kJ}.$$

Iš lentelės (priede 1 lentelė) sužinome, kad $\Delta H_{298, \text{NH}_3} = -45,9$ kJ/mol. Įstatę žinomus dydžius į

1.34 lygtį, gauname:

$$\Delta_r H_{1000} = -45,9 - 9,155 = -55,055 \text{ kJ}.$$

Matome, kad amoniako sintezės $\Delta_r H_{1000}$ vertės, apskaičiuotos skirtingais metodais, beveik sutampa.

Klausimai savarankiškam darbui

1. Apibūdinkite entalpiją, kuo ji yra susijusi su vidine energija?
2. Suformuluokite Heso dėsnį.
3. Paašškinkite terminus „susidarymo šiluma“, „degimo šiluma“ ir nurodykite, kaip jas apskaičiuoti.
4. Kaip nustatomas cheminės reakcijos šiluminis efektas, žinant pradinių medžiagų ir reakcijos produktų degimo šilumos vertes?

5. Kaip nustatomas cheminės reakcijos šiluminis efektas, žinant pradinių medžiagų ir reakcijos produktų susidarymo šilumos vertes?
6. Paašškinkite šiluminės talpos terminą ir kokią reikšmę šiluminė talpa turi apskaičiuojant cheminių reakcijų šiluminius efektus?
7. Paašškinkite, kas yra šiluminė talpa, esant pastoviam sistemos slėgiui ir pastoviam sistemos tūriui? Ar šie dydžiai skiriasi dujų ir kietųjų medžiagų atvejais?
8. Suformuluokite Kirchhofo dėsnį.
9. Kaip apskaičiuojamas cheminės reakcijos šiluminis efektas esant įvairioms temperatūroms.

Uždaviniai savarankiškam darbui

1. Cheminės reakcijos $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{k}) + 3\text{CO}(\text{d}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{d})$ šiluminis efektas lygus 26,8 kJ. Apskaičiuokite Fe_2O_3 susidarymo šilumą, jeigu CO_2 ir CO susidarymo šilumos vertės atitinkamai beveik lygios: $-393,52 \text{ kJ/mol}$ ir $-110,54 \text{ kJ/mol}$.
2. Apskaičiuokite cheminės reakcijos $\text{CO}_2(\text{d}) + \text{H}_2(\text{d}) \rightarrow \text{CO}(\text{d}) + \text{H}_2\text{O}(\text{sk})$ šiluminį efektą:
 - a) kai pastovus slėgis ir $T = 298 \text{ K}$;
 - b) kai pastovus tūris ir $T = 298 \text{ K}$.

Reaguojančiųjų medžiagų susidarymo šilumos vertes rasite lentelėse (priede 1 lentelė).

3. Apskaičiuokite anglies disulfido susidarymo šiluminį efektą pagal šias chemines reakcijas:

$$\text{S}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{d}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{d}) + 296,84 \text{ kJ/mol},$$

$$\text{CS}_2(\text{sk}) + 3\text{O}_2(\text{d}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{d}) + 2\text{SO}_2(\text{d}) + 1076,0 \text{ kJ/mol},$$

$$\text{C}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{d}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{d}) + 393,52 \text{ kJ/mol}.$$
4. Apskaičiuokite cheminės reakcijos $\text{PbS}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{d}) \rightarrow \text{Pb}(\text{k}) + \text{SO}_2(\text{d})$ šiluminį efektą:
 - a) naudodami reaguojančiųjų medžiagų susidarymo šilumos vertes, kurias sužinosite iš lentelių (priede 1 lentelė);
 - b) pagal šias chemines reakcijas:

$$\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4,$$

$$\text{PbS} + \text{PbSO}_4 \rightarrow 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2.$$
5. Apskaičiuokite acetono susidarymo iš elementų šiluminį efektą.

$$3\text{C}(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{d}) + 1/2\text{O}_2(\text{d}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{sk}):$$
 - a) kai pastovus slėgis ir $T = 298 \text{ K}$;

b) kai pastovus tūris ir $T = 298 \text{ K}$.

Acetono degimo šiluma šiomis sąlygomis lygi 18040 kJ/mol . C, S ir H_2 degimo šilumos vertes (t. y. CO_2 ir H_2O susidarymo šilumos vertes) sužinosite iš lentelių (priede 1 lentelė).

6. Degant skystam toluenui, kai $T = 298 \text{ K}$, susidaro CO_2 ir H_2O . Apskaičiuokite, kokių dydžių skirtis šios cheminės reakcijos Q_p ir Q_v ($Q_p - Q_v = -4,9557 \cdot 10^6 \text{ J}$).

7. Apskaičiuokite vandenilio degimo reakcijos šiluminį efektą, kai $T = 800 \text{ K}$ ir $P = \text{const}$.

$$(\Delta H_{800} = -246,43 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}).$$

8. Apskaičiuokite šilumos kiekį, kuris reikalingas 3 kmol amoniako temperatūrai pakelti nuo 273 K iki 473 K , kai slėgis pastovus. Uždaviniui spręsti būtinas duomenis rasite lentelėse (priede 1 lentelė).

1.2. Termodinaminiai potencialai

Pirmasis termodinamikos dėsnis apibrėžia tik įvairių energijos rūšių ekvivalentiškumą. Tačiau neapartiamos sąlygos, kuriomis gali vykti energijos pokyčiai, nepaaiškinama proceso kryptis ir ribos, t. y. neišku:

- kokia kryptimi tam tikromis sąlygomis vyks procesas;
- kokioms cheminių reagentų koncentracijoms esant nusistovės cheminė pusiausvyrą;
- kaip temperatūra ir slėgis veiks šią pusiausvirąją būseną.

Vidinės energijos pokytis ΔU neapibrėžia savaiminio proceso krypties. Todėl reikėjo pasirinkti kitą sistemos būsenos funkciją, kurios pokyčiai leistų spręsti apie proceso kryptį. Kaip tokia sistemos charakteristika buvo pasirinkta entropija. *Entropija* S – tai termodinaminės sistemos būsenos funkcija, apibūdinanti izoliuotoje sistemoje vykstančių procesų negrįžtamumą. Ji kinta beveik kiekvieno proceso metu.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.36)$$

Pastaroji lygtis galioja bet kuriai sistemai ir yra antrojo termodinamikos dėsnio matematinė išraiška. Pusiausviriesiems procesams antrasis termodinamikos dėsnis yra entropijos egzistavimo ir tvermės dėsnis, o nepusiausviriesiems procesams – entropijos egzistavimo ir didėjimo dėsnis. Todėl bendruoju atveju galima užrašyti:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.37)$$

arba

$$TdS \geq \delta Q; \quad (1.38)$$

čia lygybės ženklas – esant pusiausviriesiems procesams, nelygybės ženklas – esant nepusiausviriesiems procesams.

Entropija pasižymi tuo, kad, būdama procesų vyksmo galimumo ir kryptingumo kriterijumi, yra ir termodinaminės pusiausvyros būsenos kriterijus izoliuotose arba adiabiatiškai izoliuotose sistemose. Jei procesas įmanomas tiesiogine ir atgaline kryptimi, tai izoliuotoje sistemoje jis vyks ta kryptimi, kai entropijos skaitinė vertė didėja. Procesų izoliuotoje sistemoje metu jos entropija didėja, ir tuo pat metu sistema artėja prie pusiausvriosios būsenos. Sistemai pasiekus šią būseną, visi procesai baigiasi, ir entropija daugiau nedidėja. Taigi, izoliuotos sistemos pusiausviroji būseną – tai būseną, kai entropija didžiausia.

Dauguma realiųjų procesų yra nepusiausvirieji. Šiuos procesus apibūdinantys entropijos pokyčiai su šiluma yra susiję nelygybėmis. Todėl naudojant eksperimentinius duomenis, gautus nepusiausviriesiems procesams, entropijos pokyčio apskaičiuoti negalima. Bet entropijos pokyčiai pusiausvirosiuose ir nepusiausvirosiuose procesuose yra vienodi, nes entropija yra būsenos funkcija. Be to, entropijos pokyčiai yra adityvieji dydžiai. Todėl, norėdami apskaičiuoti entropijos pokytį realiojo nepusiausvirojo arba kito sudėtingesnio proceso atvejais, kuris [pokytis] negali tiesiogiai įvykti termodinaminės pusiausvyros sąlygomis, visą procesą reikia suskaidyti į kelias stadijas, kurių kiekviena gali būti pusiausviroji. Visų tokių pusiausvirųjų proceso stadijų entropijos pokyčių, apskaičiuotų pagal lygtis, aritmetinė suma ir bus visą procesą atitinkantis entropijos pokytis.

Dažnai cheminiai ir fizikiniai-cheminiai procesai vykdomi, kai atmosferinis slėgis $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Šiomis sąlygomis entropija žymima S_T^0 ir vadinama *standartine entropija*. S_{298}^0 vertės pateiktos žinynuose, todėl lengva apskaičiuoti įvairių procesų entropijos pokytį.

1. Entropijos pokytis fazinio virsmo metu (polimorfinis virsmas, lydymasis, garavimas, distiliacija).

Faziniai virsmai vyksta, kai $P = \text{const}$ ir $T = \text{const}$, todėl ΔS galima tiesiogiai apskaičiuoti pagal 1.40 lygtį. Pavyzdžiui, vyksta fazinis virsmas:

$$1 \text{ fazė} \rightleftharpoons 2 \text{ fazė} + \Delta_f H. \quad (1.39)$$

Integruodami 1.36 lygtį, kai $T = \text{const}$, gauname:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_P}{T} = n \frac{\Delta_f H}{T}; \quad (1.40)$$

čia $\Delta_f H$ – sistemos entalpijos pokytis fazinio virsmo metu, T – fazinio virsmo temperatūra, n – medžiagos molių skaičius.

1.9 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti entropijos pokytį lydantis ir garuojant 1 moliui vandens, kai $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Sprendimas

Skačiuojame pasitelkdami 1.40 lygtį ir užrašome ją lydymosi faziniam virsmui apibūdinti, kai kieto agregatinio būvio vanduo (1 fazė) tampa skystas (2 fazė):

$$\Delta S_1^0 = S^0_{\text{H}_2\text{O}_{(sk)}} - S^0_{\text{H}_2\text{O}_{(k)}} = \frac{\Delta_l H}{T_l};$$

čia T_l – ledo lydymosi temperatūra.

$\Delta_l H = 6008 \text{ J/mol}$ vertę randame literatūroje [1]. Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta S_1^0 = \frac{6008}{273} = 22 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Garuojant vandeniui, skystos agregatinės būsenos (1 fazė) vanduo tampa dujinis (2 fazė), o 1.40 lygtį užrašome:

$$\Delta S_2^0 = S^0_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}} - S^0_{\text{H}_2\text{O}_{(sk)}} = \frac{\Delta_v H}{T_v};$$

čia T_v – vandens virimo temperatūra.

$\Delta_v H = 40656 \text{ J/mol}$ vertę randame literatūroje [1]. Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta S_2^0 = \frac{40656}{373} = 109 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Iš gautų rezultatų galime padaryti išvadą, kad fazinio virsmo metu entropijos pokytis yra šuolinis.

2. Entropijos pokytis šildant sistemą.

Norint apskaičiuoti entropijos pokytį šildant sistemą nuo temperatūros T_1 iki T_2 , galima naudoti 1.41 ir 1.42 lygtis. Jei šildyta, kai $P = \text{const}$:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P d(\ln T); \quad (1.41)$$

jei šildyta, kai $V = \text{const}$:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V d(\ln T). \quad (1.42)$$

Prieš skaičiuojant reikia žinoti šiluminės talpos (C_p arba C_v) priklausomybę nuo temperatūros. Jeigu C_p tam tikrame temperatūros intervale galima laikyti pastoviu dydžiu, atlikę integravimą gauname:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.43)$$

Kai medžiaga yra šildoma pastovaus tūrio inde:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.44)$$

1.43 ir 1.44 lygtys entropijos pokyčiams apskaičiuoti tinka, kai medžiagos yra vienas molis. Kadangi entropija yra ekstensyvioji medžiagos savybė, tai turint n medžiagos molekulių šiose lygtyse atsiranda daugiklis n , pavyzdžiui:

$$\Delta S = n \cdot C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.45)$$

3. Entropijos pokytis sistemai plečiantis arba ją suspaudžiant.

Sąveikaujant idealiosioms arba realiosioms dujoms, entropijos pokyčiai apskaičiuojami pagal tokią lygtį:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.46)$$

Jeigu $C_v = \text{const}$:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.47)$$

[vertindami tai, kad idealių dujų $C_v = C_p - R$ ir $\frac{T_1 V_1}{T_2 V_2} = \frac{P_1}{P_2}$, gauname:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.48)$$

Izoterminio proceso atveju, kai $T_2 = T_1 = \text{const}$ ir $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$:

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.49)$$

Izochorinio proceso atveju, kai $V_2 = V_1 = \text{const}$ ir $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.50)$$

Izobariniame procese, kai $P_2 = P_1 = \text{const}$ ir $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.51)$$

1.10 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti entalpijos, vidinės energijos ir entropijos pokytį garuojant 2,7 kg vandens, kai vandens $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa ir $T_1 = 293$ K, o vandens garų $P_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Pa ir $T_2 = 373$ K. Manoma, kad garai yra idealiosios dujos; $C_p(\text{sk}) \approx C_V(\text{sk}) = 75,31$ J/(mol·K). Savitoji garavimo šiluma $\Delta_v H = 40656$ J/mol.

Sprendimas

Sistemos savybių pokytis priklauso ne nuo proceso eigos, o nuo sistemos pradinės ir galutinės būsenos. Todėl pasirenkame procesą, susidedantį iš atskirų pusiausvirųjų stadijų, o bendras savybių pokytis jame bus lygus savybių pokyčių kiekvienoje stadijoje sumai. Sakykime, kad procesą sudaro šios pusiausvriosios stadijos:

- 1) vandens šildymas nuo $T_1 = 293$ K iki $T_2 = 373$ K, kai $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa;
- 2) vandens virsmas garais, kai $P_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa ir $T_2 = 373$ K;
- 3) vandens garų izoterminis išsiplėtimas nuo $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa iki $P_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Pa slėgio, kai temperatūra $T_2 = 373$ K.

Viso proceso entalpijos pokytis bus lygus:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Entalpijos pokytį ΔH_1 šildant vandenį nuo $T_1 = 293$ K iki $T_2 = 373$ K, kai $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa, apskaičiuosime pagal 1.52 lygtį:

$$\Delta H_1 = n \int_{293}^{373} C_V(\text{sk}) dT. \quad (1.52)$$

Integravę 1.52 lygtį, perskaičiavę vandens kiekį iš kilogramų į molius ($\frac{2700\text{g}}{18\text{g/mol}} = 150 \text{ mol}$) ir įrašę

žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta H_1 = 150 \cdot 75,31 \cdot (373 - 293) = 903720 \text{ J}.$$

Entalpijos pokytį ΔH_2 apskaičiuosime pagal 1.53 lygtį:

$$\Delta H_2 = n \cdot \Delta_g H. \quad (1.53)$$

Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta H_2 = 150 \cdot 40656 = 6098400 \text{ J}.$$

Idealiųjų dujų entalpija ir vidinė energija nepriklauso nuo slėgio ar tūrio, kai temperatūra yra pastovi. Todėl:

$$\Delta H_3 = 0.$$

Viso proceso entalpijos pokytis bus lygus:

$$\Delta H = 903720 + 6098400 + 0 = 7002120 \text{ J}.$$

Viso proceso vidinės energijos pokytis bus lygus:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3.$$

Kadangi $C_p(\text{sk}) \approx C_v(\text{sk})$, tai $\Delta H_1 = \Delta U_1 = 903720 \text{ J}$.

ΔU_2 apskaičiuosime pagal 1.54 lygtį:

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - P\Delta V = \Delta H_2 - P(V_g - V_{\text{sk}}). \quad (1.54)$$

Skystos fazės tūrio nelaikysime reikšmingu, todėl 1.54 lygtį galima užrašyti taip:

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - PV_g = \Delta H_2 - nRT_2. \quad (1.55)$$

Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta U_2 = 6098400 - 150 \cdot 8,315 \cdot 373 = 5633175,8 \text{ J}.$$

Atsižvelgdami į tai, kad $\Delta U_3 = 0$, apskaičiuojame viso proceso vidinės energijos pokytį:

$$\Delta U = 903720 + 5633175,8 + 0 = 6536895,8 \text{ J}.$$

Viso proceso entropijos pokytis bus lygus:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Entropijos pokytį ΔS_1 šildant vandenį nuo $T_1 = 293 \text{ K}$ iki $T_2 = 373 \text{ K}$, kai $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, apskaičiuosime pagal 1.45 lygtį:

$$\Delta S_1 = 150 \cdot 75,31 \cdot \ln \frac{373}{293} = 2727,04 \text{ J}/(\text{molK}).$$

ΔS_2 apskaičiuosime pagal 1.40 lygtį:

$$\Delta S_2 = \frac{150 \cdot 40656}{373} = 16349,6 \text{ J}/(\text{molK}).$$

ΔS_3 apskaičiuosime pagal 1.51 lygtį:

$$\Delta S_3 = 150 \cdot 8,315 \cdot \ln \frac{1,0133 \cdot 10^5}{0,50665 \cdot 10^5} = 865 \text{ J}/(\text{molK}).$$

Viso proceso entropijos pokytis bus lygus:

$$\Delta S = 2727,04 + 16349,6 + 865 = 19941,64 \text{ J}/(\text{molK}).$$

4. Entropijos pokytis sumaišant idealiąsias dujas.

Idealiųjų dujų mišinyje mišinio komponentų veiksmi nepriklauso vienas nuo kito. Entropija – adityvusis dydis, todėl jį galima užrašyti:

$$\Delta S = -R \sum \chi_i \ln \chi_i ; \quad (1.56)$$

čia χ_i – komponento i molinė dalis dujų mišinyje.

Kadangi $\chi_i < 1$ ir $\ln \chi_i < 0$, tai pagal 1.56 lygtį $\Delta S > 0$, t. y. maišant dujas, sistemos entropija didėja.

1.11 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti entropijos pokytį sumaišius 1 mol argono ($P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa ir $T_1 = 293$ K) ir 2 mol azoto ($P_2 = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa ir $T_2 = 323$ K). Mišinio slėgis $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa. Sakykime, kad argonas ir azotas – idealiosios dujos, šių dujų šiluminė talpa nurodytos temperatūros intervale – pastovus dydis ir yra lygi $C_{V,N_2} = 29,1$ J/(mol·K), $C_{V,Ar} = 12,561$ J/(mol·K) (priede 1 lentelė).

Sprendimas

Entropijos pokytis šiame procese bus lygus argono ir azoto entropijų pokyčių sumai:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

Argono (ΔS_1) ir azoto (ΔS_2) entropijų pokyčius apskaičiuosime pagal pakeistą 1.48 lygtį:

$$\Delta S_1 = nC_p \ln \frac{T_m}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_{Ar}},$$

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_m}{T_2} + nR \ln \frac{P_2}{P_{N_2}};$$

čia T_m – dujų mišinio temperatūra, p_{Ar} ir p_{N_2} – komponentų daliniai slėgiai sumaišius dujas.

Dujų mišinio temperatūrą T_m apskaičiuosime pagal lygtį:

$$C_{V,Ar} n_1 (T_m - T_1) = C_{V,N_2} n_2 (T_2 - T_m). \quad (1.57)$$

Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$12,561 (T_m - 293) = 29,1 \cdot 2 (323 - T_m),$$

$$T_m = 317,27 \text{ K}.$$

Kiekvienų dujų dalinius slėgius apskaičiuosime pagal Daltono dėsnį:

$$p_{Ar} = P_m \chi_{Ar} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{1+2} = 0,3374 \cdot 10^5 \text{ Pa};$$

čia χ_{Ar} – argono molinė dalis mišinyje.

$$p_{N_2} = P - p_{Ar} = (1,0133 - 0,3374) \cdot 10^5 = 0,6579 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

Įrašę žinomus dydžius į ΔS_1 ir ΔS_2 lygtis ir atsižvelgę į tai, kad $C_p = C_v + R$, gauname:

$$\Delta S_1 = 1 \cdot (12,561 + 8,315) \ln \frac{317,27}{293} + 8,315 \ln \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,3374 \cdot 10^5} = 10,8 \text{ J/K,}$$

$$\Delta S_2 = 2 \cdot (29,1 + 8,315) \ln \frac{317,27}{323} + 2 \cdot 8,315 \ln \frac{1,0133 \cdot 10^5}{0,6579 \cdot 10^5} = 5,844 \text{ J/K.}$$

Bendras entropijos pokytis šiame procese bus lygus:

$$\Delta S = 10,8 + 5,844 = 16,644 \text{ J/K.}$$

Apie proceso kryptį ir pusiausvyrą įvairiose sistemose taip pat galima spręsti iš termodinaminių potencialų (termodinaminių funkcijų) F ir G . Funkcija ($U - TS$) yra izotermiškai naudinga sistemos energija, ji vadinama *Helmholco (Helmholtz) energija*, arba *izochorinių izoterminių potencialu* (sutrumpintai – *izochorinių potencialu*), ir žymima F :

$$F = U - TS \quad (1.58)$$

arba

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

Helmholco energijos pokytis bet kuriame izoterminiame procese lygus:

$$dF = dU - TdS \text{ arba } \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.60)$$

Matome, kad izochorinis potencialas F yra sistemos vidinės energijos U dalis, t. y. izotermiškai naudinga dalis, kuri gali būti suvartojama darbui izoterminiame procese. Likusi sistemos energijos dalis TS yra izotermiškai nenaudinga energija; ji dažniausiai vadinama *surištąja energija*, o izotermiškai naudinga energija – *laisvąja energija*.

Sistemos *pilnoji energija* – entalpija H taip pat susideda iš izotermiškai naudingos ir nenaudingos (surištosios) energijos dalių:

$$H = G + TS. \quad (1.61)$$

Dydis G vadinamas *Gibso (Gibss) energija*, arba *izobarinių izoterminių potencialu* (sutrumpintai – *izobarinių potencialu*). Kiekvienam izoterminiam procesui galioja lygtys:

$$dG = dH - TdS \text{ arba } \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.62)$$

Kadangi $H = U + PV$, be to, įvertinę 1.59 lygtį, gauname:

$$H = F + TS + PV. \quad (1.63)$$

Sulyginę 1.61 ir 1.63 lygčių dešiniąsias puses, gauname:

$$G = F + PV. \quad (1.64)$$

Matome, kad jei procesas vyksta išlaikant pastovų slėgį, sistema gali atlikti plėtimosi darbą PV . Tokio proceso metu izobarinio potencialo pokytis bus lygus:

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V. \quad (1.65)$$

1.12 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos Gibso energijos pokytį standartinėmis sąlygomis.



Sprendimas

Skaičiuosime naudodami šiek tiek pakeistą 1.4 lygtį:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu \Delta_r G_{prod}^\circ - \sum \nu \Delta_r G_{reag}^\circ. \quad (1.66)$$

$\Delta_r G^\circ$ vertes randame literatūroje [1]. Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = [(-389,9) - (-2 \cdot 237,13 + 68,15)] \cdot 10^3 = 16,21 \text{ kJ}.$$

1.13 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos ΔH° , ΔU° , ΔF° , ΔG° , ΔS° standartinėmis sąlygomis.



Sprendimas

Cheminės reakcijos šiluminį efektą ΔH° , kai temperatūra lygi 298 K, apskaičiuosime pagal 1.4 lygtį. Reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų $\Delta_r H^\circ$ vertes randame lentelėje (priede 1 ir 2 lentelės). Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -484,9 - (-2 \cdot 285,84 + 226,75) = -139,97 \text{ kJ}.$$

Vidinės energijos pokytį ΔU° apskaičiuosime pagal 1.19 lygtį. Apskaičiuojant ΔU° įvertinami tik dujinių medžiagų stochiometriniai koeficientai:

$$\Delta_r U_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - p\Delta V = \Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_r nRT,$$

$$\Delta_r n = n_{H_2} - n_{C_2H_2} = 1 - 1 = 0.$$

Kadangi $\Delta_r n = 0$, tai $\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r U_{298}^\circ$.

ΔS° apskaičiuoti naudosime pakeistą 1.4 lygtį:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum \nu \Delta_r S_{prod}^\circ - \sum \nu \Delta_r S_{reag,medz}^\circ. \quad (1.67)$$

ΔS° vertes randame lentelėje (priede 1 lentelė). Įrašę žinomus dydžius, gauname:

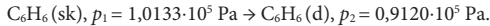
$$\Delta S_{298}^0 = (159,8 + 130,6) - (200,8 + 2 \cdot 69,96) = -50,32 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

ΔG° apskaičiuosime pagal 1.62 lygtį. Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -139,97 \cdot 10^3 - 298(-50,32) = -124,97 \text{ kJ}/\text{mol}.$$

Kadangi $\Delta n = 0$, tai $\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 = -124,97 \text{ kJ}/\text{mol}$.

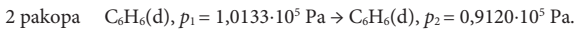
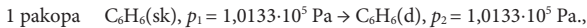
1.14 pavyzdys. Vyksta izoterminis procesas:



Reikia apskaičiuoti 1 kmol benzeno ΔG ir ΔA pokyčius, jei benzino virimo temperatūra $T = 353,3 \text{ K}$.

Sprendimas

Sakykime, kad procesas yra pakopinis:



ΔG dydis nuo proceso vyksmo nepriklauso, todėl $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$. Pirmojoje proceso stadijoje T ir p nekinta, todėl $\Delta G_1 = 0$.

Antrojoje stadijoje nekinta tik T . Kadangi $dG = Vdp - SdT$, tai $dG = Vdp$. Tarkime, kad benzeno dujos – idealiosios dujos; įvertindami, kad $pV = RT$ ir $V = RT/p$, gauname:

$$\Delta G_2 = \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} RT \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (1.68)$$

Įrašę žinomus dydžius į 1.68 lygtį, gauname:

$$\Delta G_2 = 8,315 \cdot 353,3 \ln \frac{0,912 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = -309,86 \text{ J}.$$

Iš čia $\Delta G = \Delta G_2 = -309,86 \text{ J}$.

Atitinkamai $\Delta A = \Delta A_1 + \Delta A_2$ ir $dA = -pdV - SdT$. Pirmojoje proceso stadijoje T ir p nekinta.

Tarkime, kad $V(\text{d}) \gg V(\text{sk})$, tuomet:

$$\Delta A_1 = - \int_{V(\text{sk})}^{V(\text{d})} p dV = -p\Delta V = -p(V(\text{d}) - V(\text{sk})) = -pV(\text{d}) = -RT. \quad (1.69)$$

Įrašę žinomus dydžius į 1.69 lygtį, gauname:

$$\Delta A_1 = -8,315 \cdot 353,3 = -2937,69 \text{ J}/\text{mol}.$$

Atitinkamai:

$$\Delta A_2 = - \int_{V_1}^{V_2} RT d \ln V = -RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

kai $T = \text{const}$, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ ir:

$$\Delta A_2 = -RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.70)$$

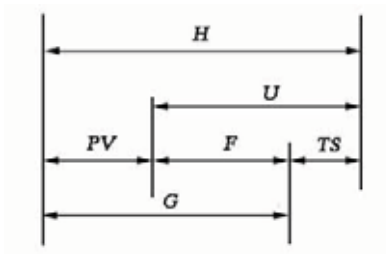
Įrašę žinomus dydžius į 1.70 lygtį, gauname:

$$\Delta A_2 = 8,315 \cdot 353,3 \ln \frac{0,912 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = -309,86 \text{ J/mol.}$$

Apskaičiuojame ΔA :

$$\Delta A = -2937,69 - 309,86 = -3247,55 \text{ J/mol.}$$

Minėtų termodinaminių funkcijų ryšį galima pavaizduoti tokia schema.



1.1 pav. Termodinaminių funkcijų ryšys

Įvertindami 1.65 lygtį, galime užrašyti:

$$-\Delta G = A_{maks} - P\Delta V = A'_{maks}; \quad (1.71)$$

čia A'_{maks} – didžiausias naudingas darbas.

Matome, kad *didžiausias naudingas darbas* yra lygus didžiausiam darbui, atmetus plėtimosi darbą, kurį sistema atlieka priešindamasi išorės slėgiui. Didžiausias naudingas darbas izoterminio pusiausvirojo proceso metu atliekamas mažėjant sistemos izobariniam potencialui.

Yra žinomos lygtys, sujungiančios I ir II termodinamikos dėsnius viena lygtimi. Tai *Gibso* ir *Helmholco* lygtys:

$$\Delta G - \Delta H = T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (1.72)$$

$$\Delta F - \Delta U = T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (1.73)$$

Klausimai savarankiškam darbui

1. Kokie procesai izoliuotose sistemose gali vykti savaime?
2. Kokios sąlygos būtinos vykti pusiausviresiems procesams?
3. Kaip kinta entropija vykstant pusiausviresiems procesams izoliuotoje sistemoje?
4. Kam lygus entropijos pokytis vykstant izoterminiams pusiausviresiems procesams?
5. Paašškinkite proceso laisvosios energijos sąvoką.
6. Apibūdinkite izobarinį izoterminį potencialą, kaip jis yra susijęs su kitais termodinaminiais potencialais?
7. Apibūdinkite izochorinį izoterminį potencialą, kaip jis yra susijęs su kitais termodinaminiais potencialais?
8. Paašškinkite laisvosios ir surištosios energijos sąvokas.
9. Koks termodinaminis potencialas yra savaime vykstančio proceso kriterijus, kai palaikomas pastovus sistemos tūris ir pastovi sistemos temperatūra? Kokia yra šio potencialo vertė, kai jo būseną pusiausviroji?
10. Koks termodinaminis potencialas yra savaiminio proceso kriterijus, kai palaikomas pastovus sistemos slėgis ir pastovi sistemos temperatūra? Kokia yra šio potencialo vertė, kai jo būseną pusiausviroji?
11. Grafiškai pavaizduokite ir paašškinkite pagrindinių termodinaminių potencialų tarpusavio priklausomybę.
12. Kokie procesai gali vykti savaime, kai palaikomas pastovus sistemos tūris ir pastovi sistemos temperatūra?

Uždaviniai savarankiškam darbui

1. Apskaičiuokite entropijos pokytį šildant 16 kg O_2 nuo $T = 273$ K iki $T = 373$ K, kai tūris ir slėgis yra pastovūs. Tarkime, kad deguonis yra idealiosios dujos.
($\Delta S_V = 2,42$ J/(mol·K); $\Delta S_P = 4,07$ J/(mol·K)).
2. Apskaičiuokite entropijos pokytį šildant 80 g Br_2 nuo $T_1 = 280$ K iki $T_2 = 433$ K. Bromo virimo temperatūra lygi 332,4 K, garavimo šiluma yra 29,45 kJ/mol, vidutinė šiluminė talpa, kai medžiaga yra dujinė ir skysta, atitinkamai yra $C_{id} = 36,0$ J/(mol·K) ir $C_{sk} = 75,71$ J/(mol·K).

3. Apskaičiuokite entropijos pokytį šildant 300 g CH_3COOH nuo $T_1 = 293$ K iki $T_2 = 473$ K. Acto rūgšties virimo temperatūra lygi 381,1 K, garavimo šiluma lygi 6,77 J/mol, vidutinė šiluminė talpa, kai medžiaga yra dujinė ir skysta, atitinkamai lygi $C_d = 66,5$ J/(mol·K) ir $C_{sk} = 123,4$ J/(mol·K).
4. Apskaičiuokite entropijos pokytį šildant 700 g CH_3COOH nuo $T_1 = 273$ K iki $T_2 = 390$ K. Acto rūgšties lydymosi temperatūra lygi 289,6 K, lydymosi šiluma lygi 3,1 J/mol, vidutinė šiluminė talpa, kai medžiaga yra skysta ir kietą, atitinkamai lygi $C_{sk} = 123,4$ J/(mol·K) ir $C_k = 2,57$ J/(mol·K).
5. Apskaičiuokite bendrą entropijos pokytį sumaišant 100 cm^3 deguonies su 400 cm^3 azoto, kai $T = 280$ K, $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa ir $V = \text{const}$ ($\Delta S = 8,7 \cdot 10^{-2}$ J/(mol·K)).
6. Dujinio metano šiluminės talpos priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama lygtimi: $C_p = 17,45 \cdot 10^3 + 60,46 \cdot 10^{-3} T$ J/(mol·K). Metano standartinė entropija, kai $T = 298$ K, lygi $167,73 \cdot 10^3$ J/(kmol·K). Apskaičiuokite $1 \cdot 10^{-3}$ m^3 metano entropijos dydį, kai $T = 800$ K ir $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa ($\Delta S = 3,52$ J/(mol·K)).
7. 2 kg α kvarco (SiO_2) yra šildoma nuo 298 K iki 800 K. α kvarco šiluminės talpos priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama lygtimi: $C_p = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} T - 11,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ (J/mol·K). Apskaičiuokite entropijos pokytį ($\Delta S = 1020$ J/(mol·K)).
8. Apskaičiuokite vidinės energijos, entalpijos, Gibso ir Helmholco energijų pokyčius garuojant 20 kg etanolio, kai virimo temperatūra $T = 351,4$ K. Etanolio garavimo šiluma lygi 43,5 kJ/mol. Tarkime, kad etanolio garai yra idealiosios dujos.

1.3. Laboratoriniai darbai. Šiluminių efektų nustatymas

Atliekant daugelį fizikinių-cheminių skaičiavimų būtina žinoti medžiagų, naudojamų tam tikrame procese, šilumines talpas, tirpimo, fazinių virsmų ir cheminių reakcijų šiluminius efektus. Šiuos dydžius galima nustatyti įvairiais eksperimentiniais metodais. Kai eksperimento metu temperatūra yra 20–50 °C, dažniausiai naudojamas kalorimetrinis metodas. Kalorimetriniuose matavimuose proceso šiluminio efekto ΔH dydis ir ženklas nustatomas iš temperatūros pokyčio ΔT kalorimetre.

Tirpimas dažniausiai susideda iš dviejų procesų – fizikinio ir cheminio, nes dalelės sąveikauja su tirpikliu ir tuo pat metu jos tolygiai pasiskirsto visame tūryje. Dujos tirpsta dažniausiai išsiskiriant šilumai, kurios dydis priklauso nuo dujų sąveikos su tirpikliu: stiprėjant šiai sąveikai, išsiskyrusios šilumos kiekis didėja (pavyzdžiui, SO_3 ir P_2O_5 tirpstant vandenyje). Tirpstant skysčiams dažnas teigiamas šiluminis efektas (pavyzdžiui, rūgštims, alkoholiams tirpstant vandenyje), tačiau gali pasireikšti ir neigiamas šiluminis efektas (pavyzdžiui, anglies disulfidui tirpstant alkoholyje ar eteryje, acto rūgščiai – vandenyje). Kietųjų medžiagų tirpimas susideda iš keleto procesų, kurių kiekvienas lydimas šiluminio efekto: tai kristalo gardelės suardymas (ΔH_1), solvatacija (ΔH_2) ir difuzijos procesas. Difuzijos proceso šiluminis efektas yra toks mažas, kad jį galima laikyti reikšmingu. Todėl kietos medžiagos tirpimo šiluma bus lygi:

$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2. \quad (1.74)$$

Tirpstant druskoms, kurių kristalinė gardelė tvirta ir kurios nėra linkusios sudaryti solvatų (hidratų) (pavyzdžiui, NaNO_3 , KCl , KBr), taip pat kristalohidratams (pavyzdžiui, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sugeriamo šiluma. Šiuo atveju energija, reikalinga kristalo gardelei suardyti, yra didesnė už solvatacijos metu išsiskiriančią šilumą, todėl bendra kietosios medžiagos tirpimo šiluma yra teigiama, t. y. procesas endoterminis. Jei solvatacijos metu išsiskirianti šiluma yra didesnė už kristalo gardelei suardyti sunaudotą energiją, tai visas šiluminis efektas bus neigiamas (pavyzdžiui, tirpstant bevandeniam CuSO_4), t. y. tirpimo procesas egzoterminis.

Tirpiklio ir ištirpintos medžiagos kiekybinis santykis yra svarbus norint tiksliai nustatyti tirpimo šilumos vertę. Didėjant tirpiklio kiekiui tirpinio atžvilgiu, tirpimo šiluma artėja prie pastovaus dydžio. Skiriama integralinė ir diferencinė tirpimo šiluma (arba entalpija).

Integraline tirpimo entalpija vadinamas entalpijos pokytis tirpstant 1 moliui medžiagos tam tikrame tūryje gryno tirpiklio. Jei vienas medžiagos molis tirpinamas be galo dideliame gryno

tirpiklio kiekyje, tai šis entalpijos pokytis vadinamas *pirmąja integraline tirpimo entalpija*. Šio proceso metu gaunamas be galo praskiestas tirpalas. Tačiau jei vienas molis medžiagos ištirpinamas tokiam tirpiklio kiekyje, kuris reikalingas sočiam tirpalui gauti, tai šis entalpijos pokytis vadinamas *pilnąja integraline tirpimo entalpija*. Jei vienas molis medžiagos tirpinamas be galo dideliame tam tikros koncentracijos tirpalo kiekyje, tai šis šiluminis efektas vadinamas *diferencine, arba daline, tirpimo entalpija*. Šio proceso metu tirpalo koncentracija nepakinta arba padidėja be galo mažu dydžiu, ir šį pokytį galima laikyti nereikšmingu.

Tikslas

- Nustatyti kietos ir skystos agregatinių būsenų medžiagų tirpimo šiluminį efektą atviroje termodinaminėje sistemoje.
- Apskaičiuoti kalorimetro konstantą ir kietos agregatinės būsenos medžiagų tirpimo entalpiją izoliuotoje sistemoje.

1 darbas. Šiluminiai reiškiniai tirpstant medžiagoms

Prietaisai ir indai 100 ml stiklinės
 25 ml matavimo cilindras
 Svarstyklės
 Termometras

Cheminiai reagentai NaCl
 NaOH
 CH₃COOH
 C₂H₅OH

Darbo eiga

Į keturias chemines stiklines įpilama 25 ml distiliuoto vandens ir išmatuojama jo temperatūra. Į pirmąją stiklinę įdedama 10 g natrio chlorido, į antrąją įpilama 10 ml etilo alkoholio, į trečiąją – 10 ml acto rūgšties, į ketvirtąją atsargiai įdedama natrio hidroksido. Įdėjus druskos ar įpylus skysčio, gerai išmaišoma ir išmatuojama gauto tirpalo temperatūra.

Duomenų tvarkymas

Tirpalų temperatūra keisis skirtingai. Įvertinkite bendrą šiluminį efektą ir paaiškinkite stebimus reiškinius.

2 darbas. Kristalohidrato susidarymo entalpijos nustatymas

Vandenyje tirpstant kietosioms medžiagoms atsiranda teigiamas arba neigiamas šiluminis efektas. Jo ženklas (+ ar -) priklauso nuo kristalo gardelės suardymo ir hidratuotų jonų susidarymo energijų dydžio. Šiluminiais efektams, atsirandantiems įvairių fizikinių-cheminių procesų metu, nustatyti naudojami specialūs prietaisai – kalorimetrai.

Neįmanoma tiesiogiai nustatyti kristalohidrato susidarymo reakcijos entalpijos $\Delta_r H$ kalorimetre, nes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ susidaro labai lėtai.



Kristalohidrato susidarymo entalpija dažniausiai nustatoma pagal bevandenės druskos ir kristalohidrato tirpimo dideliame vandens kiekyje entalpijų skirtumą.

Prietaisai ir indai

Kalorimetras

Magnetinė maišyklė

Analizinės svarstyklės

Džiovinimo spinta

Temperatūros matavimo įrenginys (termopora Pt100 arba Bekmano termometras)

Stovas su laikikliu

Porcelianinė grūstuvė

Chronometras

50, 100 ml pipetės

Cheminiai reagentai

KCl

CuSO_4

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

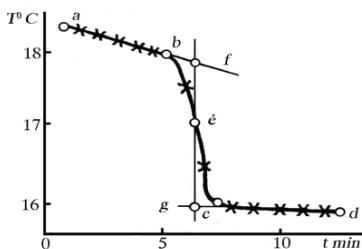
Darbo eiga

1 bandymas. Pradžioje nustatoma kalorimetro konstanta k . Kalorimetro konstanta – tai šilumos kiekis, kurį reikia sunaudoti norint kalorimetro ir visų jame esančių dalių temperatūrą pakelti 1 °C. Konstantai nustatyti kalorimetre tirpinama druska, kurios tirpimo šiluminis efektas žinomas, pavyzdžiui, KCl, kurio molinė tirpimo entalpija $\Delta_r H = 18,828 \text{ kJ/mol}$.

Į kalorimetro stiklinę įpilama tiksliai atmatuoto tūrio vandens (200–400 cm³), ir įtvirtinama termopora arba Bekmano (Beckman) termometras. Paruošiamas ir pasveriamas (su 0,01 g

tikslumu) specialus mėgintuvėlis. Mėgintuvėlio apatinė dalis turi būti lengvai sudaužoma, todėl gaminama iš plonasienio stiklo. Mėgintuvėlis gali būti be dugno, tuomet apatinė mėgintuvėlio dalis užkemšama kamščiu arba polietileno plėvele. Į mėgintuvėlį įberiami 6–7 g smulkiai sutrinto KCl ir sveriami. Mėgintuvėlis su druska įstatomas į kalorimetro stiklinę, į mėgintuvėlį įdedama stiklinė lazdelė, įjungiami magnetinė maišyklė ir laukiama 10 minučių, kol druska pasiekia vandens temperatūrą. Penkias minutes (kas 1 minutę) užrašomi termoporos (termometro) rodmenys. Po to lazdele išstumiamas mėgintuvėlio dugnas. Druskai išsipylus į vandenį, lazdelė ištraukiama, ir registruojami temperatūros pokyčiai. Druskai pradėjus tirpti, temperatūra registruojama kas 0,5 minutės, o jai visiškai ištirpus – vėl kas 1 minutę. Pagal gautus duomenis nubraižomas grafikas. Abscisių ašyje pažymima trukmė minutėmis, ordinačių ašyje – temperatūra °C.

Bandymo pradžioje temperatūra kinta nedaug (1.2 pav. atkarpa *ab*).



1.2 pav. Temperatūros pokytis tirpstant medžiagai ir jo dydžio nustatymas

Sudaužius mėgintuvėlį (arba išstūmus kamštį) ir pradėjus tirpti druskai, temperatūra labai keičiasi (atkarpa *bc*). Visiškai ištirpus druskai, temperatūra kinta nedaug (atkarpa *cd*). Apytikslis temperatūros pokytis nustatomas taip. Išvedamos tiesių *ab* ir *cd* liestinės. Atkarpa *bc* dalijama pusiau ir per jos vidurį (taškas *e*) brėžiamas statmuo abscisių ašiai, kol susikerta su liestinėmis. Vertikali atkarpa *fg* yra temperatūros pokytis ΔT kalorimetre.

2 bandymas. Kristalohidrato $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tirpimo entalpija nustatoma taip pat kaip kalorimetro konstanta, tik vietoje KCl pasveriamas tikslus tiriamosios druskos kiekis. Druskos atsveriami tiek, kad jos 1 molis atitiktų 200 molių vandens.

3 bandymas. Bevandenės druskos CuSO_4 tirpimo entalpija nustatoma taip pat kaip 2 bandyme.

Duomenų tvarkymas

Bandymų duomenys surašomi į 1.1 ir 1.2 lenteles.

1.1 lentelė. Bandymo duomenys

Tiriamoji druska	Trukmė t nuo bandymo pradžios, min												
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	9,0	10,0
	Temperatūra T su 0,001 °C tikslumu												
KCl													
CuSO ₄ ·5H ₂ O													
CuSO ₄													

Pagal gautus duomenis brėžiamos kreivės t – T koordinacių grafike. Iš kreivių nustatomos ΔT vertės, kaip aprašyta 1 bandyme.

1.2 lentelė. Bandymo metu ir skaičiuojant gauti duomenys

	Tiriamoji druska		
	KCl	CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuSO ₄
Mėgintuvėlio su druska masė, g			
Tuščio mėgintuvėlio masė, g			
Druskos masė, g			
Įpildo vandens tūris, cm ³			
ΔT , °C			
Tirpimo entalpija, kJ/mol	18,828		

Kalorimetro konstanta k (kJ/°C) apskaičiuojama pagal 1.75 lygtį:

$$k = \frac{\Delta_r H \cdot n}{\Delta T_1}; \quad (1.75)$$

čia $\Delta_r H$ – druskos (pavyzdžiui, KCl) molinė tirpimo entalpija kJ/mol; n – tirpinamos druskos kiekis mol ($n = \frac{m}{M}$); ΔT_1 – temperatūros pokytis °C kalorimetre, ištirpus druskai; M – tirpinamos druskos molekulinė masė g; m – tirpinamos druskos kiekis g.

Žinant kalorimetro konstantą, pagal 1.76 lygtį apskaičiuojama kristalohidrato tirpimo entalpija $\Delta_r H^I$ ir bevandenės druskos tirpimo entalpija $\Delta_r H^{II}$:

$$\Delta_r H^{II(\text{arba III})} = \frac{k \cdot \Delta T_2 (\text{arba } \Delta T_3) \cdot M}{m}. \quad (1.76)$$

Kristalohidrato hidratacijos šiluma apskaičiuojama pagal 1.77 lygtį:

$$\Delta_r H = \Delta_r H^{II} - \Delta_r H^I. \quad (1.77)$$

Klausimai savarankiškam darbui

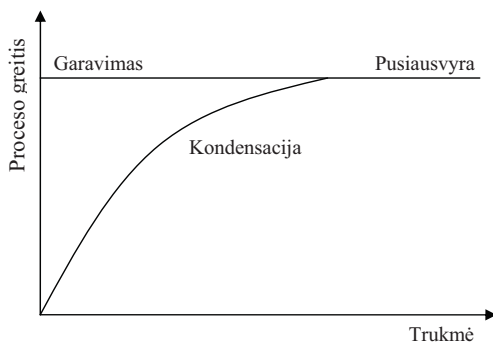
1. Paaiškinkite, kodėl nustatoma kalorimetro konstanta. Koks yra šios konstantos matavimo vienetas?
2. Paaiškinkite, kodėl tirpstant druskoms šiluma išskiriama arba sugeriama .
3. Apibūdinkite integralinę tirpimo entalpiją.
4. Apibūdinkite diferencinę tirpimo entalpiją.

2. GRĮŽTAMOSIOS IR NEGRĮŽTAMOSIOS CHEMINĖS REAKCIJOS

Grįžtamoji cheminė reakcija – tai reakcija, kuri vienu metu vyksta tiesiogine ir atgaline kryptimi. *Negrįžtamoji cheminė reakcija* vyksta tik viena kryptimi.

Termodinaminės sistemos būseną, kuri pastoviomis išorinėmis sąlygomis nusakoma nepriklausomais nuo laiko parametrais ir srautų sistemoje nebuvimu, yra vadinama *pusiausvyra būseną*.

Pusiausvyra yra dinaminė, ji nusistovi ne dėl to, kad nustoja vykti procesas, bet dėl to, kad procesas vienu metu ir vienodu greičiu vyksta tiesiogine ir atgaline kryptimis (2.1 pav.). Tad, kai priešingų krypčių procesų greičiai susivienodina, sistema išlieka nepakitusi tam tikrą laiką tarpą. Pavyzdžiui, garuojant skysčiui, kai išorės sąlygos yra pastovios, molekulių skaičius, atsiskiriantis nuo skysčio paviršiaus per laiko vienetą, yra pastovus. Atvirkštinio garavimui kondensacijos proceso metu molekulių, kurios pereina iš garų į skysčio fazę, skaičius priklauso nuo garų koncentracijos, kuri medžiagai garuojant didėja. Didėjant garų koncentracijai atgalinio proceso greitis, kuris priklauso nuo besikondensuojančių molekulių skaičiaus, artės prie tiesioginio proceso greičio, kurį lemia garuojančių molekulių kiekis.

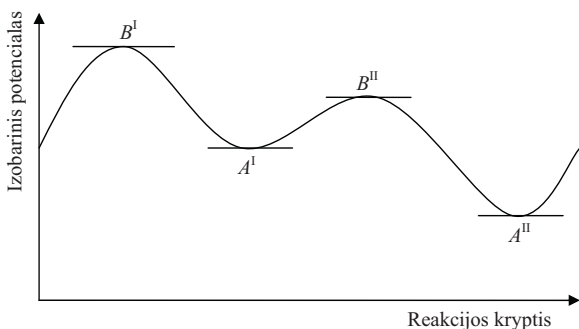


2.1 pav. Kinetinė pusiausvyros charakteristika

Pusiausvyra nusistovi, kai tiesioginio ir atgalinio proceso greičiai tampa vienodi. Toks dinaminis pusiausvyros pobūdis taip pat būdingas cheminėms reakcijoms. Sistemai įgavus pusiausvyrą, reaguojančiosios medžiagos ir produktai toliau chemiškai sąveikauja: jų molekulės

juda, susiduria, reaguoja toliau. Nepastebime mišinio sudėties kitimo, nes abiejų priešingomis kryptimis vykstančių cheminių reakcijų greičiai esant pusiausvyrai yra tokie patys. Minėta, kad pusiausvyra yra dinaminė, todėl ji gali būti lengvai perstumiami tiesioginės arba atgalinės reakcijos kryptimi. Tai *kinetinė pusiausvyros charakteristika*.

Termodinaminio požiūriu bendra pusiausvyros sąlyga nusakoma lygtimi $dG = 0$. Pavyzdžiui, vykstant cheminėms reakcijoms gali būti įgyjamos B^I , A^I , B^{II} ir A^{II} pusiausvyrosios būsenos (2.2 pav.).



2.2 pav. Termodinaminė pusiausvyros charakteristika

Fizikiniu aspektu mažiausios ir didžiausios vertės atitiks skirtingas pusiausvirąsias būsenas. Mažiausią vertę žymintys taškai A^I ir A^{II} nurodo pastoviąsias pusiausvirąsias būsenas, nes bet koks pusiausvyros poslinkis liudija apie izobarinio potencialo didėjimą, t. y. sistemos būsenos pasikeis, jeigu darbas bus atliktas iš išorės. Nebeveikiama iš išorės, sistema stengsis grįžti į pradinę būseną. Dėl to sumažės izobarinis potencialas, – tai būdinga savaiminiams procesams. Pavyzdžiui, į sotų druskos tirpalą, kurio dugne yra kristalų ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) įpylus nedidelį kiekį praskiesto tirpalo, bendra tirpalo koncentracija sumažės. Druskos kristalai pradės savaime tirpti. Šis procesas vyks tol, kol tirpalo koncentracija suvienodės visame praskiesto tirpalo tūryje.

Didžiausias vertes žymintys taškai B^I ir B^{II} nurodo nepastoviąsias pusiausvirąsias būsenas, nes bet koks nukrypimas nuo jų gali sukelti savaiminį vyksmą, drauge mažėjant izobariniam potencialui, t. y. vykstant negrįžtamam procesui. Pusiausvirosi sistemos būseną, atitinkanti A^{II} , bus

termodinamiškai pastoviausia, nes jai būdinga mažiausia izobarinio potencialo G vertė. Tai yra *termodinaminė pusiausvyros charakteristika*.

Tačiau nereikia galvoti, kad jei galimi keli reaguojančios medžiagos kitimai susidarant skirtingo pastovumo produktams, visuomet vyraus pastoviausią būseną sąlygojanti proceso kryptis. Apskritai proceso kryptis yra nustatoma pagal lygiagrečių procesų greičių santykį, kuris priklauso ne tiek nuo proceso termodinaminį parametrų, kiek nuo kinetinių parametrų.

2.1. Cheminė pusiausvyra. Homogeninių reakcijų pusiausvyros konstantos

Be anksčiau aptartų cheminę pusiausvyrą apibūdinančių bendrųjų sąlygų, homogeninėms grįžtamosioms reakcijoms būdinga tai, kad visi reakcijos mišinio komponentai yra tos pačios agregatinės būsenos. Konkretias kiekvienos reakcijos vyksmo sąlygas apibūdina pusiausvyros konstanta, kuri yra veikiančiųjų masių dėsnio išdava.

Remdamiesi kinetiniais samprotavimais, *veikiančiųjų masių dėsnį* pirmieji suformulavo C. M. Gulbergas ir P. Vagė (Waage): *cheminės reakcijos greitis tiesiogiai proporcingas reaguojančiųjų medžiagų koncentracijoms*. Pavyzdžiui, vyksta pusiausviroji homogeninė reakcija:



Pagal veikiančiųjų masių dėsnį tiesioginės reakcijos greitis aprašomas lygtimi:

$$v_1 = k_1 c_{A_1} c_{A_2}; \quad (2.2)$$

čia c_{A_1} ir c_{A_2} – reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos (toliau žymėsime c_1 , c_2); k_1 – proporcingumo koeficientas (vadinamas *reakcijos greičio konstanta*), kuris priklauso nuo temperatūros.

Reakcijos metu medžiagų A_1 ir A_2 koncentracijos mažėja, todėl nuolat mažėja ir reakcijos greitis v_1 . Reakcijos mišinyje greta pradinių medžiagų atsiranda reakcijos produktai A_3 ir A_4 , kurie, reaguodami tarpusavyje, gali vėl sudaryti medžiagas A_1 ir A_2 . Šios atgalinės reakcijos greitis pagal veikiančiųjų masių dėsnį bus proporcingas susidariusių produktų A_3 ir A_4 koncentracijai:

$$v_2 = k_2 c_3 c_4; \quad (2.3)$$

čia c_3 ir c_4 – medžiagų A_3 ir A_4 koncentracijos; k_2 – atgalinės reakcijos, vykstančios iš dešinės į kairę, greičio konstanta.

Cheminė reakcija taps pusiausvira, kai abiejų priešingomis kryptimis vykstančių reakcijų greičiai suvienodės:

$$v_1 = v_2 \text{ ir } k_1 c_1 c_2 = k_2 c_3 c_4, \quad (2.4)$$

todėl:

$$\frac{c_3 \cdot c_4}{c_2 \cdot c_1} = \frac{k_1}{k_2} = K_c. \quad (2.5)$$

Konstanta K_c vadinama *pusiausvyros konstanta* ir yra lygi abiejų priešingomis kryptimis vykstančių reakcijų greičio konstantų santykiui. Indeksas c nurodo, kad pusiausvyros konstantos lygtyje reakcijos mišinio komponentų kiekiai išreiškiami koncentracijomis. Pusiausvyros konstantos apskaičiavimo lygtyje (2.5) naudojamos tik pusiausvyrosios reakcijos produktų ir reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos.

Pusiausvyros konstantą nurodo reakcijos produktų koncentracijų ir pradinių medžiagų koncentracijų sandaugų santykis nusistovėjus pusiausvyrai. Dažnai reaguoja daugiau nei viena tos pačios medžiagos molekulė, todėl pusiausvyrosios reakcijos:



pusiausvyros konstantos lygtis užrašoma taip:

$$K_c = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}}. \quad (2.7)$$

Dalinis dujų slėgis yra tiesiogiai proporcingas dujų koncentracijai. Todėl šios homogeninės reakcijos, kai visi reakcijos mišinio komponentai yra dujiniai, pusiausvyros konstantos lygtį galima užrašyti:

$$K_p = \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}}; \quad (2.8)$$

čia K_p – pusiausvyros konstanta; p_3, p_4, p_1, p_2 – reakcijos produktų ir reaguojančiųjų medžiagų daliniai slėgiai esant pusiausvyrai.

Cheminės reakcijos (2.6) K_p priklauso tik nuo temperatūros ir nepriklauso nuo slėgio. Jei dujos nebeatitiks idealiųjų dujų dėsnių reikalavimų, K_p priklausys nuo slėgio absoliutaus dydžio.

Panašiu būdu galima apskaičiuoti pusiausvyros konstantas, būdingas ir kitoms homogeninėms reakcijoms. Pavyzdžiui, reaguojant realioms dujoms, vietoje dalinių slėgių naudojamas lakumas f :

$$K_f = \frac{f_3^{v_3} \cdot f_4^{v_4}}{f_1^{v_1} \cdot f_2^{v_2}}. \quad (2.9)$$

Apskaičiuojant pusiausvyros konstantą, kai reaguoja realūs tirpalai, vietoje pusiausvirųjų koncentracijų verčių naudojamos pusiausvyrosios aktyvumo a_i vertės:

$$K_a = \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (2.10)$$

Pusiausvyros konstantos skaičiavimuose gali būti naudojamos reakcijos mišinį sudarančių komponentų molinės dalys:

$$K_\chi = \frac{\chi_3^{v_3} \cdot \chi_4^{v_4}}{\chi_1^{v_1} \cdot \chi_2^{v_2}}; \quad (2.11)$$

čia $\chi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}$ – atskiro reakcijos mišinio komponento molinė dalis.

2.7–2.11 lygtys, jungiančios dydžius $c_i, p_i, f_i, a_i, \chi_i$ pusiausvyros konstantų $K_c, K_p, K_f, K_a, K_\chi$ lygtyse, yra vadinamos veikiančiųjų masių dėsniumi, t. y. jos yra veikiančiųjų masių dėsnio matematinė išraiška.

Kadangi $p = \frac{n}{V} RT$, o santykiu $\frac{n}{V}$ įvertinama molinė koncentracija, pusiausvyros konstantas K_c ir K_p galima susieti lygybe:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}; \quad (2.12)$$

čia $\Delta v = (v_3 + v_4) - (v_1 + v_2)$ – reakcijos produktų ir reaguojančiųjų medžiagų molekulių skaičiaus skirtumas.

Kai $\Delta v = 0$, pusiausvyros konstantų K_c ir K_p skaitinės vertės yra lygios.

Panašiu būdu galima apskaičiuoti ryšį tarp pusiausvyros konstantų, išreikštų kitais fizikiniais dydžiais:

$$K_c = K_\chi \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{\Delta v}, \quad (2.13)$$

$$K_p = K_\chi \cdot P^{\Delta v}; \quad (2.14)$$

čia P – bendras dujų mišinio slėgis.

Iš 2.12–2.14 lygčių matyti, kad pusiausvyros konstantų K_c, K_p ir K_χ vertės skiriasi. Jei $\Delta v = 0$, visų šių konstantų vertės esti lygios.

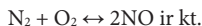
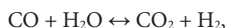
Skaičiuojant cheminės reakcijos pusiausvyros konstantas, reakcijos lygtyje v turi būti mažiausi sveiki skaičiai. Reikėtų vengti trupmeninių koeficientų.

2.1.1. Reakcijos mišinio pusiausvyros sudėties, produkto našumo, pradinųjų medžiagų sureagavimo laipsnio ir pusiausvyros konstantos skaičiavimai

Norint apskaičiuoti sistemos sudėtį esant pusiausvyrai, taip pat reakcijos produkto našumą, reikia žinoti pusiausvyros konstantos vertę ir pradinio reakcijos mišinio sudėtį. Priklausomai nuo reakcijos tipo ir nuo sumaišytų reaguojančiųjų medžiagų santykio, gaunamos įvairaus sudėtingumo lygtys, pagal kurias apskaičiuojama mišinio sudėtis esant pusiausvyrai. Panagrinėkime kai kuriuos atvejus.

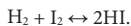
1. *Cheminės reakcijos, kurių metu molekulių skaičius prieš ir po reakcijos yra tas pats* ($\Delta v = 0$).

Šiuo atveju pusiausvirajai sudėčiai apskaičiuoti gaunamos paprasčiausios lygtys. Tokio tipo yra daugelis cheminių reakcijų, pavyzdžiui:



Šių reakcijų $K_c = K_p = K_x$. Tai rodo, kad į veikiančiųjų masių dėsnio lygtis vietoje dalinių slėgių p_i , koncentracijų c_i galima įrašyti jiems proporcingus dydžius, pavyzdžiui, medžiagos kiekį moliais, medžiagos tūrį ir kt.

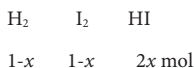
2.1 pavyzdys. Vyksta vandenilio jodido sintezės reakcija:



Reikia apskaičiuoti reakcijos mišinio komponentų sudėtį ir produkto našumą esant pusiausvyrai, kai $T = 718 \text{ K}$; $K_p = 45,7$.

Sprendimas

Tarkime, kad reakcijos pradžioje mišinį sudaro 1 mol H_2 ir 1 mol I_2 , t. y. H_2 ir I_2 sumaišomi ekvivalentiniu santykiu. Kol sistema įgis pusiausvirąją būseną, sureaguos x mol H_2 ir x mol I_2 . Susidariusio vandenilio jodido kiekis esant pusiausvyrai bus $2x$ molų. Tuomet reakcijos mišinį esant pusiausvyrai sudarys:



Bendras medžiagų kiekis sistemoje yra $(1+1) = 2$ mol, ir vykstant cheminei reakcijai jis nekinta:

$$(1-x) + (1-x) + 2x = 2 \text{ mol.}$$

Pusiausvyros konstanta bus lygi:

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2},$$

$$\sqrt{K_p} = \frac{2x}{1-x}.$$

Tai pirmojo laipsnio lygtis. Įrašę į šią lygtį žinomą K_p vertę, gauname:

$$\sqrt{45,7} = \frac{2x}{1-x},$$

o atlikę aritmetinius veiksmus, apskaičiuojame x vertę:

$$x = 0,772 \text{ mol.}$$

Apskaičiuojame mišinio sudėtį molinėmis dalimis esant pusiausvyrai, kai $x = 0,772 \text{ mol}$ (dalijame iš 2, nes bendras medžiagos kiekis sistemoje yra 2 mol):

H_2	I_2	HI
$\frac{1-x}{2} \cdot 100 = 11,4\%$	$\frac{1-x}{2} \cdot 100 = 11,4\%$	$\frac{2x}{2} \cdot 100 = 77,2\%$

Taigi vandenilio jodido kiekis, išreikštas procentais (arba HI našumas), yra 77,2%.

2. Cheminės reakcijos, kurių metu pradinis molekulių skaičius yra skirtingas ($\Delta\nu \neq 0$).

Šiuo atveju lygtys pusiausvirajai sudėčiai apskaičiuoti yra sudėtingesnės. Gaunamas mažesnis produkto našumas. Nesunkiai įrodoma, kad didžiausias reakcijos produkto našumas būna tada, kai sumaišomi ekvivalentiniai pradinių medžiagų kiekiai.

2.2 pavyzdys. Turime 2.1 pavyzdyje užrašytą cheminę reakciją ($T = 718 \text{ K}$; $K_p = 45,7$). Reikia apskaičiuoti reakcijos mišinio komponentų sudėtį ir produkto našumą esant pusiausvyrai, kai pradinis mišinys susideda iš skirtingų reaguojančiųjų medžiagų kiekių ($n \neq m$): $n = 3 \text{ mol}$, $m = 2 \text{ mol}$.

Sprendimas

Reakcijos mišinį sudaro:

H_2	I_2	HI
n	m	0
mol.		

Kai sistema yra pusiausvyros būsenos, jos sudėtis bus tokia:

H_2	I_2	HI
--------------	--------------	-------------

$n-x$ $m-x$ $2x$ mol.

Bendras medžiagų kiekis sistemoje bus $(m + n)$. Įrašę šiuos dydžius į pusiausvyros konstantos lygtį, gauname:

$$K_p = \frac{(2x)^2}{(n-x)(m-x)}.$$

Ši lygtis yra antrojo laipsnio. Tačiau kai $\Delta v = 0$, sistemos sudėtis esant pusiausvirajai būsenai nepriklauso nuo slėgio. Įrašę į šią lygtį n , m ir K_p vertes ir išsprendę antrojo laipsnio lygtį, gauname:

$$K_p = \frac{4x^2}{(3-x)(2-x)} = 45,7;$$

čia $x_1 = 1,78$ mol, $x_2 = 3,7$ mol.

Fizikinę reikšmę turi tik x_1 vertė. Ji turi būti mažesnė už 2 ($x < 2$), nes $m = 2$.

Apskaičiuojame mišinio molinę sudėtį procentais esant pusiausvirai, kai $x_1 = 1,78$ mol (dalijame iš 5, nes $n + m = 5$ mol):

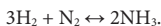
$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2 & \text{I}_2 & \text{HI} \\ \frac{(3-x) \cdot 100}{5} = 24,4\% & \frac{(2-x) \cdot 100}{5} = 4,4\% & \frac{2x \cdot 100}{5} = 71,2\% \end{array}.$$

Matome, kad HI procentinis kiekis (71,2 %) pusiausvirajame mišinyje šiuo atveju yra mažesnis negu pirmuoju atveju (77,2 %), kai buvo sumaišyti ekvivalentiniai pradinių medžiagų (H_2 ir I_2) kiekiai.

3. *Cheminės reakcijos, kurioms vykstant kinta molekulių skaičius ($\Delta v = \pm 2$).*

Šiuo atveju didinant sistemos slėgį produkto našumas didėja. Tai galioja visoms reakcijoms, kurių metu dujinių medžiagų molekulių kiekis sumažėja $\Delta v < 0$. Jei reakcija vyksta didėjant molekulių skaičiui $\Delta v > 0$, tai didėjant slėgiui, reakcijos produkto našumas mažės. Šie teiginiai sutampa su *Le Šateljė (Le Chatelier) principo* reikalavimu: *išorinio veiksnio veikiama sistema kinta taip, kad šio veiksnio poveikis sistemai sumažėtų.*

2.3 pavyzdys. Vyksta amoniako sintezės reakcija:



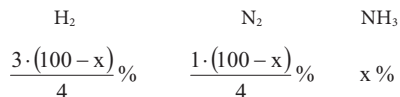
Reikia apskaičiuoti produkto našumą, kai $T = 720$ K, $P_1 = 1$ atm ($1,0133 \cdot 10^5$ Pa) ir $P_2 = 100$ atm, $K_p = 42,1 \cdot 10^{-6}$.

Sprendimas

Apskaičiuojame dujinių medžiagų molių pokytį:

$$\Delta v = 2 - (1 + 3) = -2.$$

Tarkime, kad pradinių medžiagų paimama ekvivalentiniai kiekiai ir kad amoniako kiekis pusiausvirajame mišinyje procentais – x . Reakcijos mišinio sudėtis esant pusiausvyrai bus:



Dalinis slėgis, kai sistemos būseną yra pusiausviroji, apskaičiuojamas pagal lygtis:

$$p_{H_2} = \frac{3 \cdot (100 - x)}{4} \cdot \frac{P}{100},$$

$$p_{N_2} = \frac{1 \cdot (100 - x)}{4} \cdot \frac{P}{100},$$

$$p_{NH_3} = x \cdot \frac{P}{100};$$

čia P – bendras sistemos slėgis; lygčių dešiniąsias puses dalijame iš 100, kad reakcijos mišinio komponentų dalys būtų išreikštos vieneto dalimis, o ne procentais.

Įrašę dalinių slėgių vertes į pusiausvyros konstantos lygtį, gauname:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} = \frac{256 \cdot 100^2 \cdot x^2}{27 \cdot (100 - x)^4 P^2},$$

$$\frac{x^2}{(100 - x)^4} = \frac{K_p \cdot 27}{256 \cdot 100^2} \cdot P^2.$$

Ištraukę kvadratinę šaknį, gauname:

$$\frac{x}{(100 - x)^2} = 32,5 \cdot 10^{-4} P \sqrt{K_p}.$$

Tai antrojo laipsnio lygtis x atžvilgiu. Iš jos matyti, kad reakcijos produkto našumas priklauso nuo bendro sistemos slėgio, o K_p (jei sistema atitinka idealiųjų dujų dėsnį) nuo slėgio nepriklauso.

Apskaičiuojame NH_3 kiekį procentais mišinyje esant pusiausvyrai. Įrašę K_p ir P vertes į lygtį, gauname:

$$\frac{x}{(100 - x)^2} = 32,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0133 \cdot 10^5 \sqrt{42,1 \cdot 10^{-6}},$$

$$x = 0,21 \%$$

Matome, kad amoniako našumas yra mažas.

Apskaičiuojame NH_3 kiekį procentais, kai $T = 720$ K ir $P_2 = 100$ atm. Apskaičiavę gauname dvi vertes:

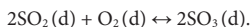
$$x_1 = 15,2 \% \text{ ir } x_2 = 659 \%$$

x_2 vertė fizikinės reikšmės neturi. Taigi, padidinus slėgį nuo 1 iki 100 atm, NH_3 procentinis kiekis sistemoje padidėjo ~72 kartus. Matome, kad slėgis yra vienas svarbiausių veiksnių, skatinančių amoniako sintezę.

4. Cheminės reakcijos, kurioms vykstant molekulių pokytis $\Delta v = \pm 1$.

Šiuo atveju cheminei pusiausvyrai turės įtakos ir bendras sistemos slėgis. Jei sistemoje yra inertinių dujų, cheminė pusiausvyra pereina į pradinių medžiagų pusę, t. y. vyrauja atgalinė reakcija. Ši išvada galioja bet kuriam tipui reakcijų, kurių metu dujinių medžiagų molekulių skaičius mažėja $\Delta v < 0$, kai $P = \text{const}$. Homogeninių reakcijų metu (kai visos medžiagos yra dujinio būvio), kai molekulių skaičius padidėja $\Delta v > 0$, inertinių dujų priedai perstumia pusiausvyrą į reakcijos produktų pusę, t. y. tiesioginės reakcijos kryptimi.

2.4 pavyzdys. Vyksta SO_2 oksidacijos iki SO_3 reakcija:



Reikia apskaičiuoti produkto našumą, kai $T = 1000 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, o pradiniai SO_2 ir O_2 kiekiai mišinyje atitinkamai lygūs 7 % ir 11 %; $K_p = 3,46$. Produkto našumą apskaičiuokite, kai sistemoje nėra inertinių dujų ir kai jų yra.

Sprendimas

Apskaičiuojame dujinių medžiagų molių pokytį:

$$\Delta v = 2 - (2 + 1) = -1.$$

Tarkime, kad iš pradžių reakcijos mišinyje SO_2 ir O_2 kiekiai yra ekvivalentiniai. Pažymėję SO_3 kiekį procentais mišinyje x esant pusiausvyrai, bendrą sistemos slėgį P , gauname:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{2 \cdot (100 - x)}{3} \cdot \frac{P}{100},$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{1 \cdot (100 - x)}{3} \cdot \frac{P}{100},$$

$$p_{\text{SO}_3} = x \cdot \frac{P}{100}.$$

Įrašę šias p_{SO_2} , p_{O_2} , p_{SO_3} vertes į pusiausvyros konstantos lygtį ir atlikę aritmetinius veiksmus, gauname:

$$K_p = \frac{675 \cdot x^2}{(100 - x)^3} \cdot P.$$

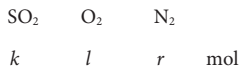
Kai $T = 1000 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$ ir $K_p = 3,46$, iš šios lygties gauname:

$$x^2 \cdot (100 - x)^3 = 0,005.$$

Apskaičiuavę (pavyzdžiui, nuoseklaus priartėjimo metodu) gauname:

$$x = 36,1 \%$$

Oksiduojant SO₂ oro deguonimi, kartu su juo į sistemą patenka inertinės dujos – azotas. Tarkime, kad pradiniam dujų mišinyje yra:



Daliniai slėgiai p' (rašome su štrichu, nes sistemoje yra inertinių dujų) bus lygūs:

$$p'_{SO_2} = \frac{k}{n} \cdot P,$$

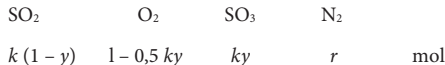
$$p'_{O_2} = \frac{l}{n} \cdot P;$$

čia P – bendras sistemos slėgis, n – bendras medžiagų kiekis, kai sistemos būseną yra pusiausvyroje (mol).

Bendras medžiagų kiekis reakcijos pradžioje bus:

$$n' = k + l + r.$$

Pažymėję SO₂ oksidacijos laipsnį y , dujų mišinio sudėtis esant pusiausvyrai bus:



Kadangi oksidacijos laipsnį pažymėjome y , o SO₂ dujų yra k mol, tai SO₃ bus ky mol. O₂ yra mišinyje l mol. Pagal reakcijos lygtį (SO₂ + 0,5 O₂ ↔ SO₃) vienam moliui SO₃ gauti reikia 0,5 mol O₂. Todėl O₂ koncentracija esant pusiausvyrai bus $l - 0,5ky$, nes sandauga $0,5ky$ nurodo, kiek sureaguos O₂ iki sistemos pusiausvyros būsenos.

Apskaičiuojame bendrą medžiagų kiekį mišinyje pusiausvyros metu:

$$n = k(1 - y) + (l - 0,5ky) + ky + r = k + l + r - 0,5ky.$$

Įvertinę bendrą medžiagų kiekį reakcijos pradžioje, gauname lygtį:

$$n = n' - 0,5ky.$$

Reakcijos mišinio komponentų daliniai slėgiai esant pusiausvyrai bus:

$$p_{SO_2} = \frac{k \cdot (1 - y)}{n' - 0,5 \cdot k \cdot y} \cdot P,$$

$$p_{O_2} = \frac{l - 0,5 \cdot k \cdot y}{n' - 0,5 \cdot k \cdot y} \cdot P,$$

$$p_{SO_3} = \frac{k \cdot y}{n' - 0,5 \cdot k \cdot y} \cdot P.$$

Įrašę šias reikšmes į pusiausvyros konstantos lygtį ir ją pertvarkę, gauname:

$$K_p = \left(\frac{y}{1-y} \right)^2 \cdot \frac{n' - 0,5 \cdot k \cdot y}{(l - 0,5 \cdot k \cdot y) \cdot P}$$

Pažymime SO₂ ir O₂ kieki procentais pradiniam dujų mišinyje *a* ir *b*:

$$a = \frac{k}{n'} \cdot 100,$$

$$b = \frac{l}{n'} \cdot 100.$$

Įstatome šias reikšmes į lygtį, pagal kurią apskaičiuosime *K_p*. Pertvarkę lygtį, gauname:

$$K_p = \left(\frac{y}{1-y} \right)^2 \cdot \frac{100 - 0,5 \cdot a \cdot y}{(b - 0,5 \cdot a \cdot y) \cdot P}$$

Kai pradiniai SO₂ ir O₂ kiekiai mišinyje yra *a* = 7 % ir *b* = 11 %, *P* = 1 atm, *K_p* = 3,46, tuomet lygtis, pagal kurią apskaičiuosime *K_p*, bus:

$$K_p = \left(\frac{y}{1-y} \right)^2 \cdot \frac{100 - 3,5 \cdot y}{(11 - 3,5 \cdot y) \cdot P} = 3,46.$$

Naudodami šią lygtį (kai reakcijos mišinyje yra inertinių dujų), apskaičiuojame *y* vertę nuoseklaus priartėjimo metodu:

$$y = 0,37.$$

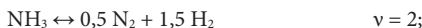
Jei paruoštume reakcijos mišinį be inertinių dujų – azoto ir paliktume tą patį SO₂ ir O₂ santykį (7:11), tai apskaičiavę gautume:

$$y = 0,58.$$

Matome, kad inertinių dujų N₂ buvimas sistemoje turi įtakos sistemos pusiausvyrai. Jei sistemoje yra inertinių dujų, cheminė pusiausvyra pereina į pradinių medžiagų pusę, t. y. vyrauja atgalinė reakcija. Be to, kitokia yra ir pusiausvyros konstantos lygtis, nors *K_p* vertė lieka nepakitusi.

5. *Cheminės reakcijos, kurių metu vyksta dujų molekulių terminė disociacija.*

Disociacijos laipsniui apskaičiuoti gaunamos gana sudėtingos lygtys. Šio tipo reakcijoms galima priskirti:



čia ν – dešinėje cheminės reakcijos pusėje esančių stochiometrinių koeficientų suma, $\nu = \nu_2 + \nu_3$.

2.5 pavyzdys. Vyksta terminės disociacijos reakcija:

$$A_1 = \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3.$$

Reikia sudaryti lygtį terminės disociacijos laipsniui apskaičiuoti.

Sprendimas

Pažymėję pradinės medžiagos disociacijos laipsnį α , sudarome medžiagų dalinių slėgių skaičiavimo lygtis esant pusiausvyrai:

$$p_{A_1} = \frac{1 - \alpha}{1 + (\nu - 1)\alpha} \cdot P,$$

$$p_{A_2} = \frac{\nu_2 \alpha}{1 + (\nu - 1)\alpha} \cdot P,$$

$$p_{A_3} = \frac{\nu_3 \alpha}{1 + (\nu - 1)\alpha} \cdot P;$$

čia P – bendras sistemos slėgis.

Įstatę šias dalinių slėgių reikšmes į K_p apskaičiuoti skirtą lygtį, po nesudėtingų pertvarkymų gauname:

$$K_p = \frac{p_{A_2}^{\nu_2} \cdot p_{A_3}^{\nu_3}}{p_{A_1}} = \frac{\nu_2^{\nu_2} \cdot \nu_3^{\nu_3} \alpha^\nu}{(1 - \alpha)[1 + (\nu - 1)\alpha]^{\nu-1}} \cdot P^{\nu-1}.$$

Matome, kad disociacijos laipsniui apskaičiuoti gaunama sudėtinga lygtis. Kai $\nu > 1$, disociacijos laipsnis α mažės, didėjant slėgiui P . Jei $\alpha \ll 1$, tai vardiklis K_p skaičiavimo lygtyje gali būti prilygintas 1, tuomet:

$$K_p = \nu_2^{\nu_2} \nu_3^{\nu_3} \alpha^\nu P^{\nu-1}.$$

Pagal šią lygtį jau nesunku apskaičiuoti α .

CO₂ disociacijai pagal išplėstinę K_p skaičiavimo lygtį gauname:

$$K_p = \frac{1^1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha^{\frac{3}{2}}}{(1 - \alpha)(1 + 0,5\alpha)^{\frac{1}{2}}} \cdot P.$$

Pertvarkę šią lygtį, α atžvilgiu gauname trečiojo laipsnio lygtį:

$$K_p^2 P^{-1} = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha) \cdot (2 + \alpha)}.$$

Toliau pateikiami pavyzdžiai, kuriuose nagrinėjamos cheminės reakcijos, kai $\Delta \nu$ skiriasi.

2.6 pavyzdys. Cheminė reakcijos $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, kai temperatūra $T = 930,5 \text{ K}$, pusiausvyros konstanta $K_c = 1$. Reakcijos pradžioje buvo 1 molis CO ir 1 molis H_2O . Reikia apskaičiuoti mišinio sudėtį (moliais) esant pusiausvyrai.

Sprendimas

Tarkime, kad kol nusistovėjo pusiausvyra, sureagavo x molių CO. Tuomet mišinyje lieka $(1 - x)$ molio CO. Kadangi medžiagos reaguoja ekvivalentiniais kiekiais, tai sureagavo x molių H_2O ir liko $(1 - x)$ molio H_2O . Reakcijos metu susidarė x molių CO_2 ir x molių H_2 . Kai mišinio tūris V , mišinio komponentų koncentracijos esant pusiausvyrai bus:

$$c_{\text{CO}} = \frac{1-x}{V}, \quad c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-x}{V}, \quad c_{\text{CO}_2} = \frac{x}{V}, \quad c_{\text{H}_2} = \frac{x}{V}.$$

Parašome šios reakcijos pusiausvyros konstantos K_c lygtį ir į ją įrašome mišinio komponentų koncentracijų skaičiavimo esant pusiausvyrai reikšmes:

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\left(\frac{1-x}{V}\right) \cdot \left(\frac{1-x}{V}\right)} = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Kadangi $K_c = 1$, gauname:

$$1 = \frac{x^2}{(1-x)^2},$$

$$x = 0,5 \text{ mol}.$$

Todėl esant pusiausvyrai mišinį sudarys 0,5 mol CO, 0,5 mol H_2O , 0,5 mol CO_2 ir 0,5 mol H_2 .

2.7 pavyzdys. 19 m^3 tūrio inde, kai temperatūra $T = 873 \text{ K}$, sumaišoma 14,183 kg Cl_2 ir 5,602 kg CO dujų. Reakcijos metu susidaro COCl_2 ir nusistovi pusiausviris slėgis $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Reikia apskaičiuoti kiekvienų dujų dalinį slėgį mišinyje esant pusiausvyrai.

Sprendimas

Vyksta cheminė reakcija: $\text{Cl}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{COCl}_2$

Molių kiekis reakcijos pradžioje: $n_{\text{Cl}_2} \quad n_{\text{CO}} \quad 0$

Molių kiekis mišinyje esant pusiausvyrai: $n_{\text{Cl}_2} - x \quad n_{\text{CO}} - x \quad x$

Bendras molių kiekis reakcijos mišinyje yra:

$$\sum n = (n_{\text{Cl}_2} - x) + (n_{\text{CO}} - x) + x = n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{CO}} - x.$$

Apskaičiuojame reaguojančiųjų medžiagų molių kiekį prieš reakciją:

$$n_{\text{CO}} = \frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} = \frac{5,602}{28,01} = 0,2 \text{ kmol},$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{14,183}{70,914} = 0,2 \text{ kmol}.$$

Naudodami lygtį $pV = \sum nRT$ ir bendro molių kiekio $\sum n$ skaičiavimo lygtį, apskaičiuojame COCl_2 molių kiekį mišinyje esant pusiausvyrai. Lygties vardiklyje atsiranda daugiklis 10^3 todėl, kad reaguojančiųjų medžiagų kiekis reiškiamas kmol, R matavimo vienetas yra J/mol K.

$$x = n_{\text{CO}} + n_{\text{Cl}_2} - \frac{pV}{RT} = 0,2 + 0,2 - \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 19}{8,315 \cdot 10^3 \cdot 873} = 0,135 \text{ kmol}.$$

Apskaičiuojame bendrą molių kiekį mišinyje esant pusiausvyrai:

$$\sum n = (0,2 - 0,135) + (0,2 - 0,135) + 0,135 = 0,265 \text{ kmol}.$$

Apskaičiuojame kiekvienų mišinyje esančių dujų dalinius slėgius esant pusiausvyrai:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = p \cdot \frac{n_{\text{CO}} - x}{\sum n} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,065}{0,265} = 0,2485 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

$$p_{\text{COCl}_2} = p - p_{\text{Cl}_2} - p_{\text{CO}} = (1,0133 - 2 \cdot 0,2485) \cdot 10^5 = 0,5163 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

2.8 pavyzdys. Cheminės reakcijos $\text{N}_2\text{O}_4(\text{d}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{d})$, kai temperatūra $T = 336,2 \text{ K}$, pusiausvyros konstanta $K_p = 1,27 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Reikia apskaičiuoti mišinio sudėtį % (mol/mol) esant pusiausvyrai, kai pusiausviris slėgis mišinyje $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Sprendimas

N_2O_4 kiekį reakcijos pradžioje laikykime lygiu 1. Tuomet:



Reakcijos pradžioje: 1 0

Esant pusiausvyrai: 1 - x 2x

Apskaičiuojame dalinius slėgius:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P \cdot \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = P \cdot \frac{1-x}{(1-x)+2x} = P \cdot \frac{1-x}{1+x}$$

$$p_{\text{NO}_2} = P - p_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

Pusiausvyros konstanta bus lygi:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{P - p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(P - P \frac{1-x}{1+x}\right)^2}{P \frac{1-x}{1+x}} = \dots = \frac{4Px^2}{1-x^2}$$

Iš čia:

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{4P - K_p}}$$

Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$x = \sqrt{\frac{1,27 \cdot 10^5}{4 \cdot 1,013 \cdot 10^5 - 1,27 \cdot 10^5}} = 0,488$$

Apskaičiuojame mišinio komponentų kiekį moliniais procentais:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} \cdot 100 = \frac{1-0,488}{1+0,488} \cdot 100 = 34,4 \text{ \% (mol/mol)},$$

$$X_{\text{NO}_2} = 100 - X_{\text{N}_2\text{O}_4} = 100 - 34,4 = 65,6 \text{ \% (mol/mol)}.$$

2.9 pavyzdys. Kai temperatūra $T = 2773 \text{ K}$, vanduo iš dalies disocijuoja į deguonį ir vandenilį. Šiomis sąlygomis 1 m^3 gauto mišinio sveria $0,7757 \text{ kg}$. Disociacijos laipsnis $\alpha = 4,1 \text{ \%}$. Reikia apskaičiuoti šios reakcijos K_c ir K_p .

Sprendimas

Vyksta disociacija: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Koncentracija reakcijos pradžioje: $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} \quad 0 \quad 0$

Koncentracija esant pusiausvyrai: $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}(1-\alpha)}{V} \quad \frac{n_{\text{H}_2} \cdot \alpha}{V} \quad \frac{n_{\text{O}_2} / 2 \cdot \alpha}{2V}$

Šiai reakcijai užrašome pusiausvyros konstantos K_c lygtį ir į ją įrašome pusiausvirųjų koncentracijų skaičiavimo reikšmes:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\left(\frac{n_{\text{H}_2} \cdot \alpha}{V}\right)^2 \cdot \frac{n_{\text{O}_2} / 2 \cdot \alpha}{V}}{\left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}(1-\alpha)}{V}\right)^2}.$$

Kadangi esant pusiausvyrai mišinyje yra $2n_{\text{H}_2\text{O}} = 2n_{\text{H}_2} = n_{\text{O}_2}$, tai gauname:

$$K_c = \frac{\alpha^3 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{(1-\alpha)^2 \cdot V},$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{775,7}{18} = 43,1 \text{ mol.}$$

Irašę žinomus dydžius į K_c skaičiavimo lygtį, gauname:

$$K_c = \frac{(0,041)^3 \cdot 43,1}{(1 - 0,041)^2 \cdot 1} = 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3.$$

Naudodami 2.12 lygtį apskaičiuojame K_p . Kadangi $\Delta \nu = (2 + 1) - 2 = 1$,

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^1 = 3,23 \cdot 10^{-3} \cdot 8,315 \cdot 2773 = 74,45 \text{ Pa}.$$

2.10 pavyzdys. Kai temperatūra 400 °C, 2,5 g COCl_2 iš dalies disocijuoja į CO ir Cl_2 . Dujos užima $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ tūrį, kai slėgis $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Reikia apskaičiuoti disociacijos laipsnį α ir pusiausvyros konstantą K_p .

Sprendimas



Apskaičiuojame bendrą dujų kiekį moliais pagal lygtį:

$$pV = \sum nRT,$$

$$\sum n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 1,7 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot (400 + 273)} = 0,0308 \cdot 10^{-3} \text{ kmol.}$$

Kiekvieno dujų mišinio komponento molekulių kiekis sistemoje bus:

$$n_{\text{COCl}_2} = \frac{2,5}{99} \cdot (1 - \alpha) \text{ mol} = \frac{2,5}{99} \cdot (1 - \alpha) \cdot 10^{-3} \text{ kmol},$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{Cl}_2} = \frac{2,5}{99} \cdot \alpha \text{ mol} = \frac{2,5}{99} \cdot \alpha \cdot 10^{-3} \text{ kmol};$$

čia 99 – fosgeno molekulinė masė.

Apskaičiuojame bendrą molekulių kiekį sistemoje ir sudarome lygtį disociacijos laipsniui apskaičiuoti:

$$\sum n = n_{\text{COCl}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{Cl}_2},$$

$$\frac{2,5}{99} \cdot (1 - \alpha) \cdot 10^{-3} + \frac{2,5}{99} \cdot \alpha \cdot 10^{-3} + \frac{2,5}{99} \cdot \alpha \cdot 10^{-3} = 0,0308 \cdot 10^{-3}.$$

Iš čia:

$$\alpha = \frac{0,0308 - 0,02525}{0,02525} = 0,22.$$

Užrašoma lygtis pusiausvyros konstantai K_p apskaičiuoti:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}.$$

Norint apskaičiuoti konstantą K_p , reikia žinoti dalinius komponentų slėgius esant pusiausvyrai.

$$P_{\text{bendras}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = p_{\text{COCl}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{Cl}_2}.$$

Molių kiekis n po disociacijos bus lygus:

$$n = (1 - \alpha) + \alpha + \alpha = 1 + \alpha.$$

Apskaičiuojame dalinius komponentų slėgius:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{bendras}},$$

$$p_{\text{COCl}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{bendras}}.$$

Įrašę žinomus dydžius į lygtį, apskaičiuojame K_p :

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{\frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{bendras}} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{bendras}}}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{bendras}}} = \frac{\alpha^2 \cdot P_{\text{bendras}} \cdot (1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2 \cdot (1 - \alpha) \cdot P_{\text{bendras}}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2) \cdot P_{\text{bendras}}} = \\ &= \frac{0,22^2}{1 - 0,22^2} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = \frac{0,0484}{0,9116} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = 0,05153 \cdot 10^5 = 5154 \text{ Pa}. \end{aligned}$$

2.11 pavyzdys. SO_3 terminė disociacija vyksta pagal lygtį:



Reikia apskaičiuoti terminės disociacijos laipsnį, kai temperatūra $T = 600 \text{ K}$ ir pusiausviris slėgis P

$= 0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Gibso energijos pokytis $\Delta G_{600}^0 = 82,274 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$.

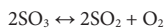
Sprendimas

Pagal 2.17 lygtį apskaičiuojame K_p vertę:

$$-\ln K_p = \frac{\Delta G_T^0}{RT} = \frac{82,274 \cdot 10^6}{8,315 \cdot 10^3 \cdot 600} = 16,49,$$

$$K_p = 6,89 \cdot 10^{-8}.$$

Pažymėkime disociacijos laipsnį α ir tarkime, kad pradinis SO_3 kiekis yra lygus vienetui:



Reakcijos pradžioje: 1 0 0

Esant pusiausvyrai: $1 - \alpha$ α $\alpha/2$

Įvertindami disociacijos laipsnį, apskaičiuojame bendrą molių skaičių mišinyje:

$$\sum n = 1 - \alpha + \alpha + \alpha/2 = 1 + \alpha/2.$$

Remdamiesi bendrąja reakcijos mišinio komponentų dalinio slėgio skaičiavimo lygtimi

$$p_i = P \cdot \chi_i \text{ ir } \chi_i = \frac{n_i}{\sum n},$$

sudarome lygtis kiekvieno mišinio komponento daliniam slėgiui

$$p_{\text{SO}_3} = P \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha/2},$$

$$p_{\text{SO}_2} = P \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha/2},$$

$$p_{\text{O}_2} = P \cdot \frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha/2)}.$$

Sudarome K_p skaičiavimo lygtį: įrašome kiekvieno mišinio komponento dalinį slėgį ir pertvarkome lygtį:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}^2} = \frac{\left(P \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha/2} \right)^2 \cdot P \cdot \frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha/2)}}{\left(P \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha/2} \right)^2} = \dots = \frac{P \cdot \alpha^3}{2 \cdot (1 - \alpha)^2 (1 + \alpha/2)}.$$

Kai K_p yra mažas dydis, terminės disociacijos laipsnis taip pat bus mažas, tad į jo vertę vardiklyje galima nekreipti dėmesio:

$$K_p \approx \frac{P \cdot \alpha^3}{2}.$$

Todėl:

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{2K_p}{P}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 6,89 \cdot 10^{-8}}{0,5 \cdot 10^5}} = 1,4 \cdot 10^{-4}.$$

2.2. Heterogeninių reakcijų pusiausvyros konstantos

Cheminės reakcijos, kurių metu reaguojančios medžiagos yra skirtingų fazių, vadinamos heterogeninėmis. Tarkime, kad vyksta heterogeninė reakcija, kai P ir $T = \text{const}$:



čia k nurodo kondensuotą fazę (kietą ar skystą); d – dujinę fazę.

Šios reakcijos pusiausvyros konstanta bus lygi:

$$K_p = \frac{P^{\nu_3}}{P_1^{\nu_1}}. \quad (2.15)$$

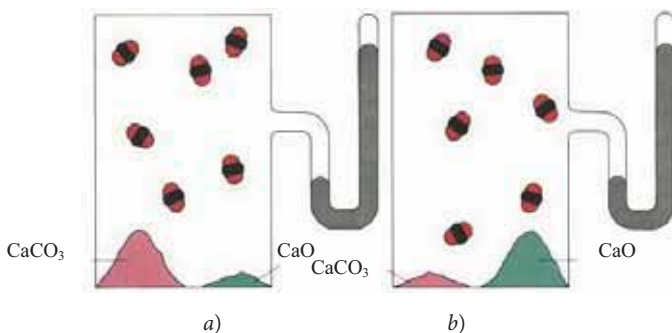
Matome, kad šios konstantos vertei įtakos turi tik dujinių medžiagų A_1 ir A_3 daliniai slėgiai.

Sakykime, kad vyksta heterogeninė CaCO_3 terminio skilimo reakcija uždaroje sistemoje izoterminėmis sąlygomis:



Kietųjų medžiagų koncentracija pastovioje temperatūroje yra pastovus dydis, todėl pusiausvyros konstantos K_c skaičiavimo lygtis šiai reakcijai gali būti tokia:

$$\frac{c_{\text{CaCO}_3}}{c_{\text{CaO}}} K_c' = K_c = c_{\text{CO}_2}.$$



2.3 pav. Uždara sistema, kurioje skyla CaCO_3 toje pačioje temperatūroje: a) kai reakcijos mišinyje yra daugiau CaCO_3 negu CaO ; b) kai reakcijos mišinyje yra daugiau CaO negu CaCO_3 .

Iš 2.3 pav. matyti, kad, nepriklausomai nuo kietųjų medžiagų CaCO_3 ir CaO kiekių, esant pusiausvyrai reakcijos mišinyje išsiskiria toks pats CO_2 dujų tūris (tai rodo Hg manometras). Todėl pusiausvyros konstantos K_p lygtis gali būti tokia:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

Kitų heterogeninių reakcijų pusiausvyros konstantos K_p lygtis galima užrašyti taip:



Nežiūrint į tai, kad heterogeninių reakcijų pusiausvyros konstantos lygtyse įvertinamas tik dujinių medžiagų dalinis slėgis, dydžio K_p skaitinė vertė priklauso nuo visų reakcijos mišinio komponentų savybių. Pavyzdžiui, vykstant CaCO_3 ir MgCO_3 terminiai disociacijai, K_p išraiška yra

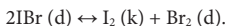
tokia pati: $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Tačiau konstantos skaitinė vertė kita, nes MgCO_3 ir MgO cheminiai potencialai skiriasi nuo CaCO_3 ir CaO cheminių potencialų.

Apskaičiuojant heterogeninių reakcijų pusiausvyros konstantą K_p atsižvelgiama tik į dujinių medžiagų dalinius slėgius. Ši taisyklė galioja ir rašant tirpaluose vykstančių reakcijų pusiausvyros konstantų K_c ir K_a skaičiavimo lygtis, kai reaguoja kietą medžiagą ir tirpalas. Pavyzdžiui, apskaičiuojant K_c pagal veikiančiųjų masių dėsnį, įvertinamos tik skystos fazės medžiagų koncentracijos, nes kietų medžiagų tirpumas, kai $T = \text{const}$, yra pastovus dydis.

2.12 pavyzdys. Į pastovaus tūrio indą, kai temperatūra 25°C , leidžiamas jodo bromidas, kol jo dalinis slėgis, neprasidėjus cheminei reakcijai, pasiekia $0,5 \text{ atm}$. Reakcijai tapus pusiausvyrosios būsenos, kai $T = 25^\circ\text{C}$, bromo dalinis slėgis yra $0,17 \text{ atm}$. Reikia apskaičiuoti pusiausvyros konstantą K_p .

Sprendimas

Vyksta heterogeninė reakcija:



Jeigu IBr pradinis slėgis yra $0,5 \text{ atm}$, tai pagal reakcijos lygtį esant pusiausvyrai jodo bromido slėgis bus lygus:

$$0,5 - x - x = 0,5 - 2x;$$

$$\text{čia } x = 0,17 \text{ atm}.$$

$$p_{\text{IBr}} = 0,5 - 2 \cdot 0,17 = 0,16 \text{ atm}.$$

Apskaičiuojame pusiausvyros konstantą:

$$K_p = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{IBr}}^2} = \frac{0,17}{0,16} = 6,64 \text{ atm}^{-1} = \frac{6,64}{1,0133 \cdot 10^5} = 6,554 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}.$$

2.13 pavyzdys. Cheminės reakcijos $\text{FeO}(\text{k}) + \text{CO}(\text{d}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{d})$, kai temperatūra $T = 1273 \text{ K}$, pusiausvyros konstanta yra $K_p = 0,4$. Reikia apskaičiuoti reakcijos mišinio sudėtį, kai sistema yra pusiausvyrosios būsenos.

Sprendimas

Ši reakcija heterogeninė, o dujinių produktų ir reaguojančiųjų medžiagų molių skirtumas $\Delta v = 0$, todėl:

Iš čia:

$$x^2 + K_x x - K_x = 0.$$

Pagal 2.14 lygtį apskaičiuojame K_x vertę:

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta\nu} = 1,1248 \cdot 10^4 \cdot (1,013 \cdot 10^5)^{-(2-1)} = 1,1394 \cdot 10^{-1}.$$

Įrašę žinomus dydžius į lygtį, gauname:

$$x^2 + 1,1394 \cdot 10^{-1} x - 1,1394 \cdot 10^{-1} = 0.$$

Išsprendę lygtį, gauname:

$$x_1 = 0,285, x_2 = -0,398 \text{ (šią vertę atmetame).}$$

Apskaičiuojame mišinio komponentų kiekį moliniais procentais:

$$\chi_{\text{CO}_2} = (1 - x)100 = 100 - 0,285 \cdot 100 = 71,5 \text{ \% (mol/mol),}$$

$$\chi_{\text{CO}} = x \cdot 100 = 0,285 \cdot 100 = 28,5 \text{ \% (mol/mol).}$$

2.3. Temperatūros įtaka cheminei pusiausvyrai

Pusiausvyros konstantos ir reakcijos izobarinio potencialo G ryšį nusako reakcijos *van't Hoffo izotermos pilnoji lygtis*.

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(p_3')^{v_3} (p_4')^{v_4}}{(p_1')^{v_1} (p_2')^{v_2}}; \quad (2.16)$$

čia p^i – reakcijos mišinio komponentų daliniai slėgiai reakcijos pradžioje.

Reikia išskirti reakcijas, kurių metu reaguoja pradinės medžiagos A_1 ir A_2 bei susidaro reakcijos produktai A_3 ir A_4 standartinėmis sąlygomis (dujų daliniai slėgiai yra $p^i = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa). Reakcijos izobarinis potencialas šiuo atveju vadinamas *standartiniu* ir žymimas ΔG° . Gaunama *van't Hoffo (Hoff) izotermos sutrumpintoji lygtis*:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p; \quad (2.17)$$

čia ΔG° – standartinė laisvoji energija.

Šios dvi *van't Hoffo* (2.16 ir 2.17) lygtys yra išvestos reakcijai, kai reaguoja idealiosios dujos. Todėl jos naudojamos tik tada, kai dujoms galioja idealiųjų dujų dėsniai (P – nedidelis, T – ne per žema). Kai reaguoja realios dujos, 2.16 ir 2.17 lygtys bus tikslios tik pakeitus jose dalinį slėgį lakumu f_i ($f_i = \gamma \cdot p_i$).

Nagrinėjant tirpale vykstančią reakciją, vietoje dalinių slėgių reikia naudoti koncentracijas (idealaus tirpalo atveju) arba aktyvumą (realaus tirpalo atveju). Jeigu reaguojančios medžiagos imamos ir produktai gaunami standartinėmis sąlygomis, 2.17 lygtis bus tokia:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a. \quad (2.18)$$

Kai cheminė reakcija vyksta esant pastoviai temperatūrai ir pastoviam tūriui (T ir $V = \text{const}$), analogiškomis lygtimis aprašomas reakcijos izochorinio potencialo ΔF pokytis. Tirpaluose reakcijos gali vykti neišsiskiriant dujoms arba jų nesuvartojant, tuomet sistemos tūris labai mažai pakinta ($V = \text{const}$), ir galima manyti, kad $\Delta F = \Delta G$.

Heterogeninės reakcijos izotermos lygtį galime užrašyti taip:

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(p_3')^{v_3}}{(p_1')^{v_1}}; \quad (2.19)$$

čia p_1' ir p_3' – dujinių medžiagų daliniai slėgiai maišymo momentu. Standartinėmis sąlygomis reakcijos izotermos lygtis bus tokia pat kaip ir reakcijos, vykstančios dujinėje fazėje (2.17 lygtis).

Pusiausvyros konstantos vertę galima apskaičiuoti esant bet kokiai temperatūrai, jei ji žinoma esant kokiai nors kitai temperatūrai ir žinomas reakcijos šiluminis efektas.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (2.20)$$

čia ΔH – reakcijos šiluma, kai slėgis pastovus. Ši lygtis vadinama reakcijos *van't Hoffo izobaros lygtimi*, nes galioja reakcijoms, kurių metu slėgis pastovus. Išvestinė kairėje lygties pusėje yra pusiausvyros konstantos K_p logaritmo temperatūrinis koeficientas.

Izochoriniam procesui galioja reakcijos *van't Hoffo izochoros lygtis*:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}; \quad (2.21)$$

čia ΔU – reakcijos šiluma, kai pastovus tūris. Ši lygtis taikoma pastovaus tūrio sistemoms. Jei, išlaikant pastovų slėgį, sistemos tūris reakcijos metu nesikeičia ($\Delta V = 0$), tai $K_c = K_p$ ir $\Delta U = \Delta H$. Tai galioja reakcijoms tirpaluose, kai neišsiskiria dujų ir dėl to labai mažai pakinta tūris.

Pagal van't Hoffo izobaros ir izochoros lygtis galima numatyti ir kiekybiškai bei kokybiškai įvertinti pusiausvyros konstantos priklausomybę nuo temperatūros.

Reakcijos šiluma gali būti teigiamas arba neigiamas dydis (endoterminė arba egzoterminė reakcija). Iš reakcijos izobaros ir izochoros lygčių matyti, kad nuo reakcijos šilumos ženklo

tiesiogiai priklauso, ar, keliant temperatūrą, pusiausvyros konstanta didės, ar mažės. Jei reakcija endoterminė ($\Delta H > 0$), išvestinė kairėje šių lygčių pusėje yra teigiama ($\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$), todėl, pakėlus temperatūrą, padidės pusiausvyros konstantos vertė ir produkto našumas esant pusiausvyrai. Pusiausvyra pereina į dešinę pusę, t. y. tiesioginės reakcijos kryptimi.

Vykstant egzoterminėi reakcijai ($\Delta H < 0$), priešingai nei vykstant endoterminėi reakcijai, pakėlus temperatūrą, pusiausvyra pasistūmėja į pradinių medžiagų pusę, t. y. vyrauja atgalinė reakcija, nes $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$. Jei $\Delta H = 0$, pusiausvyros konstantos vertė nuo temperatūros nepriklauso.

Ta pati išvada išplaukia ir iš anksčiau aptarto *Le Šateljė principo*. Keliant temperatūrą, sistemai papildomai suteikiama šilumos iš aplinkos. Todėl pusiausvyra pasistūmėja taip, kad būtų suvartojama daugiau šios šilumos: jei reakcija endoterminė – į produktų pusę, jei reakcija egzoterminė – priešinga kryptimi.

Remiantis *Le Šateljė principu*, galima tik kokybiškai numatyti temperatūros įtaką pusiausvyrai, o iš van't Hovo lygčių – nustatyti kiekybinę pusiausvyros konstantos priklausomybę nuo temperatūros. Jos dažniausiai naudojamos apskaičiuoti pusiausvyros konstantų pokyčiams kintant temperatūrai.

2.4. Pusiausvyros konstantos skaičiavimo metodai

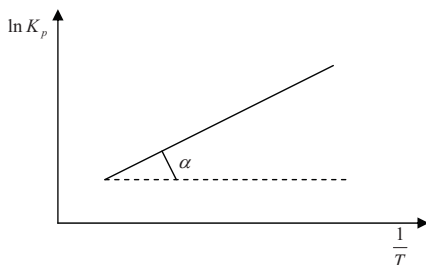
Nagrinėjant įvairius chemijos ir biotechnologijos klausimus svarbu žinoti reakcijų pusiausvyros konstantų skaitines vertes. Yra nemažai metodų, skirtų pusiausvyros konstantų vertėms kintant temperatūrai apskaičiuoti.

1. Skaičiavimas naudojant van't Hovo izobaros arba izochoros lygtį

Nedideliame temperatūros intervale reakcijos šiluma gali būti laikoma pastoviu, nuo temperatūros nepriklausančiu dydžiu. Tuomet, integruodami van't Hovo izobaros 2.20 lygtį, gauname:

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{RT} + I; \quad (2.22)$$

čia I – integravimo konstanta. Kai ΔH – pastovus dydis, pusiausvyros konstantos logaritmas yra santykio $1/T$ tiesinė funkcija (2.4 pav.).



2.4 pav. $\ln K_p$ priklausomybė nuo santykio $1/T$

Tokios tiesės posvyrio kampo tangentas išreiškiamas lygtimi:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{R}. \quad (2.23)$$

Išmatavę šį kampą, galime apskaičiuoti reakcijos šilumą ΔH .

Integravimo konstanta I apskaičiuojama žinant pusiausvyros konstantos K_p vertę, eksperimentiškai nustatytą kurioje nors temperatūroje. Įrašę į 2.22 lygtį ΔH ir I skaitines vertes, galime sudaryti empirinę lygtį ($\ln K_p = \frac{A}{T} + I$) pusiausvyros konstantai K_p apskaičiuoti kitoje temperatūroje (tame temperatūros intervale, kuriame ΔH nuo T nepriklauso).

Izobaros ir izochoros lygtis patogu naudoti integruotas temperatūrų T_1 ir T_2 intervale ($T_2 > T_1$):

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (2.24)$$

Pagal šią integruotą izobaros (analogiškai ir izochoros) lygtį galime apskaičiuoti:

- ΔH , jei žinome K_{p_1} ir K_{p_2} esant temperatūrai T_1 ir T_2 ;
- K_{p_1} (arba K_{p_2}), jei žinome ΔH ir K_{p_2} (arba K_{p_1}) esant temperatūrai T_2 (arba T_1).

Tačiau šis būdas yra tik apytikslis, nes integruotoje 2.24 lygtyje priimta, kad reakcijos šiluma ΔH yra pastovus dydis, t. y. nepriklauso nuo temperatūros. Todėl, skaičiuojant pagal šią lygtį, nebūna didesnių paklaidų tik tada, kai temperatūrų intervalas, kuriame ΔH iš tikrųjų gali būti laikomas pastoviu dydžiu, yra mažas. Jei temperatūros intervalas didelis, reikia integruoti reakcijos izobaros lygtį, atsižvelgiant į reakcijos šilumos priklausomybę nuo temperatūros. Ši priklausomybė gaunama naudojant Kirchhofo lygtį (1.17 lygtis). Integravę šią lygtį ir atsižvelgę į reaguojančiųjų medžiagų ir produktų šiluminės talpos C_p priklausomybę nuo temperatūros, gauname:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 + \dots \quad (2.25)$$

Šios lygties integravimo konstantą ΔH_0 toliau žymėsime I_1 . Įrašę šią ΔH_T reikšmę į reakcijos izobaros 2.20 lygtį ir integravę gautą lygtį, užrašome:

$$\ln K_p = -\frac{c_1}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \dots + I_2; \quad (2.26)$$

čia I_2 – antroji integravimo konstanta.

Ši lygtis nurodo pusiausvyros konstantos priklausomybę nuo temperatūros jau plačiame temperatūrų intervale. Norint sudaryti pusiausvyros konstantos priklausomybės nuo temperatūros lygtį konkrečios reakcijos atveju, reikia žinoti:

- visų reakcijos pradinių medžiagų ir produktų šiluminės talpos lygtis;
- reakcijos šilumą ΔH kurioje nors temperatūroje, kad galėtume apskaičiuoti integravimo konstantą I_1 (ΔH^0);
- pusiausvyros konstantos K_p vertę kurioje nors temperatūroje, kad galėtume apskaičiuoti integravimo konstantą I_2 .

Kai kurių svarbių cheminių reakcijų tokio pobūdžio lygtys jau yra sudarytos (priede 8 lentelė).

2. Skaiciavimas naudojant redukuotus potencialus

Pusiausvyros konstantos vertėms apskaičiuoti, ypač kai nagrinėjamos dujų reakcijos aukštoje temperatūroje, dažnai naudojama termodinaminė funkcija $\Phi = \frac{G_T - H_0}{T}$, kuri vadinama *redukuotuoju izobariniu potencialu*, arba tiesiog *redukuotuoju potencialu*.

Daugelio dažnai naudojamų dujų reakcijų funkcijos Φ skaitinės vertės, atitinkančios skirtingą temperatūrą, yra apskaičiuotos ir nurodomos lentelėse (priede 10 lentelė). Sužinojus šiuos duomenis, pusiausvyros konstantos vertė apskaičiuojama pagal lygtį:

$$R \ln K_p = - \left[\Delta \left(\frac{G_T - H_0}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0}{T} \right]; \quad (2.27)$$

čia $\Delta_r H_0$ – hipotetinė dujų reakcijos šiluma, kai $T = 0$ K. $\Delta_r H_0$ galima apskaičiuoti pagal susidarymo šilumą (1.4 lygtis):

$$\Delta_r H_0 = \sum v_i (\Delta_f H_0^0)_i;$$

čia $(\Delta_f H_0^0)_i$ – i -tojo cheminio reagento standartinė susidarymo šiluma, kai $T = 0$ K.

Naudojant funkciją Φ , lengvai apskaičiuojama Gibso energija:

$$\Delta G = -T\Delta\Phi + \Delta_r H_0. \quad (2.28)$$

Tarkime, kad bazinė temperatūra yra ne $T = 0$ K, o $T = 298$ K. Tuomet lygtys K_p ir ΔG apskaičiuoti bus:

$$\ln K_p = -\frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G_T - H_{298}}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_{298}}{T} \right], \quad (2.29)$$

$$\Delta G = -T\Delta \left(\frac{G_T - H_{298}}{T} \right) + \Delta_r H_{298}. \quad (2.30)$$

3. Tiomkino ir Švarcmano (Schwarzman) metodas

Pertvarkę 2.17 lygtį, gauname:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}.$$

Reakcijos izobarinį potencialą su reakcijos šiluma ir reakcijos entropija sieja 1.62 lygtis:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Reakcijos entropijos ΔS priklausomybė nuo temperatūros išreiškiami lygtimi:

$$\Delta S = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.31)$$

Panašia lygtimi aprašoma reakcijos šilumos priklausomybė nuo temperatūros:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.32)$$

Įrašę į ΔG skaičiavimo lygtį ΔH ir ΔS reikšmes, gauname:

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.33)$$

Jei reakcijos šiluminės talpos priklausomybė nuo temperatūros gali būti išreikšta 1.13 lygtimi ($\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$), tai šiuo metodu reakcijos izobarinis potencialas ΔG gali būti sužinomas iš tokios lygties:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2) \quad (2.34)$$

čia $M_n = \frac{T^n}{(n+1)n} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}$, kai $n \neq 0$; $M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$.

Dydžiai M_0 , M_1 ir M_2 yra tik temperatūros funkcijos. Metodo autoriai apskaičiuo šių funkcijų skaitines vertes ir sudarė jų lentelę.

2.1 lentelė. M vertės termodinaminėms funkcijoms apskaičiuoti

T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_2 \cdot 10^5$ *
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,8360	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610

* Koefficientas $M_2 \cdot 10^5$ naudojamas tuo atveju, kai šiluminė talpa skaičiuojama pagal 1.14 lygtį, pritaikytą neorganinėms medžiagoms.

Į pertvarkytą 2.16 lygtį įrašę ΔG^0 reikšmę, gauname:

$$\ln K_p = -\frac{1}{RT} \left[\Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2) \right]. \quad (2.35)$$

Matome, kad ΔG^0 ir $\ln K_p$ apskaičiuoti reikia žinoti kiekvieno cheminio reagento:

- šiluminės talpos temperatūrinę priklausomybę $C_p = f(T)$;
- standartinę susidarymo šilumą $\Delta_f H_{298}^0$;
- standartinę entropiją S_{298}^0 .

Yra ir kitų apytikslių metodų K_p apskaičiuoti.

2.15 pavyzdys. Pritaikant Tiomkino ir Švarcmano metodą reikia apskaičiuoti cheminės reakcijos pusiausvyros konstantą K_p , kai temperatūra $T = 400$ K. Reikalingus duomenis rasite lentelėse (2.1 lentelė ir priede 1 lentelė).



Sprendimas

Norint sužinoti pusiausvyros konstantą pasitelkiant Tiomkino ir Švarcmano metodą, pradžioje reikia apskaičiuoti reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H_{298}^0$, reakcijos entropijos pokytį ΔS_{298}^0 , empirinių koeficientų Δa , Δb ir Δc^1 pokyčius ir reakcijos standartinės laisvosios energijos pokytį ΔG^0 .

Reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H_{298}^0$ apskaičiuosime pagal 1.4 lygtį. Priedo 1 lentelėje randame reikalingus dydžius ir, juos įrašę į lygtį, gauname:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298, \text{PbO}}^0 + \Delta_f H_{298, \text{SO}_3}^0 - \Delta_f H_{298, \text{PbSO}_4}^0 = -217,86 - 395,76 + 918,1 = 304,48 \cdot 10^3 \text{ J/mol}.$$

Apskaičiuojame reakcijos entropijos pokytį ΔS_{298}^0 . Priedo 1 lentelėje randame reikalingus dydžius ir, juos įrašę į lygtį, gauname:

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298, \text{PbO}}^0 + \Delta S_{298, \text{SO}_3}^0 - \Delta S_{298, \text{PbSO}_4}^0 = 256,23 + 67,4 - 147,28 = 176,35 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Apskaičiuojame empirinių koeficientų Δa , Δb ir Δc^1 pokyčius. Priedo 1 lentelėje randame reikalingus dydžius ir, juos įrašę į lygtį, gauname:

$$\Delta a = a_{\text{PbO}} + a_{\text{SO}_3} - a_{\text{PbSO}_4} = 37,87 + 57,32 - 45,86 = 49,33 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)},$$

$$\Delta b = b_{\text{PbO}} + b_{\text{SO}_3} - b_{\text{PbSO}_4} = (26,78 + 26,86 - 129,7) \cdot 10^{-3} = -76,06 \cdot 10^{-3} \text{ J/(mol}\cdot\text{K)},$$

$$\Delta c^1 = c_{\text{PbO}}^1 + c_{\text{SO}_3}^1 - c_{\text{PbSO}_4}^1 = (-13,05 - 17,57) \cdot 10^5 = -30,62 \cdot 10^5 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}.$$

Įrašę žinomus dydžius į 2.34 lygtį, apskaičiuojame reakcijos standartinės laisvosios energijos pokytį ΔG^0 , kai $T = 400$ K:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c^1 M_2) = 304,48 \cdot 10^3 - 400 \cdot 176,35 - 400 (0,0392 \cdot 49,33 - 0,0130 \cdot 10^3 - 76,06 \cdot 10^{-3} - 0,0364 \cdot 10^{-5} \cdot 30,62 \cdot 10^5) = 234567,8 \text{ J/mol}.$$

Apskaičiuojame pusiausvyros konstantą K_p :

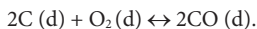
$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{234567,8}{8,3143 \cdot 400} = -70,5314,$$

$$K_p = p_{\text{SO}_3} = 2,3366 \cdot 10^{-31} \text{ Pa}.$$

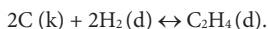
Klausimai savarankiškam darbui

1. Apibūdinkite pusiausvyros būsenos sąvoką.
2. Aprašykite termodinaminę pusiausvyros charakteristiką.

3. Aprašykite kinetinę pusiausvyros charakteristiką.
4. Suformuluokite veikiančiųjų masių dėsnį.
5. Apibūdinkite pusiausvyros konstantos sąvoką.
6. Kokie yra pusiausvyros konstantų raiškos būdai ir jų tarpusavio priklausomybė?
7. Išreikškite cheminės reakcijos pusiausvyros konstantas K_p ir K_c , jei žinomi daliniai slėgiai esant pusiausvyrai.



8. Išreikškite cheminės reakcijos pusiausvyros konstantas K_p ir K_c , jei žinomi daliniai slėgiai esant pusiausvyrai.



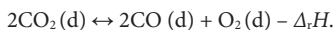
9. Suformuluokite Le Šateljė principą.
10. Remdamiesi Le Šateljė principu nustatykite, kaip kinta cheminės reakcijos pusiausvyra:
 - a) didinant temperatūrą; b) didinant slėgį.



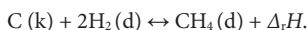
11. Remdamiesi Le Šateljė principu nustatykite, kaip kinta cheminės reakcijos pusiausvyra:
 - a) mažinant temperatūrą; b) didinant slėgį.



12. Remdamiesi Le Šateljė principu nustatykite, kaip kinta cheminės reakcijos pusiausvyra:
 - a) didinant temperatūrą; b) mažinant slėgį.



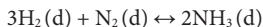
13. Remdamiesi Le Šateljė principu nustatykite, kaip kinta cheminės reakcijos pusiausvyra:
 - a) mažinant temperatūrą; b) mažinant slėgį.



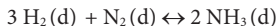
14. Parašykite ir paaiškinkite cheminės reakcijos izotermos lygtį.
15. Parašykite ir paaiškinkite cheminės reakcijos izobaros lygtį.
16. Parašykite ir paaiškinkite cheminės reakcijos izochoros lygtį.
17. Kaip apskaičiuojama heterogeninės reakcijos pusiausvyros konstanta?
18. Kaip keičiasi pusiausvyros konstanta egzoterminėse reakcijose, didinant temperatūrą?
19. Kaip keičiasi pusiausvyros konstanta egzoterminėse reakcijose, mažinant temperatūrą?

Uždaviniai savarankiškam darbui

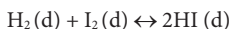
1. Cheminės reakcijos, kai pradinis mišinys sudarytas iš 3 mol H_2 ir 1 mol N_2 , pusiausvyros konstanta $K_p = 1,37 \cdot 10^{-3}$. Pusiausvirasis slėgis $P = 10,013 \cdot 10^5$ Pa. Apskaičiuokite amoniako našumą (17,49 %).



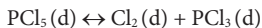
2. Vieno litro talpos inde sumaišoma 3 mol vandenilio ir 1 mol azoto. Kai $T = 673$ K, cheminės reakcijos metu susidaro 0,0385 mol NH_3 . Apskaičiuokite K_c ir K_p minėtoje temperatūroje.



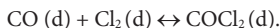
3. Cheminės reakcijos pusiausvyros konstanta $K_p = 50$, kai $T = 445$ K. Kiek HI molių susidarys, jei iki nurodytos temperatūros pašildysime 12,7 g jodo ir 0,02 g vandenilio?



4. Kai $T = 525$ K, cheminės reakcijos pusiausvyros konstanta $K_p = 1,78$. Apskaičiuokite, koks turi būti slėgis, kad, reaguojant 1 mol Cl_2 ir 1 mol PCl_3 , PCl_5 , slėgis esant pusiausvyrai būtų $4,91 \cdot 10^4$ Pa.

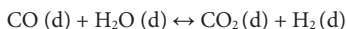


5. Sumaišius 1 mol CO su 1 moliu Cl_2 , kai $T = 550$ K, vyksta cheminė reakcija:

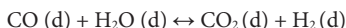


Esant pusiausvyrai, susidaro 0,2 molio $COCl_2$. Apskaičiuokite reakcijos konstantų K_c ir K_p vertes.

6. Cheminės reakcijos, kai temperatūra $T = 1259$ K, pusiausvyros konstanta $K_p = 1,6$. Dujų mišinio pradinė sudėtis % (V/V): CO = 10, $H_2O = 15$, $CO_2 = 1$, $H_2 = 12$, $N_2 = 62$. Sistemos slėgis $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa. Apskaičiuokite mišinio sudėtį esant pusiausvyrai (CO = 7,35, $H_2O = 12,35$, $CO_2 = 14,65$, $H_2 = 3,65$, $N_2 = 62$ % (V/V)).

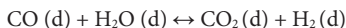


7. Vandenilio dujų susidarymo reakcijos pusiausvyros konstanta $K_p = 1$, kai $T = 930$ K. Mišinys, susidedantis iš 20 % (V/V) CO ir 80 % (V/V) H_2O , pašildomas iki 930 K. Nustatykite mišinio sudėtį % (V/V) nusistovėjus pusiausvyrai.

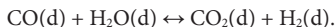


8. CO_2 , H_2 , CO ir $H_2O(d)$ daliniai slėgiai esant pusiausvyrai atitinkamai yra lygūs $1,14 \cdot 10^4$ Pa, $4,75 \cdot 10^4$ Pa, $1,96 \cdot 10^4$ Pa ir $1,96 \cdot 10^4$ Pa. Apskaičiuokite: a) cheminės reakcijos pusiausvyros

konstantą, b) vandenilio molekulių, esančių pusiausvyros būsenoje kartu su 15 mol CO, 15 mol H₂O ir 65,16 mol CO₂, kiekį.

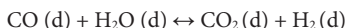


9. Sumaišius 1 mol CO su 1 mol H₂O, kai $T = 700$ K, vyksta cheminė reakcija:

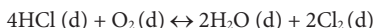


Esant pusiausvyrai, reakcijos mišinyje yra po 0,75 molio CO₂ ir H₂. Apskaičiuokite: a) pusiausvyros konstantą K_c ; b) susidarančio H₂ kiekį, jei būtų paimta 1,5 mol CO ir 1,5 mol H₂O.

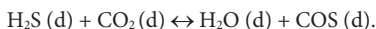
10. Cheminės reakcijos pusiausvyros konstanta $K_p = 1$. Apskaičiuokite, kokia turi būti pradinio mišinio (CO ir H₂O) sudėtis % (V/V), kad 930 K temperatūroje reakcijos mišinys turėtų po 20 % (V/V) CO₂ ir H₂.



11. Vandenilio chlorido oksidacijos reakcijai naudotas mišinys % (V/V): 32,4 % O₂ ir 67,6 % HCl. Pasibaigus reakcijai, pusiausvyros mišinyje buvo rasta po 31,4 % (V/V) Cl₂ ir H₂O bei 37,2 % (V/V) HCl ir O₂. Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą K_c (pusiausvirąsias koncentracijas išreikškite % (V/V)).



12. Sumaišius 1 mol vandenilio sulfido su 1 mol anglies dioksido, kai $T = 1000$ K, vyksta cheminė reakcija:

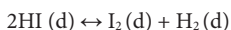


Esant pusiausvyrai, reakcijos mišinyje yra po 0,9 mol COS ir H₂O. Apskaičiuokite: a) pusiausvyros konstantą K_c ; b) susidarančio COS kiekį, jei būtų paimta 2 mol H₂S ir 3 mol CO₂.

13. Kai $T = 303$ K, cheminės reakcijos pusiausvyros konstanta $K_p = 0,029$. Apskaičiuokite SO₂Cl₂ disociacijos laipsnį, kai $T = 303$ K ir bendras sistemos slėgis $P = 4,91 \cdot 10^4$ Pa.



14. Pašildžius HI iki temperatūros $T = 717$ K, prasideda terminė disociacija. Disociacijos laipsnis yra 72,37 %. Apskaičiuokite, kiek molekulių vandenilio reikia paimti vienam molekuliui jodo, kad šioje temperatūroje 90 % jodo virstų HI (1,548 mol).

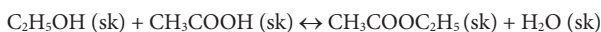


15. Kai temperatūra $T = 767 \text{ K}$ ir $P = 0,9897 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, vyksta azoto dioksido disociacija. Šiomis sąlygomis disociacijos laipsnis yra 56,6 %. Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą K_p ($K_p = 0,4714 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

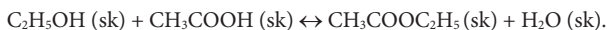


16. Cheminių reakcijų $\text{H}_2\text{O}(\text{d}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{d}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{d})$ ir $\text{CO}_2(\text{d}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{d}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{d})$, kai temperatūra $T = 1500 \text{ K}$ ir sistemos slėgis $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, disociacijos laipsniai atitinkamai yra lygūs $\alpha_1 = 2,21 \cdot 10^{-4}$ ir $\alpha_2 = 4,8 \cdot 10^{-4}$. Apskaičiuokite cheminės reakcijos $\text{CO}(\text{d}) + \text{H}_2\text{O}(\text{d}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{d}) + \text{H}_2(\text{d})$ pusiausvyros konstantą, kai temperatūra $T = 1500 \text{ K}$ ($K_p = 0,31$).

17. Cheminės reakcijos pusiausvyros konstanta $K_p = 3,8$. Kiek susidarys etilo acetato, jei sumaišysime 0,5 mol etanolio su 1,5 mol etano (acto) rūgšties?



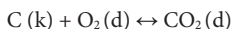
18. Sumaišius 1 molį etanolio ir 1 molį etano (acto) rūgšties, vyksta reakcija:



Esant pusiausvyrai, reakcijos mišinyje yra po 1/3 mol alkoholio ir rūgšties bei po 2/3 mol etilo acetato ir vandens. Apskaičiuokite: a) pusiausvyros konstantą K_c ; b) susidarančio etilo acetato kiekį, jei būtų paimta 3 mol etanolio ir 1 mol acto rūgšties.

19. Sumaišius viename litre 1 mol etanolio ir 1 mol acto rūgšties, susidaro 0,667 mol etilo acetato. Apskaičiuokite, kiek susidarys etilo acetato, jeigu 4 lituose sumaišysime 8 mol etanolio su 4 mol acto rūgšties.

20. Cheminei reakcijai pasiekus pusiausvyrą, kai temperatūra $T = 1573 \text{ K}$, mišinyje buvo 22,5 % (V/V) CO_2 . Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą K_p ($K_p = 3,46$).



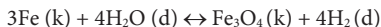
21. 2,94 mol jodo ir 8,1 mol vandenilio reaguoja palaikant pastovų tūrį ir pastovią temperatūrą. Esant pusiausvyrai, susidaro 5,64 molio vandenilio jodido. Kiek susidarys HI toje pačioje temperatūroje, jei naudosime 12,7 g jodo ir 6 g vandenilio?

22. Kai $T = 1000 \text{ K}$ ir $P = 0,981 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, o vandenilio dalinis slėgis yra $0,653 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Geležis ir vandens garai reaguoja pagal lygtį:



Apskaičiuokite: a) pusiausvyros konstantą K_p ; b) vandenilio dalinį slėgį, kai $T = 1000 \text{ K}$, jei vandens garų dalinis slėgis būtų lygus $0,267 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

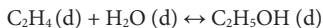
23. Cheminės reakcijos pusiausvyra nusistovi, kai $T = 473$ K, tuo atveju, jei vandens garų dalinis slėgis yra $4,61 \cdot 10^5$ Pa, o vandenilio – $93,8 \cdot 10^5$ Pa. Apskaičiuokite vandens garų ir vandenilio molines dalis pusiausvyros mišinyje, jei bendras sistemos slėgis yra lygus $1,58 \cdot 10^5$ Pa.



24. Cheminei reakcijai pasiekus pusiausvyrą, kai temperatūra $T = 900$ K, daliniai slėgiai buvo: $p_{\text{H}_2} = 9570,94$ Pa ir $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6571,69$ Pa. Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą K_c ir mišinio sudėtį % (V/V) esant pusiausvyrai ($K_c = 0,6866$; $\text{H}_2 = 59,3$ % (V/V), $\text{H}_2\text{O} = 40,7$ % (V/V)).



25. Taikydami Tiomkino ir Švarcmano metodą, apskaičiuokite cheminės reakcijos pusiausvyros konstantą, kai temperatūra $T = 500$ K. Reikalingus duomenis rasite lentelėse (2.1 lentelė ir priede 1 lentelė) ($K_p = 8,233 \cdot 10^{-4}$).



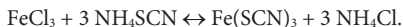
2.5. Laboratoriniai darbai. Cheminės pusiausvyros tyrimai

Tikslas

Susipažinti su chemine pusiausvyra tirpaluose, išmokti taikyti Le Šateljė principą cheminėse reakcijose, naudojantis eksperimentiniais duomenimis apskaičiuoti cheminės reakcijos pusiausvyros konstantos vertę, reakcijos standartinę laisvąją energiją ir pusiausvyros konstantos vertę, kai yra kita negu eksperimento metu palaikoma temperatūra.

1 darbas. Medžiagų koncentracijos įtaka cheminei pusiausvyrai

Reaguojant geležies trichloridui su amonio arba kalio rodanidu, susidaro raudonos spalvos geležies rodanido ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$) tirpalas:



Ši reakcija yra grįžtamoji. Keičiant medžiagų koncentracijas, galima stebėti aptariamą reakcijos pusiausvyros poslinkį pagal geležies rodanido tirpalo raudonos spalvos intensyvumo kitimą. Mažėjant geležies rodanido koncentracijai tirpale, raudona spalva blunka, ir atvirkščiai: didėjant jo koncentracijai, raudona spalva intensyvėja.

Prietaisai ir indai:

Stiklinė 100 ml

Mėgintuvėliai

Pipetės 10 ml

Cheminiai reagentai ir tirpalai:0,01 mol/l FeCl₃0,01 mol/l NH₄SCN arba KSCN tirpalasFeCl₃ ir KSCN koncentruoti tirpalaiNH₄Cl arba KCl**Darbo eiga**

Į stiklinę įpilama 10 ml 0,01 mol/l FeCl₃ ir 10 ml 0,01 mol/l NH₄SCN tirpalų. Gautas raudonos spalvos tirpalas lygiomis dalimis išpilstomas į keturis mėgintuvėlius. Pirmasis mėgintuvėlis paliekamas palyginti. Į antrąjį mėgintuvėlį įlašinami keli lašai koncentruoto FeCl₃ tirpalo, į trečiąjį – keli lašai koncentruoto NH₄SCN, į ketvirtąjį įberiamas nedidelis kiekis kristalinio amonio chlorido. Mėgintuvėlis purtomas, kad druska greičiau ištirptų. Antrojo, trečiojo ir ketvirtojo mėgintuvėlių tirpalų spalva lyginama su pirmojo.

Duomenų tvarkymas

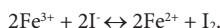
Remiantis Le Šateljė principu, rašomos išvados ir paaiškinama, kuria kryptimi pasislinko pusiausvyra antrajame, trečiajame ir ketvirtajame mėgintuvėliuose. Parašykite tiriamos reakcijos pusiausvyros konstantos lygtį.

2 darbas. Pusiausvyros konstantos nustatymas

Trivalentės geležies redukcija vyksta iki nusistovint pusiausvyrai:



arba jonine forma:



Šios reakcijos pusiausvyros konstanta išreiškiama lygtimi:

$$K_c = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot c_{\text{I}_2}}{c_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot c_{\text{I}^-}^2} \quad (2.36)$$

Prietaisai ir indai:

Kūginės kolbos 250 ml

Pipetės 5, 10, 15, 25, 50 ml

Biuretė 25 ml

Cheminiai reagentai ir tirpalai:0,03 mol/l FeCl₃

0,03 mol/l KI

0,02 mol/l Na₂S₂O₃

1 % krakmolo tirpalas (1 g tirpaus krakmolo sutrinama porcelianinėje grūstuvėje su 10 ml karšto distiliuoto vandens. Sutrinta tyrė supilama maišant į 90 ml verdančio distiliuoto vandens, įlašinami 2 lašai druskos rūgšties ir virinama 3–5 min. Ataušintas ir per parą nusistojęs tirpalas, jei jame yra tirščių, filtruojamas).

Darbo eiga

Į vieną kolbą įpilama x ml 0,03 mol/l FeCl₃, į kitą – y ml 0,03 mol/l KI (x ir y kiekius nurodo dėstytojas). Kolbos 20-čiai minučių pastatomos į termostatą, kuriame palaikoma 25 °C temperatūra (jeigu nėra termostato, reakcija tiriama kambario temperatūroje). Po to tirpalai sumaišomi. Fiksuojamas supylimo laikas, ir mišinys dar 20 min. laikomas termostate. Po to, neišėmus kolbos iš termostato, pipete paimamas 15 ml bandinys, supilamas į kūginę kolbą, praskiedžiamas distiliuotu vandeniu ir tuoj pat titruojamas 0,02 mol/l natrio tiosulfato tirpalu. Titruojama iki šiek tiek gelsvos spalvos. Po to įlašinami keli lašai krakmolo tirpalo, ir titruojama, kol pranyks mėlyna spalva.

Praėjus 20 min. po pirmo bandinio paėmimo, vėl imama 15 ml mišinio (prieš tai pipetę praplovus reakcijos mišiniu) ir titruojama. Trečiasis bandinys imamas vėl po 20 min. ir t. t. Bandymas atliekamas tol, kol titruoti sunaudojamo natrio tiosulfato tirpalo kiekis nebekinta. Tuomet laikoma, kad reakcijos pusiausvyra yra nusistovėjusi.

Duomenų tvarkymas

Apskaičiuojama reakcijos pusiausvyros konstanta K_c (2.36 lygtis), naudojant pusiausvirąsias koncentracijas. Jos apskaičiuojamos taip:

$$c_{I_2} = \frac{1}{2} c_{N, Na_2S_2O_3} \frac{V_1}{V_2};$$

čia $c_{N, Na_2S_2O_3}$ – natrio tiosulfato tirpalo molinė ekvivalentų (normalinė) koncentracija mol/l; V_1 – jodui titruoti sunaudotas natrio tiosulfato kiekis pusiausvyrai nusistovėjus ml; V_2 – titruoti paimto reakcijos mišinio kiekis ml.

Fe²⁺ pusiausviroji koncentracija bus lygi dvigubai susidariusio jodo koncentracijai:

$$c_{\text{Fe}^{2+}}^2 = 2c_{\text{I}_2}.$$

Fe³⁺ pusiausviroji koncentracija bus lygi jos pradinei koncentracijai, atėmus susidariusios divalentės geležies koncentraciją. Pradinė Fe³⁺ koncentracija apskaičiuojama įvertinant praskiedimą, kai buvo maišomi tirpalai:

$$c_{\text{Fe}^{3+}, \text{prad.}} = c_{N, \text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{x}{x+y};$$

čia $c_{N, \text{Fe}^{3+}}$ – FeCl₃ tirpalo molinė ekvivalentų (normalinė) koncentracija mol/l; x ir y – reakcijai paimtų FeCl₃ ir KI kiekiai ml.

Pusiausviroji trivalentės geležies koncentracija bus lygi:

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{N, \text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{x}{x+y} - 2c_{\text{I}_2}.$$

I⁻ pusiausviroji koncentracija bus lygi jos pradinei koncentracijai, atėmus susidariusio jodo koncentraciją. Pradinė I⁻ koncentracija apskaičiuojama analogiškai kaip Fe³⁺ koncentracija:

$$c_{\text{I}^-, \text{prad.}} = c_{N, \text{I}^-} \cdot \frac{y}{x+y}.$$

Pusiausviroji jodido koncentracija bus lygi:

$$c_{\text{I}^-} = c_{N, \text{I}^-} \cdot \frac{y}{x+y} - \frac{1}{2}c_{\text{I}_2}.$$

Apskaičius pusiausvirąsias koncentracijas, apskaičiuojama pusiausvyros konstanta K_c (2.36 lygtis).

Pagal van't Hooft lygtį apskaičiuojama reakcijos standartinė laisvoji energija ΔF^0 :

$$\Delta F^0 = -RT \cdot \ln K_c. \quad (2.37)$$

Reakcijos pusiausvyros konstanta kitoje temperatūroje (temperatūrą nurodo dėstytojas) apskaičiuojama naudojant integruotą van't Hooft lygtį (2.24 lygtis). Reakcijos šiluminį efektą $\Delta_r H$ galima sužinoti pagal reaguojančių medžiagų susidarymo šilumą (1.4 lygtis). Kadangi reakcija vyksta vandeniniame tirpale tarp jonų, $\Delta_r H$ apskaičiuoti pasinaudosime jonų susidarymo šiluminiais efektais 25 °C temperatūroje, kurių dydžius randame lentelėje (priede 4 lentelė). Laikant, kad $\Delta_r H$ temperatūrų intervale tarp T_1 ir T_2 praktiškai yra pastovus dydis, pagal 2.24 lygtį apskaičiuojama pusiausvyros konstanta K_c^1 temperatūroje T_2 .

Ekspirimentiniai ir skaičiavimo duomenys surašomi į 2.2 lentelę.

2.2 lentelė. Eksperimentiniai ir skaičiavimo duomenys

$x = \dots\text{ml}$; $y = \dots\text{ml}$; $T_1 = \dots\text{K}$; $T_2 = \dots\text{K}$.

Bandinio paėmimo laikas	Sunaudota $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Pradinės koncentracijos	Pusiausviro- sios koncentracijos	K_c	ΔF^0	$\Delta_r H$	K_c^{-1}
20		$c_{\text{Fe}^{3+}, \text{prad.}} =$	$c_{\text{I}_2} =$				
40		$c_{\text{I}^-, \text{prad.}} =$	$c_{\text{Fe}^{2+}} =$				
60			$c_{\text{Fe}^{3+}} =$				
80			$c_{\text{I}^-} =$				

Klausimai savarankiškam darbui

1. Apibūdinkite sąvoką „pusiausvyroji būseną“.
2. Į kurią pusę pasislinks reakcijos $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} \leftrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$ cheminė pusiausvyra įpylus: a) FeCl_3 ; b) KI ?
3. Užrašykite reakcijos $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{SCN} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ pusiausvyros konstantos lygtį.
4. Į kurią pusę pasislinks reakcijos $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} \leftrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$ cheminė pusiausvyra įpylus FeCl_2 ir kodėl?

3. FAZIŲ PUSIAUSVYRA IR TIRPALAI

Medžiagos, sudarančios termodinaminę sistemą, gali būti įvairių termodinaminį būsenų: dujinės, skystos ir kietos. Pagal tai sistemos skirstomos į homogenines ir heterogenines.

Kiekviena heterogeninė sistema susideda iš atskirų fazių. *Faze* vadinama visuma sistemos dalių, pasižyminčių vienoda chemine sudėtimi, tomis pačiomis termodinaminėmis savybėmis ir atskirtų nuo kitų dalių aiškaus paviršiaus. Pagrindinis fazių pusiausvyros dėsnis – Gibso fazių taisyklė:

$$f + l = k + 2; \quad (3.1)$$

čia f – fazių skaičius; l – laisvės laipsnių skaičius (gali būti teigiamas sveikas skaičius arba nulis). Tai skaičius parametų (pavyzdžiui, temperatūros, slėgio, koncentracijos), kuriuos keičiant fazių skaičius pusiausvyros metu nekinta; k – skaičius komponentų, t. y. sistemos sudedamųjų dalių, kurias galima išskirti iš sistemos kaip vienines medžiagas.

Sistemos, kurias sudaro vienas komponentas, vadinamos *vienkomponentėmis*, du – *dvikomponentėmis*, trys – *trikomponentėmis* ir t. t. Paprasčiausia heterogeninė sistema susideda iš vieno komponento ($k = 1$). Kadangi sistema yra vienkomponentė, koncentracija neįvertinama ir sistemos būseną apibūdinama dviem parametrais – slėgiu P ir temperatūra T . Pagal fazių taisyklę didžiausias fazių skaičius tokioje sistemoje, pasiekus pusiausvyrą, yra 3 (kai $k = 1, l = 0$, tai $f = 3$). Fazinio virsmo metu slėgio priklausomybė nuo temperatūros, kai sistema yra pusiausvyros būsenos, išreiškiama *Klapeirono lygtimi*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T\Delta V}; \quad (3.2)$$

čia $\Delta_v H$ – fazinio virsmo šiluminis efektas (pavyzdžiui, garavimo, lydymosi, sublimacijos, polimorfino virsmo šiluma).

Dviejų fazių pusiausvyrosios temperatūros priklausomybė nuo slėgio išreiškiama lygtimi:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta_v H}. \quad (3.3)$$

3.1 pavyzdys. Vandens savitasis tūris, kai temperatūra $0\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{sk} = 1 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ ($1\text{ cm}^3/\text{g}$), o ledo $V_k = 1,091 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ ($1,091\text{ cm}^3/\text{g}$). Ledo lydymosi šiluma $\Delta_v H = 334,96 \cdot 10^3\text{ J}$. Reikia apskaičiuoti ledo lydymosi temperatūros pokytį, kai slėgis pasikeičia $1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$ (1 atm).

Sprendimas

Pertvarkę 3.3 lygtį, gauname:

$$\frac{dT}{T} = \frac{(V_{sk} - V_k)}{\Delta_v H} dP.$$

Tarkime, kad V_{sk} , V_k ir $\Delta_v H$ nepriklauso nuo slėgio. Integruvę šią lygtį, gauname:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{(V_{sk} - V_k)}{\Delta_v H} \cdot (P - P_0).$$

Kadangi $T - T_0 = \Delta T \ll T_0$ ir $\ln \frac{T}{T_0} = \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) \approx \frac{\Delta T}{T_0}$, gauname:

$$\Delta T = T_0 \frac{V_{sk} - V_k}{\Delta_v H} \cdot \Delta P.$$

Įrašę žinomus dydžius į lygtį, gauname:

$$\Delta T = \frac{273 \cdot (1 \cdot 10^{-3} - 1,091 \cdot 10^{-3}) \cdot 1,0133 \cdot 10^5}{334,96 \cdot 10^3} = -0,0075^\circ \text{C}.$$

Klapeirono (3.2) lygtis retai naudojama, nes joje yra net keturios susijusios funkcijos: slėgis P , fazinio virsmo šiluma $\Delta_v H$ ir abiejų fazių tūriai, kurie priklauso nuo temperatūros. Taigi vieną iš šių funkcijų galima apskaičiuoti tik žinant kitas tris. Jei garų slėgis nedidelis, šią lygtį galima supaprastinti:

– Pirmoji prielaida: skysčio arba kietos medžiagos tūris, palyginti su tokios pat masės garų tūriu, esti labai mažas ir į jį galima neatsižvelgti. Taigi galima manyti, kad ΔV lygus garų tūriui V .

– Antroji prielaida: garams galioja idealiųjų dujų dėsniai.

Tuomet 3.2 lygtis įgauna tokį pavidalą:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}. \quad (3.4)$$

Ši lygtis vadinama *Klauzijaus (Klausius)* ir *Klapeirono lygtimi*. Dažnai naudojamos šios lygties integruota dviejų temperatūrų T_1 ir T_2 intervale forma:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_v H (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (3.5)$$

Pagal šią lygtį galima apskaičiuoti garavimo šilumą $\Delta_g H$ (sakykime, kad $\Delta_g H$ yra pastovus, nuo temperatūros nepriklausantis dydis), nustačius garų slėgį esant dvejopai temperatūrai. Gauti skaičiavimo rezultatai yra patenkinami, kai temperatūros intervalas $T_2 - T_1$ nėra didelis. Plačiame temperatūrų intervale garavimo šiluma kinta: didinant temperatūrą, $\Delta_g H$ labai sumažėja.

Norint nustatyti tikslesnę garų slėgio priklausomybę nuo temperatūros dideliame temperatūros intervale, reikia integruoti 3.4 lygtį, atsižvelgiant į $\Delta_g H$ priklausomybę nuo temperatūros. Ši priklausomybė gali būti išreikšta empirine lygtimi:

$$\Delta_g H = \Delta H_0 + \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3 + \dots$$

Įrašę šią $\Delta_g H$ išraišką į Klauzijaus ir Klapeirono lygtį bei pastarąją suintegravę, gauname:

$$\ln P = + \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_0}{T} + \Delta a \ln T + \Delta bT + \dots + I \right). \quad (3.6)$$

3.2 pavyzdys. Tiriamojo skysčio garų slėgiai, kai temperatūra 10 °C ir 20 °C, atitinkamai yra lygūs $0,75 \cdot 10^5$ Pa ir $1,0739 \cdot 10^5$ Pa. Reikia apskaičiuoti molinę garavimo šilumą.

Sprendimas

Skaičiuodami naudosime 3.5 lygtį:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_g H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2};$$

čia $p_2 = 1,0739 \cdot 10^5$ Pa; $p_1 = 0,75 \cdot 10^5$ Pa; $T_2 = 273 + 20$ °C = 293 K; $T_1 = 273 + 10$ °C = 283 K; $R = 8,315$ J/(mol·K).

Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\ln \frac{1,0739 \cdot 10^5}{0,75 \cdot 10^5} = \frac{\Delta_g H(293 - 283)}{8,314 \cdot 283 \cdot 293},$$

$$\Delta_g H = 24720 \text{ J/mol}.$$

3.3 pavyzdys. Etanolio savitoji garavimo šiluma $\Delta_g H = 887,664 \cdot 10^3$ J/kg. Sočiųjų garų slėgis $P_1 = 0,721 \cdot 10^5$ Pa, kai temperatūra $T_1 = 343$ K. Reikia apskaičiuoti garų slėgį, kai $T_2 = 353$ K.

Sprendimas

Skaičiuodami naudosime 3.5 lygtį. Kadangi universaliosios dujų konstantos R matavimo vienetas yra J/(molK), reikia apskaičiuoti vieno molio savitąją garavimo šilumą. Etanolio molekulinė masė – 46,0 g/mol, todėl 1 kg etanolio sudarys 21,74 mol. Apskaičiavę gauname, kad $\Delta_g H = 40830,00$ J/mol.

Įrašę žinomus dydžius į 3.5 lygtį, gauname:

$$\ln P_2 = \frac{\Delta_g H(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1} + \ln P_1,$$

$$\ln P_2 = \frac{40830 \cdot (353 - 343)}{8,315 \cdot 343 \cdot 353} + \ln 0,721 \cdot 10^5 = 11,591,$$

$$P_2 = 1,081 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

Vienkomponentės sistemos būsenai apibūdinti užteko dviejų parametrų – slėgio ir temperatūros. *Dvikomponentei sistemai* nusakyti jų neužtenka, nes čia kintamasis dydis yra ir sistemos sudėtis. Todėl reikia naudoti trečią parametru, charakterizuojantį jos sudėtį – koncentraciją.

Dvikomponentės sistemos sudėtis ir jos atskirų fazių sudėtys gali keistis. Kintamos sudėties fazės gali būti dujinės, skystos ir kietos. Homogeninė sistema, kuri susideda iš dviejų (arba daugiau) komponentų ir kurios sudėtis gali nuosekliai tam tikru laipsniu keistis, vadinama *tirpalu*. Dažniausiai tai būna skystieji tirpalai – molekulinio dispersiškumo ir kintamos sudėties dispersinės sistemos. Jose mažiausiai dvi medžiagos esti pasiskirsčiusios viena kitoje kaip molekulės arba kitokios panašaus dydžio dalelės (jonai, atomai). Tirpalai gali būti klasifikuojami pagal įvairius požymius: agregatinę būseną, ištirpintos medžiagos koncentraciją ir tirpiklio kilmę, taip pat elektrolitus ir neelektrolitus.

Tikraisiais tirpalais vadiname tirpalus, kuriuose tolygiai yra pasiskirstę tirpinio atomai, molekulės ar jonai. Tikrieji tirpalai yra homogeniniai.

3.1. Praskiestieji tirpalai

Tirpalams būdingos kai kurios savybės, kurios nepriklauso nuo ištirpintos medžiagos kilmės, tik nuo jos molinės koncentracijos. Tai tarpusavyje susijusios savybės, vadinamos *koligatyviosiomis savybėmis*. Praskiestųjų tirpalų, kurių būvis artimas idealiems tirpalams, koligatyviosios savybės yra: sočiųjų garų slėgio depresija (nuokrytis), stingimo temperatūros depresija (nuokrytis), virimo temperatūros didėjimas ir osmosinis slėgis.

3.1.1. Tirpalų garų slėgis

Eksperimentuojant su tirpalais, jų termodinaminių savybių pokyčius sunku registruoti tiriant pačius tirpalus. Daug paprasčiau tam naudoti garus (tarp jų ir tirpalo yra pusiausvyra). Garai, tarp kurių ir tirpalo tam tikroje temperatūroje yra dinaminė pusiausvyra, vadinami

sočiaisiais garais. Garavimas yra endoterminis procesas. Todėl pagal Le Šateljė principą kuo aukštesnė temperatūra, tuo didesnis garavimo greitis.

Ištirpinta nelaki medžiaga sumažina tirpiklio garų slėgį. Šis garų slėgio sumažėjimas vadinamas *garų slėgio depresija* (nuokryčiu) Δp :

$$\Delta p = p_0 - p; \quad (3.6)$$

čia p_0 – garų slėgis virš gryno tirpiklio; p – garų slėgis virš tirpalo.

Garų slėgio depresijos ir praskiesto tirpalo koncentracijos kiekybinį ryšį išreiškia *Raulio (Raoult) dėsnis: tirpalo garų slėgio depresija yra lygi ištirpusios medžiagos molinei daliai*:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \chi_2; \quad (3.7)$$

čia $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$ – garų slėgio depresija; n_1 – tirpiklio molekulių kiekis; n_2 – tirpinio (ištirpusios medžiagos) molekulių kiekis; χ_2 – tirpinio molinė dalis.

Raulio dėsnis gali būti užrašytas taip:

$$\Delta p = p_0 \cdot \chi_2. \quad (3.8)$$

Iš 3.8 lygties matome, kad toje pačioje temperatūroje tirpalo garų slėgio depresija yra lygi tirpiklio garų slėgiui, padaugintam iš tirpinio molinės dalies. Po tam tikrų pertvarkymų galima gauti tokią lygtį:

$$\Delta p = p_0 \cdot \chi_1; \quad (3.9)$$

čia $\chi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ – tirpiklio molinė dalis.

Pateiktos lygtys galioja praskiestiems neelektrolitų tirpalams. Jei susidarant tirpalui atsiranda daugiau (pavyzdžiui, dėl elektrolitinės disociacijos) arba mažiau dalelių, tai vietoje 3.7 lygties reikia naudoti šią lygtį:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{i n_2}{n_1 + n_2}; \quad (3.10)$$

čia i – izotoninis van't Hoffs koeficientas.

Pertvarkę 3.7 lygtį, gauname:

$$M_2 = M_1 \frac{m_2}{m_1 \left(\frac{\Delta p}{p_0} \right)}; \quad (3.11)$$

čia M_1 – tirpiklio molekulinė masė; M_2 – tirpinio molekulinė masė; m_1 – tirpiklio masė; m_2 – tirpinio masė.

Matome, kad pagal garų slėgio depresijos Δp matavimus galima apskaičiuoti nelakios ištirpusios medžiagos molekulinę masę.

3.4 pavyzdys. Vandeninio tirpalo, kuriame ištirpinta nelaki medžiaga, garų slėgis yra 2 % mažesnis už gryno vandens garų slėgį. Reikia apskaičiuoti tirpalo molialinę koncentraciją.

Sprendimas

Kadangi ištirpinta nelaki medžiaga negaruoja, tirpalo garų slėgis sutaps su tirpiklio garų slėgiu virš tirpalo. Todėl skaičiuodami naudosime 3.7 lygtį. Tarkime, kad gryno tirpiklio garų slėgis $p_0 = 100\%$. Tuomet garų slėgis virš tirpalo bus $p = 100\% - 2\% = 98\%$. Įrašę duomenis į 3.7 lygtį, gauname:

$$\frac{100 - 98}{100} = \chi_2,$$

$$\chi_2 = 0,02.$$

Molialinei koncentracijai c_m sužinoti apskaičiuosime tirpinio molekulių kiekį n_2 1000 g vandens.

Vandens molekulių kiekis n_1 lygus:

$$n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56;$$

čia 18 – vandens molekulinė masė.

Įrašę žinomus dydžius į 3.7 lygtį, gauname:

$$0,02 = \frac{n_2}{55,56 + n_2},$$

$$n_2 = m = 1,134 \text{ (mol/1000 g H}_2\text{O)}.$$

3.5 pavyzdys. Dietilo eterio garų slėgis, kai temperatūra 25 °C, yra $p = 0,71421 \cdot 10^5$ Pa. Reikia apskaičiuoti garų slėgį tirpalo, kuriame ištirpinta 2 g benzaldehido (C_7H_6O) 100-te gramų dietilo eterio, kai temperatūra 25 °C (benzaldehydas šiomis sąlygomis negaruoja).

Sprendimas

Skaičiuodami naudosime 3.7 lygtį. Labai mažos koncentracijos tirpale į tirpinio molekulių kiekį n_2 šios lygties vardiklyje galima neatsižvelgti.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Apskaičiuojame, kiek yra benzaldehido ir dietilo eterio molekulių:

$$n_2 = \frac{2}{106} = 0,019 \text{ mol},$$

$$n_1 = \frac{100}{74} = 1,35 \text{ mol};$$

čia 106 ir 74 – atitinkamai benzaldehido ir dietilo eterio molekulinė masė g/mol.

Išrašę žinomus dydžius į modifikuotą lygtį, gauname:

$$\frac{0,71421 \cdot 10^5 - p}{0,71421 \cdot 10^5} = \frac{0,019}{1,35},$$

$$p = 0,704 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

3.1.2. Tirpalų virimo temperatūros pakilimas

Virimas – tai fazinis virsmas, kai skystis virsta garais. Garo burbuliukai susidaro visame skysčio tūryje. Skysčio virimo temperatūra vadinama tokia temperatūra, kuriai esant sočiųjų garų slėgis virš skysčio susilygina su aplinkos slėgiu. Tirpalai verda aukštesnėje temperatūroje negu gryni tirpikliai. Tirpalo ir tirpiklio virimo temperatūrų skirtumas vadinamas tirpalo *virimo temperatūros pakilimu* ΔT_v :

$$\Delta T_v = T_2 - T_1; \quad (3.12)$$

čia T_1 ir T_2 – atitinkamai tirpiklio ir tirpalo virimo temperatūra.

Tirpalų virimo temperatūros pakilimas yra proporcingas tirpinio (ištirpusios medžiagos) molekulių skaičiui:

$$\Delta T_v = K_{eb} \cdot n_2; \quad (3.13)$$

čia K_{eb} – ebulioskopinė konstanta, kartais vadinama moliniu virimo temperatūros pakilimu.

Ebulioskopinės konstantos skaitinė vertė priklauso nuo tirpiklio kilmės ir nuo pasirinktų vienetų medžiagos koncentracijai išreikšti. Pavyzdžiui, kai $n_2 = 1$ mol, tai $K_{eb} = \Delta T_v$. Todėl ebulioskopinė konstanta yra molinis virimo temperatūros pakilimas, kuris eksperimentiškai nustatomas tada, kai sutartame tirpiklio kiekyje, pavyzdžiui, 1000 gramų, yra ištirpintas tiriamosios medžiagos 1 mol. Ši konstanta nustatoma naudojant 3.13 lygtį, išmatavus mažos koncentracijos tirpalo ΔT_v . Ją taip pat galima apskaičiuoti pagal 3.14 lygtį:

$$K_{eb} = \frac{RT^2}{\Delta_g H n_1}; \quad (3.14)$$

čia $\Delta_g H$ – tirpiklio garavimo šiluma.

Vandens $K_{eb} = 0,512 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$; etilo alkoholio $1,14 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$; benzeno – $2,43 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$. Virimo temperatūros pakilimas matuojamas siekiant nustatyti tirpių medžiagų molekulinę masę M :

$$M = 1000 \cdot K_{eb} \cdot \frac{m_2}{\Delta T_v m_1}; \quad (3.15)$$

čia a_1 – tirpiklio kiekis; a_2 – tirpinio kiekis.

3.6 pavyzdys. Vandens savitoji garavimo šiluma virimo temperatūroje ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) $\Delta_g H = 2,26 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$. Reikia apskaičiuoti virimo temperatūrą tirpalo, paruošto ištirpinant $0,05 \text{ mol}$ nelakios medžiagos 200 -tuose gramų vandens.

Sprendimas

Virimo temperatūros pakilimą apskaičiuosime pagal 3.13 lygtį. Ebulioskopinę konstantą sužinosime pasitelkdami 3.14 lygtį:

$$K_{eb} = \frac{RT^2}{\Delta_g H \cdot n_1} = \frac{8,315 \cdot 373^2}{2,26 \cdot 10^3 \cdot 1000} = 0,512 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}).$$

Tirpalo molialinė koncentracija lygi:

$$m = 0,05 \cdot \frac{1000}{200} = 0,25.$$

Apskaičiuojame virimo temperatūros pakilimą:

$$\Delta T_v = 0,512 \cdot 0,25 = 0,128.$$

Tuomet tirpalo virimo temperatūra bus lygi:

$$T_v = 373 + 0,128 = 373,128 \text{ K}.$$

3.1.3. Tirpalų stingimo temperatūros depresija

Stingimas – tai fazinis virsmas, kai skystis virsta kieta medžiaga, kurios dalelės (kristalai) susidaro visame skysčio tūryje. Stingimo temperatūra vadinama tokia temperatūra, kai sočiųjų garų slėgis virš tirpalo lygus sočiųjų garų slėgiui virš susidarantių kietos fazės kristalų. Tirpalai

stingsta žemesnėje temperatūroje negu gryni tirpikliai. Gryno tirpiklio ir tirpalo stingimo temperatūrų skirtumas vadinamas tirpalo *stingimo temperatūros depresija (nuokryčiu)* ΔT_s :

$$\Delta T_s = T_1 - T_2; \quad (3.16)$$

čia T_1 ir T_2 – atitinkamai tirpiklio ir tirpalo stingimo temperatūra.

Tirpalų stingimo temperatūros depresija yra proporcinga tirpinio molekulių kiekiui:

$$\Delta T_s = K_{kr} \cdot n_2; \quad (3.17)$$

čia K_{kr} – krioskopinė konstanta. Ši konstanta kartais vadinama moline stingimo temperatūros depresija. Ji gali būti nustatyta eksperimentiškai, išmatavus mažos koncentracijos tirpalo ΔT_s , arba apskaičiuota pagal 3.18 lygtį:

$$K_{kr} = \frac{RT^2}{\Delta_f H n_1}; \quad (3.18)$$

čia $\Delta_f H$ – tirpiklio lydymosi šiluma.

Vandens $K_{kr} = 1,86 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$, benzono – $5,10 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$.

Tirpalų stingimo temperatūros depresija dažnai matuojama (krioskopija taikoma) medžiagų molekulinei masei nustatyti:

$$M = 1000 \cdot K_{kr} \cdot \frac{m_2}{\Delta T_s m_1}. \quad (3.19)$$

3.7 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti 15 % (m/m) vandeninio cukraus tirpalo stingimo temperatūrą.

Molinė stingimo temperatūros depresija $K_{kr} = 1,86 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$.

Sprendimas

Naudosime pertvarkytą 3.19 lygtį:

$$\Delta T_s = 1000 \cdot K_{kr} \cdot \frac{m_2}{M \cdot m_1}.$$

Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$\Delta T_s = 1000 \cdot 1,86 \cdot \frac{15}{342 \cdot (100 - 15)} = 0,96.$$

Kadangi vanduo užšąla $0 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, tai 15 % (m/m) cukraus tirpalas užšals, kai temperatūra bus:

$$0 - 0,96 = -0,96 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Krioskopinis metodas pranašesnis už ebulioskopinį, nes dažniausiai naudojamų tirpiklių krioskopinės konstantos vertės yra didesnės nei ebulioskopinės $K_{kr} > K_{eb}$. Dėl to gaunamos reliatyviai mažesnės temperatūros skirtumo ΔT matavimų paklaidos. Be to, krioskopijoje naudojama žema temperatūra, todėl nėra pavojaus, kad, matuojant ΔT , tiriamoji medžiaga suskils.

3.1.4. Tirpalų osmosinis slėgis

Atskyrus tirpalą nuo tirpiklio membrana, praleidžiančia tik tirpiklio daleles, šios skverbsis pro membraną į tirpalą. Savaiminis tirpiklio molekulių skverbimasis pro pusiau laidžią membraną į tirpalą vadinamas *osmosu*. Jei membrana skiria du skirtingos koncentracijos tirpalus, tai tirpiklis iš mažesnės koncentracijos tirpalo skverbsis į didesnės koncentracijos tirpalą. Ištirpusios medžiagos dalelių slėgis, veikiantis membraną, vadinamas *osmosiniu slėgiu*. Osmosinis slėgis lygus papildomam išoriniam slėgiui, kurį reikia suteikti tirpalui, norint nutraukti osmoso procesą. Pagal van't Hoofo dėsnį, *praskiesto neelektrolito tirpalo osmosinis slėgis lygus tam slėgiui, kurį turėtų ištirpusi medžiaga, būdama dujinės būklės ir užimdama tūrį, toje pat temperatūroje lygų tirpalo tūriui*. Osmosinis slėgis π yra matuojamas osmometru arba apskaičiuojamas pagal van't Hoofo lygtį:

$$\pi = c \cdot R \cdot T; \quad (3.20)$$

čia c – molinė koncentracija; R – universalioji dujų konstanta; T – absoliučioji temperatūra.

Įvairių medžiagų – neelektrolitų vienodos molinės koncentracijos tirpalų osmosinis slėgis toje pat temperatūroje vienodas. Tirpalai, kurių osmosinis slėgis yra vienodas, vadinami *izotoniniais*. Jei kurio nors tirpalo A osmosinis slėgis yra didesnis negu tirpalo B , sakoma, kad tirpalas A yra *hipertoninis* tirpalo B atžvilgiu arba kad tirpalas B yra *hipotoninis* tirpalo A atžvilgiu.

Tirpalų osmosinis slėgis priklauso tik nuo laisvai judančių dalelių dydžio. Suminė molekulių, jonų ir koloidinių dalelių koncentracija vadinama *osmosine koncentracija*.

Biologiškai osmosas yra labai svarbi tirpalų savybė. Jo dėka visuose organizmo skysčiuose išlaikomas pastovus osmosinis slėgis.

Tirpinant vienas medžiagas, jos disocijuoja į jonus, skyla į paprastesnes molekules arba dėl asociacijos sudaro sudėtingesnes polimerines molekules. Kitos medžiagos tirpdamos nepakinta. Todėl vienodos molinės koncentracijos tirpalai ne visuomet būna izotoniniai. Elektrolitų

tirpaluose dalelių (jonų ir molekulių) skaičius dėl disociacijos (arba asociacijos) neatitinka molialinės koncentracijos. Stipriųjų elektrolitų tirpaluose gali vykti asociacija susidarant sudėtingoms polimerinėms molekulėms. Pavyzdžiui, silpno elektrolito tirpalo osmosinė koncentracija dėl disociacijos yra didesnė už tos pačios molinės koncentracijos neelektrolito tirpalo osmosinę koncentraciją. Todėl, taikant van't Hoofo dėsnį, naudojamas izotoninis van't Hoofo koeficientas i :

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T. \quad (3.21)$$

Teoriškai apskaičiuota elektrolitų tirpalų stingimo temperatūros depresija (virimo temperatūros pakilimas) taip pat skiriasi nuo nustatytos eksperimentiškai. Todėl, skaičiavimams naudojant anksčiau užrašytas lygtis, pridedamas izotoninis van't Hoofo koeficientas. Izotoniniam koeficientui apskaičiuoti pasitelkiama 3.22 lygtis:

$$i = \frac{\pi_{\text{eksp.}}}{\pi_{\text{teor.}}} = \frac{\Delta T_{s,\text{eksp.}}}{\Delta T_{s,\text{teor.}}}; \quad (3.22)$$

čia $\pi_{\text{eksp.}}$ – eksperimentiškai nustatytas silpno elektrolito osmosinis slėgis; $\pi_{\text{teor.}}$ – elektrolito osmosinis slėgis apskaičiuotas pagal 3.20 lygtį; $\Delta T_{s,\text{eksp.}}$ – eksperimentiškai nustatyta elektrolito stingimo temperatūros depresija; $\Delta T_{s,\text{teor.}}$ – stingimo temperatūros depresija, apskaičiuota pagal 3.17 lygtį.

Izotoninį koeficientą taip pat galima apskaičiuoti naudojant 3. 23 lygtį:

$$i = \alpha \cdot v + (1 - \alpha) = \alpha(v - 1) + 1; \quad (3.23)$$

čia α – tirpinio disociacijos (arba asociacijos) laipsnis, išreikštas vieneto dalimis; v – dalelių kiekis, kuris susidarė suskilus elektrolito molekulei (arba viena molekulė sudarė v polimerinių dalelių).

3.8 pavyzdys. 10 m³ tirpalo yra ištirpinta 0,8718 kmol cukraus, kai temperatūra 291 K. Šis tirpalas yra izoosmosinis NaCl tirpalui, kurio koncentracija lygi 29,232 kg/m³. Reikia apskaičiuoti NaCl tariamąjį disociacijos laipsnį ir izotoninį koeficientą.

Sprendimas

Apskaičiuojame NaCl molių kiekį. Tarkime, kad NaCl nedisociuoja į jonus:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{29,232}{58,5} = 0,4997 \text{ kmol};$$

čia 58,5 – NaCl molekulinė masė.

Molių kiekiai tirpaluose nevienodi $n_1 > n_2$ ($n_1 = 0,8718$ kmol). Kadangi tirpalai izoosmosiniai, šios NaCl druskos disocijavusių dalelių skaičius tirpale turi būti lygus n_1 . Disocijavusio NaCl molių kiekis bus lygus:

$$n = n_1 - n_2 = 0,8718 - 0,4997 = 0,3721 \text{ kmol.}$$

Apskaičiuojame disociacijos laipsnį:

$$\alpha = \frac{n}{n_2} = \frac{0,3721}{0,4997} = 0,745$$

arba procentais: $\alpha = 74,5\%$.

Izotoninį koeficientą apskaičiuojame pagal 3.23 lygtį:

$$i = \alpha \cdot (v - 1) + 1 = 0,745 \cdot (2 - 1) + 1 = 1,745.$$

3.2. Skysčių mišiniai

Taikant Raulio dėsnį dvikomponenčiam skysčių mišiniui, reikia atsižvelgti į tai, kad abu mišinio (tirpalo) komponentai yra lakūs ir jiems būdingas tam tikras dalinis slėgis. Lakiais mišiniais vadinami tirpalai, kai abu jų komponentai yra lakūs skysčiai, kuriems būdingas didelis dalinis garų slėgis esant tam tikrai temperatūrai. Todėl:

$$p_1 = p_1^0 \cdot \chi_1 \quad (3.24)$$

ir

$$p_2 = p_2^0 \cdot \chi_2; \quad (3.25)$$

čia p_1 ir p_2 – pirmojo ir antrojo komponento garų slėgiai mišinyje; p_1^0 ir p_2^0 – atitinkamai gryno pirmojo ir gryno antrojo komponentų garų slėgiai tam tikroje temperatūroje; χ_1 ir χ_2 – pirmojo ir antrojo komponentų molinės dalys.

Iš 3.24 ir 3.25 lygčių matyti, kad kiekvieno komponento dalinis garų slėgis tirpale yra lygus grynos medžiagos garų slėgiui, padaugintam iš jo molinės dalies.

Dvikomponenčių skysčių mišinių komponentai gali maišytis neribotai ir sudaryti tik vieną skystą fazę (neribotas abiejų skysčių tarpusavio tirpumas). Šiems mišiniams galioja lygtis:

$$\frac{dP}{d\chi_2} = \frac{dp_2}{d\chi_2} \cdot \left(1 - \frac{\chi_2}{\chi_1} \cdot \frac{\chi_1'}{\chi_2'} \right); \quad (3.26)$$

čia P – bendras garų slėgis virš lakių skysčių mišinio ($P = p_1 + p_2$); p_1 ir p_2 – pirmojo ir antrojo komponentų daliniai slėgiai tam tikroje temperatūroje; χ_1 ir χ_2 – atitinkamai pirmojo ir antrojo

komponentų molinės dalys tirpale; χ_1' ir χ_2' – pirmojo ir antrojo komponentų molinės dalys garuose, kai tarp jų ir skysto lakaus mišinio yra pusiausvyra.

3.26 lygtis yra pagrindinė binarinių skystų lakių mišinių lygtis, kai abiejų skysčių tarpusavio tirpumas yra neribotas, o santykis $\frac{\chi_2}{\chi_1} \cdot \frac{\chi_1'}{\chi_2'}$ vadinamas atskyrimo koeficientu.

Lakaus mišinio atskyrimo koeficiento dydis priklauso nuo mišinio sudėties. Kuo labiau skysto lakaus mišinio sudėtis skiriasi nuo garų, tarp kurių ir skysto mišinio yra pusiausvyra, sudėties, tuo labiau atskyrimo koeficientas skiriasi nuo vieneto ir tuo lengviau distiliacijos metu suskirstyti lakų mišinį į komponentus.

Kai du skysčiai visai nesimaišo, t. y. netirpsta vienas kitame, kiekvieno tokio mišinio komponento garų slėgis nepriklauso nuo kito skysčio garų slėgio. Todėl: $P = p_1^0 + p_2^0$. Dėl nesimaišančių skysčių garų slėgio adityvumo mišinys visada distiluojasi žemesnėje temperatūroje negu kiekvieno mišinio komponento virimo temperatūra esant tam slėgiui. Tuo yra pagrįsta *distiliacija vandens garais*, kuri plačiai naudojama organinėje chemijoje. Taip distiluojamos vandenyje netirpios medžiagos, ypač kai jos lengvai skyla aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje.

Aukštesnėje temperatūroje verdančio komponento (dažniausiai organinės medžiagos) kiekis a_1 , kurį galima distiluoti su a_2 kiekiu vandens garų, apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{M_1}{M_2}; \quad (3.27)$$

čia M_1 ir M_2 – atitinkamai pirmojo ir antrojo komponentų molekulinė masė. Santykis m_1/m_2 vadinamas vandens garų sunaudojimo koeficientu.

3.9 pavyzdys. Chlorbenzeno garų slėgis $p_1^0 = 0,304 \cdot 10^5$ Pa, vandens garų slėgis $p_2^0 = 0,71 \cdot 10^5$ Pa. Vanduo ir chlorbenzenas netirpsta vienas kitame. Reikia apskaičiuoti (%), kiek chlorbenzeno yra garuose virš chlorbenzeno ir vandens mišinio.

Sprendimas

Skaičiuodami naudosime 3.27 lygtį. Vandens molekulinė masė $M_1 = 18$ g/mol, chlorbenzeno – $M_2 = 112,5$ g/mol. Įrašę į lygtį žinomus dydžius, gauname:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{M_1}{M_2} = \frac{0,304 \cdot 10^5 \cdot 112,5}{0,71 \cdot 10^5 \cdot 18} = 2,68.$$

Matome, kad chlorbenzeno kiekis mišinyje yra 2,68 karto didesnis už vandens kiekį. Todėl chlorbenzeno procentinis kiekis distilate bus:

$$\frac{2,68}{2,68+1} \cdot 100 = 72,83\%.$$

Trikomponentėje sistemoje yra keturi nepriklausomi kintamieji. Kadangi sistemoje yra 3 komponentai ($k = 3$) ir mažiausiai viena fazė ($f = 1$), tai pagal 3.1 lygtį: $l = 4$, t. y. sistemos būseną apibūdina keturi parametrai: slėgis, temperatūra ir dvi koncentracijos.

Priklausomai nuo komponentų tarpusavio tirpumo, trikomponenčių sistemų gali būti įvairių tipų. Panagrinėkime atvejį, kai į sistemą, sudarytą iš dviejų tarpusavyje netirpių arba iš dalies tirpstančių skysčių, įdedame trečiąjį komponentą, kuris tirps juose abiejuose. Šis trečiasis komponentas pasiskirstys tarp dviejų skysčių sluoksnių:

$$K^0 = \frac{a_3^I}{a_3^{II}}; \quad (3.28)$$

čia K^0 – termodinaminė pasiskirstymo konstanta; a_3 – trečiojo komponento aktyvumas pirmajame (I) ir antrajame (II) skysčiuose.

Matome, kad ištirpusios medžiagos aktyvumo verčių santykis, esant pusiausvirajam medžiagos pasiskirstymui tarp dviejų nesimaišančių skysčių, tam tikroje temperatūroje yra pastovus dydis. Jis priklauso nuo temperatūros, ištirpusios medžiagos ir tirpiklių kilmės. 3.28 lygtis yra *pasiskirstymo dėsnio* matematinė išraiška. Šią lygtį galima užrašyti ir kita forma ($a = \gamma c$):

$$K^0 = \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \frac{\gamma_3^I c_3^I}{\gamma_3^{II} c_3^{II}} = K \cdot \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}}; \quad (3.29)$$

čia $K = \frac{c_3^I}{c_3^{II}}$ – pasiskirstymo koeficientas.

Pasiskirstymo koeficientu vadinamas santykis bendros medžiagos koncentracijos vienoje skystoje fazėje su jos koncentracija kitoje skystoje fazėje pusiausvyros metu. Kai $c_3^I \rightarrow 0$ ir $c_3^{II} \rightarrow 0$, tai $\gamma_3^I \rightarrow 1$ ir $\gamma_3^{II} \rightarrow 1$. Tuomet:

$$K^0 = K = \frac{c_3^I}{c_3^{II}}. \quad (3.30)$$

Kai ištirpusi medžiaga viename iš skystų sluoksnių yra linkusi disocijuoti ar asocijuoti, 3.30 lygtis negalioja. Jei ištirpusi medžiaga I skystame sluoksnyje disocijuoja ($AB \rightarrow A + B$) ir $\alpha \approx 1$, tai vietoje 3.30 lygties turėsime:

$$K_1 = K \cdot K_D^1 = \frac{(c_3^I)^2}{c_3^{II}}; \quad (3.31)$$

čia K_D^1 – ištirpusios medžiagos disociacijos konstanta I tirpiklyje.

Jei ištirpusi medžiaga I skystame sluoksnyje asocijuojasi ir sudaro dvigubas molekules – dimerus ($2AB \leftrightarrow (AB)_2$) arba dar sudėtingesnius asociatus $(AB)_n$, o II skystame sluoksnyje lieka paprastų molekulių pavidalo, tuomet turime:

$$K_2 = \frac{K}{\sqrt{2K_{asoc.}}} = \frac{\sqrt{c_3^I}}{c_3^{II}}; \quad (3.32)$$

čia $K_{asoc.}$ – asociacijos konstanta I tirpiklyje.

Bendruoju atveju:

$$K_2 = \frac{\sqrt[n]{c_3^I}}{c_3^{II}}; \quad (3.33)$$

čia n – asociacijos laipsnis.

Medžiagos pasiskirstymu tarp dviejų nesimaišančių skysčių remiasi perskyrimo metodas – ekstrahavimas. Todėl ekstrahavimu galima vadinti ištirpusios medžiagos išgavimą iš tirpalo kitu tirpikliu (ekstrahentu), kuris praktiškai nesimaišo su pirmuoju. Šis būdas plačiai naudojamas analizinėje, organinėje ir neorganinėje chemijoje.

Siekiant visiškai atskirti ištirpusią medžiagą, ekstrahuojama keletą kartų. Daug geriau ekstrahuoti medžiagą keletą kartų nedidelėmis ekstrahento dalimis negu vieną kartą tokiu pat ekstrahento kiekiu. Ekstrahuojant vieną kartą:

$$K = \frac{m_1 \cdot V_2}{V_1(m_0 - m_1)}; \quad (3.34)$$

čia m_0 – ekstrahuojamo komponento kiekis pradiniam tirpale; m_1 – šio komponento kiekis, likęs tirpale po pirmos ekstrakcijos; V_1 – ekstrahuojamo (pradinio) tirpalo tūris; V_2 – ekstrahento tūris.

Nesudėtingai pertvarkę 3.34 lygtį, gauname:

$$m_1 = m_0 \frac{K \cdot V_1}{KV_1 + V_2}. \quad (3.35)$$

Jei ekstrahuosime antrą kartą tokio pat dydžio, bet naujo tirpiklio tūriu V_2 gauname:

$$m_2 = m_1 \frac{K \cdot V_1}{KV_1 + V_2} = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2; \quad (3.36)$$

čia m_2 – ekstrahuojamo komponento kiekis, likęs tirpale po antros ekstrakcijos.

Ekstrahavę n kartų vienodu ekstrahento tūriu V_2 , turėsime:

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n. \quad (3.37)$$

Iš čia ekstrahuotos medžiagos kiekis bus lygus:

$$m = m_0 - m_n,$$

$$m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \right]. \quad (3.38)$$

Jei ekstrahuojamoji medžiaga vandenyje iš dalies disocijuoja, tai prieš ekstrahavimą jos disociacija sumažinama, pridendant elektrolito su tuo pačiu jonu. Daugėjant vandenyje nedisocijuojančių molekulių, medžiaga vis geriau pereina į organinę fazę. Norint geriau ištraukti ekstrahuojamąją medžiagą iš vandens, stengiamasi sumažinti tos medžiagos tirpumą vandenyje. Todėl į vandeninį tirpalą pridedama druskų. Šis reiškinys vadinamas *išsūdyimu*.

3.10 pavyzdys. Tarp pikro rūgšties (2,4,6-trinitrofenolis $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$) 0,02 mol/l vandeninio tirpalo ir 0,07 mol/l šios rūgšties tirpalo benzene yra pusiausvyra. Reikia apskaičiuoti pikro rūgšties pasiskirstymo benzene ir vandenyje koeficientą. Atsižvelkite į tai, kad benzeno tirpale pikro rūgštis yra nedisocijavusi, o vandeniniame tirpale – iš dalies disocijavusi. Disociacijos konstanta $K_d = 0,164$.

Sprendimas

Pikro rūgšties pasiskirstymo koeficientui K apskaičiuoti naudosime 3.30 lygtį. Rūgšties koncentracija benzene $c_3^I = 0,07$ mol/l. Nedisocijuotos rūgšties koncentracija vandenyje bus lygi $c_3^{II} = 0,02(1 - \alpha)$. Disociacijos laipsnį α apskaičiuosime pagal lygtį:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (3.39)$$

Įrašę žinomus dydžius, gauname:

$$0,164 = \frac{0,02 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)},$$

$$0,02 \cdot \alpha^2 + 0,164 \cdot \alpha - 0,164 = 0,$$

$$\alpha = 0,9.$$

Apskaičiuojame pasiskirstymo koeficientą:

$$K = \frac{0,07}{0,02(1 - 0,9)} = 35.$$

3.11 pavyzdys. Jodo pasiskirstymo vandenyje ir anglies disulfide koeficientas $K = 0,0017$. Jodo tirpalas paruošiamas taip: ištirpinama $1 \cdot 10^{-3}$ kg jodo $1 \cdot 10^{-3}$ m³ vandens ir sumaišoma su anglies disulfidu. Reikia apskaičiuoti, kiek sumažės jodo vandeniniame tirpale, jeigu:

- $1 \cdot 10^{-3}$ m³ vandeninio jodo tirpalo sumaišysime su $5 \cdot 10^{-5}$ m³ anglies disulfido;
- $1 \cdot 10^{-3}$ m³ vandeninio jodo tirpalo nuosekliai sumaišysime 5 kartus su atskiromis anglies disulfido porcijomis po $10 \cdot 10^{-6}$ m³ (sumaišius kiekvieną kartą mišinys atskiriamas dalomajame piltuve).

Sprendimas

a) Ekstrahavę vieną kartą, jodo kiekį apskaičiuosime naudodami 3.35 lygtį:

$$m_1 = m_0 \left(\frac{K \cdot V_1}{K \cdot V_1 + V_2} \right) = 1 \cdot 10^{-3} \left(\frac{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-5})} \right) = 0,033 \cdot 10^{-3} \text{ kg}.$$

Jodo kiekis vandeniniame tirpale bus $0,033 \cdot 10^{-3}$ kg, o ekstrahuota bus $(1 \cdot 10^{-3} - 0,033 \cdot 10^{-3}) = 0,967 \cdot 10^{-3}$ kg.

b) Ekstrahavę 5 kartus, jodo kiekį apskaičiuosime pagal 3.37 lygtį:

$$m_5 = m_0 \left(\frac{K \cdot V_1}{K \cdot V_1 + V_2} \right)^5 = 1 \cdot 10^{-3} \left(\frac{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3} + 10 \cdot 10^{-6})} \right)^5 = 0,00065 \cdot 10^{-3} \text{ kg}.$$

Jodo išekstrahuota: $(1 \cdot 10^{-3} - 0,00065 \cdot 10^{-3}) = 0,99935 \cdot 10^{-3}$ kg, t. y. praktiškai visas jodas bus išekstrahuotas. Po vienkartinės ekstrakcijos jodo išekstrahuota:

$$\frac{0,967 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 96,7\%.$$

Klausimai savarankiškam darbui

- Suformuluokite Gibso fazių taisyklę, parašykite ir paaiškinkite jos lygtį.
- Ką vadiname faze, laisvės laipsnių skaičiumi?
- Taikydami fazių taisyklę nurodykite, kiek laisvės laipsnių yra vienkomponentėje sistemoje pasiekus virimo temperatūrą?

4. Taikydami fazių taisyklę nurodykite, kiek laisvės laipsnių yra vienkomponentėje sistemoje pasiekus lydymosi temperatūrą?
5. Parašykite Klauzijaus-Klapeirono lygtį ir nurodykite jos taikymo ribas.
6. Ką vadiname tirpalu? Kokie tirpalai vadinami idealiais ir kokie – realiais?
7. Kodėl tirpalo garų slėgis virš tirpalo mažesnis nei slėgis virš gryno tirpiklio?
8. Suformuluokite Raulio dėsnį, parašykite jo lygtį ir nurodykite dėsnio taikymo sritį.
9. Kaip nustatyti ištirpusios medžiagos molekulinę masę, matuojant, kiek sumažėjo sočiųjų garų slėgis?
10. Kokios yra tirpalų virimo temperatūros pakilimo priežastys?
11. Paaiškinkite, kas yra ebulioskopinė konstanta? Kokiais vienetais ji matuojama ir kaip apskaičiuojama?
12. Kaip ebulioskopiniu metodu nustatyti ištirpusios medžiagos molekulinę masę?
13. Ką vadiname tirpalo stingimo temperatūra ir kodėl ji skiriasi nuo gryno tirpiklio stingimo temperatūros?
14. Kokios yra tirpalų stingimo temperatūros sumažėjimo priežastys?
15. Paaiškinkite, kas yra stingimo temperatūros depresija ir nuo ko ji priklauso.
16. Paaiškinkite, kas yra krioskopinė konstanta, kokiais vienetais ji matuojama ir kaip apskaičiuojama. Nuo kokių dydžių priklauso krioskopinė konstanta?
17. Kaip krioskopiniu metodu nustatyti ištirpusios medžiagos molekulinę masę?
18. Ką vadiname osmosu? Ką vadiname osmosiniu slėgiu ir kas jį sukelia?
19. Kokie tirpalai vadinami hipertonišiais? Kokie tirpalai vadinami hipotonišiais?
20. Kaip nustatyti ištirpusios medžiagos molekulinę masę, matuojant osmosinį slėgį?
21. Ką vadiname izotoniniu koeficientu? Kur jis naudojamas? Kokia yra šio koeficiento matematinė išraiška?
22. Kodėl elektrolitų tirpalų savybės kiekybiškai skiriasi nuo tos pačios koncentracijos neelektrolitų tirpalų savybių?
23. Pritaikykite neelektrolitų tirpalų dėsnius praskiestiems elektrolitams, naudodami izotoninį koeficientą i .
24. Kam lygus sočiųjų garų slėgis tarpusavyje netirpių skysčių sistemose?
25. Ką vadiname distiliacija vandens garais? Kuo ji pagrįsta?

26. Ką vadiname pasiskirstymo koeficientu?
27. Koks yra teorinis ekstrakcijos pagrindas? Kaip apskaičiuojamas ekstrahuotos medžiagos kiekis?

Uždaviniai savarankiškam darbui

1. Jodo virimo temperatūra, kai $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa, lygi $T = 456,2$ K; savitoji garavimo šiluma $\Delta_g H = 163,292 \cdot 10^3$ J/kg. Apskaičiuokite, iki kokios temperatūros reikia šildyti jodą, kad slėgis inde būtų lygus $p_T = 1,333 \cdot 10^4$ Pa ($T = 384,7$ K).
2. 0,0684 kg cukraus ištirpinta 0,1 kg vandens. Vandens garų slėgis, kai $T = 293$ K, lygus $p = 2314,49$ Pa. Cukraus molekulinė masė $M = 342$ g/mol. Apskaičiuokite cukraus tirpalo garų slėgį, kai $T = 293$ K ($p = 2233,94$ Pa).
3. Nelakios medžiagos A 5 % (m/m) tirpalo vandenyje sočiųjų garų slėgis $p = 881,25$ Pa, kai $t = 5^\circ\text{C}$. Šio tirpalo tankis yra $1,0$ g/cm³. Gryno vandens sočiųjų garų slėgis $p^\circ = 893,26$ Pa, kai $t = 5^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite medžiagos A molekulinę masę.
4. Nelakios medžiagos A 3 % (m/m) tirpalo skystame benzene sočiųjų garų slėgis $p = 4,67 \cdot 10^3$ Pa, kai $t = 6^\circ\text{C}$. Šio tirpalo tankis yra $0,895$ g/cm³. Gryno benzeno sočiųjų garų slėgis $p^\circ = 4,87 \cdot 10^3$ Pa, kai $t = 6^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite medžiagos A molekulinę masę.
5. Apskaičiuokite dietilo eterio garavimo šilumą, jeigu, ištirpinus $1,2324$ g naftaleno (C_{10}H_8) $88,26$ g dietilo eterio, jo virimo temperatūra pakyla $0,234^\circ\text{C}$. Gryno dietilo eterio virimo temperatūra $t = 34,5^\circ\text{C}$.
6. Tirpalas paruoštas ištirpinus $0,5$ g nelakios medžiagos (molekulinė masė $M = 182$ g/mol) 42 g benzeno. Tirpalas verda, kai $t = 80,37^\circ\text{C}$. Gryno benzeno virimo temperatūra yra $80,2^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite benzeno molinę garavimo šilumą.
7. Benzenas verda, kai $t = 80,2^\circ\text{C}$; jo savitoji garavimo šiluma yra $396,07$ J/g. Apskaičiuokite, kokioje temperatūroje užvirs tirpalas, paruoštas iš $1,28$ g naftaleno (C_{10}H_8) ir 100 g benzeno?
8. Apskaičiuokite, kokioje temperatūroje virs 1 % cukraus tirpalas vandenyje? Cukraus molekulinė masė $M = 342$ g/mol. Vandens ebullioskopinė konstanta $K_{eb} = 0,512$ K/(mol·kg⁻¹).
9. $0,002105$ kg naftaleno (C_{10}H_8) ištirpinta $0,0811$ kg chloroformo. Gryno chloroformo virimo temperatūra $T = 334,2$ K. Molinis temperatūros pakilimas lygus $3,46^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite naftaleno tirpalo chloroforme virimo temperatūrą ($T = 334,92$ K).

10. Tirpalo, paruošto iš 86,52 g anglies disulfido (CS_2) ir 1,402 g antraceno, virimo temperatūra yra $0,22\text{ }^\circ\text{C}$ aukštesnė už gryno tirpiklio CS_2 virimo temperatūrą, kai slėgis $p = 740\text{ mm Hg}$ st. Jei ištirpinsime 1 molį antraceno 100 g CS_2 , tirpalo virimo temperatūra bus $23,7\text{ }^\circ\text{C}$ aukštesnė už gryno tirpiklio CS_2 virimo temperatūrą. Apskaičiuokite antraceno molekulinę masę.
11. 0,504 g medžiagos A ištirpinta 42 g benzene. Gauta tirpalo virimo temperatūra pakyla $0,175\text{ }^\circ\text{C}$. Gryno benzene virimo temperatūra $t = 80,2\text{ }^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite medžiagos A molekulinę masę, jeigu savitoji benzene garavimo šiluma yra $396,07\text{ J/g}$.
12. 1 g nelakios A medžiagos ištirpinta 33,3 g skysto boro fluorida. Tirpalo virimo temperatūra pakyla $0,4\text{ }^\circ\text{C}$, lyginant su gryno boro fluorida virimo temperatūra. Apskaičiuokite medžiagos A molekulinę masę. BF_3 ebulioskopinė konstanta $K_{eb} = 3,94\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$.
13. Gryno tirpiklio – anglies disulfido CS_2 virimo temperatūra $t = 46,2\text{ }^\circ\text{C}$. Tirpalas, paruoštas iš $0,217\text{ g}$ sieros ir $19,18\text{ g}$ anglies disulfido, verda, kai $t = 46,304\text{ }^\circ\text{C}$. Anglies disulfido ebulioskopinė konstanta $K_{eb} = 2,37\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$. Apskaičiuokite, kiek atomų yra sieros molekuleje, kai siera ištirpinta CS_2 ?
14. Vandenyje ištirpinta nelaki medžiaga A. Šis tirpalas stingsta, kai temperatūra $T = 271,5\text{ K}$. Vandens krioskopinė konstanta $K_{kr} = 1,86\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$, vandens ebulioskopinė konstanta $K_{eb} = 0,512\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$. Kai temperatūra $T = 298\text{ K}$, gryno vandens garų slėgis $p_1^0 = 3167,2\text{ Pa}$. Apskaičiuokite tirpalo virimo temperatūrą ir jo garų slėgį, kai temperatūra $T = 298\text{ K}$.
15. Benzenas stingsta, kai $t = 5,5\text{ }^\circ\text{C}$. Tirpalas, paruoštas iš $12,8\text{ g}$ naftaleno (C_{10}H_8) ir 1000 g benzene, stingsta, kai $t = 5\text{ }^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite benzene lydymosi šilumą.
16. Apskaičiuokite, kiek gramų glicerino ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) reikia ištirpinti 1000 g vandens, kad vandens stingimo temperatūra sumažėtų $0,1\text{ }^\circ\text{C}$? Vandens krioskopinė konstanta yra $K_{kr} = 1,86\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$.
17. Apskaičiuokite, kiek gramų glicerino ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) turi būti įpilta į 100 g vandens, kad tirpalas nesustingtų iki $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Vandens krioskopinė konstanta $K_{kr} = 1,86\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$.
18. Acto rūgšties tirpalas stingsta, kai $t = 16,4\text{ }^\circ\text{C}$. Grynos acto rūgšties stingimo temperatūra yra $16,7\text{ }^\circ\text{C}$, jos krioskopinė konstanta $K_{kr} = 3,9\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$. Apskaičiuokite, kiek molių priemaišų yra 1000 g acto rūgšties.

19. Apskaičiuokite, kokia bus cukraus tirpalo koncentracija vandenyje (% (m/m)), jeigu tirpalas užšąla, kai $t = -1\text{ }^\circ\text{C}$. Vandens krioskopinė konstanta $K_{kr} = 1,86\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$, cukraus molekulinė masė $M = 342\text{ g/mol}$.
20. Vandeningas sacharozės ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) tirpalas ($d = 1,184\text{ g/cm}^3$) stingsta, kai aplinkos temperatūra $t = -1,0\text{ }^\circ\text{C}$. Vandens $K_{kr} = 1,86\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$. Apskaičiuokite sacharozės dalį % (m/m) šiame tirpale.
21. 1,632 g trichloracto rūgšties ištirpinta 100 g benzene. Tirpalas užšąla $0,35\text{ }^\circ\text{C}$ žemesnėje temperatūroje negu grynas benzenas. Nustatykite, ar vyksta trichloracto rūgšties disociacija (arba asociacija) benzene ir kokia jos dalis disocijuoja (asocijuoja). Benzene krioskopinė konstanta $K_{kr} = 5,1\text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$.
22. Cukraus vandeningo tirpalo osmosinis slėgis $\pi = 2,066\cdot 10^5\text{ Pa}$, kai temperatūra $T = 278\text{ K}$. Apskaičiuokite cukraus kiekį kg viename m^3 tirpalo. Laikykite, kad tirpalo tankis lygus gryno vandens tankiui ($30,56\text{ kg/m}^3$).
23. Iš benzene ir toluene paruošiamas idealus tirpalas. Kai $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$, benzene garų slėgis lygus $16\ 000\text{ Pa}$, o toluene garų slėgis – 5000 Pa . Apskaičiuokite tirpalo, paruošto iš 100 g benzene ir 100 g toluene, garų slėgį.
24. Virš chlorbenzene ir brombenzene mišinio sudedamųjų dalių esantis dalinis slėgis yra proporcingas jų molinėms koncentracijoms mišinyje. Kai $t = 136,7\text{ }^\circ\text{C}$, chlorbenzene garų slėgis $p = 11,5\cdot 10^4\text{ Pa}$, o brombenzene $p = 6,04\cdot 10^4\text{ Pa}$. Apskaičiuokite, kokia mišinio sudėtis, jei jis verda, kai $t = 136,7\text{ }^\circ\text{C}$ ir slėgis $p = 1,0133\cdot 10^5\text{ Pa}$.
25. Sumaišyti įvairūs benzene ir toluene masės kiekiai. Gautą tirpalą galima laikyti idealiu, kai $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$. Gryno benzene garų slėgis lygus $p = 3,61\cdot 10^4\text{ Pa}$, o gryno toluene $p = 1,23\cdot 10^4\text{ Pa}$. Apskaičiuokite bendrą tirpalo garų slėgį ir komponentų molines dalis garų fazėje.
26. Distilijuojant brombenzene vandens garais, mišinys užverda, kai slėgis $p = 1,0133\cdot 10^5\text{ Pa}$ ir temperatūra $T = 368,45\text{ K}$. Brombenzene vandenyje praktiškai netirpsta. Brombenzene ir vandens daliniai slėgiai šioje temperatūroje atitinkamai lygūs $p = 1,613\cdot 10^4\text{ Pa}$ ir $p = 8,52\cdot 10^4\text{ Pa}$. Apskaičiuokite, kiek kilogramų brombenzene pereis į distiliatą, distilijuojant su 1 kg vandens.
27. Skystis A, kuris nesimaišo su vandeniu, distilijuojamas vandens garais, kai slėgis $p = 32,85\text{ Pa}$ ir temperatūra $T = 343\text{ K}$. Šiomis sąlygomis distiliate yra $19,42\%$ (m/m) A skystio.

Apskaičiuokite A skysčio molekulinę masę, jei vandens garų slėgis $p = 311,52$ Pa, kai temperatūra $T = 343$ K ($M = 145,1$ g/mol).

28. Tarp gintaro rūgšties vandeninio tirpalo (gintaro rūgšties koncentracija $c = 12,1$ g/l) ir eterio tirpalo, turinčio 2,2 g/l gintaro rūgšties, yra pusiausvyra. Apskaičiuokite: a) gintaro rūgšties pasiskirstymo eteryje ir vandenyje koeficientą, b) kiek gintaro rūgšties bus ekstrahuota iš 2 litrų eterio tirpalo (gintaro rūgšties $c = 2,2$ g/l), du kartus ekstrahuojant vandeniu, jeigu kiekvieną kartą ekstrakcijai imama po 500 ml vandens.
29. Į 500 ml jodo tirpalo eteryje, turinčio 1,7272 g jodo, pridėta 200 ml jodo tirpalo glicerine, turinčio 2,0726 g jodo. Apskaičiuokite jodo molinę koncentraciją eteryje ir glicerine juos sumaišius, jeigu yra žinoma, kad jodo pasiskirstymo glicerine ir eteryje koeficientas $K = 0,2$.
30. Apskaičiuokite, koks jodo kiekis liks 1 litre vandeninio tirpalo, turinčio 0,276 g/l I_2 , po ekstrahavimo 100-tu ml anglies disulfido. Jodo pasiskirstymo vandenyje ir CS_2 koeficientas $K = 0,0017$.
31. Apskaičiuokite, koks jodo kiekis liks 100 ml vandeninio tirpalo (tirpalas buvo prisotintas jodo, kai temperatūra $t = 25$ °C) po ekstrahavimo 100-tu ml CS_2 . Jodo tirpumas vandenyje yra $c = 0,34$ g/l, kai $t = 25$ °C. Jodo pasiskirstymo vandenyje ir CS_2 koeficientas $K = 0,0017$.
32. Jodo tirpumas vandenyje yra $c = 0,276$ g/l, kai temperatūra $t = 18$ °C, o anglies disulfide – $c = 163$ g/l. Apskaičiuokite: a) jodo pasiskirstymo vandenyje ir CS_2 koeficientą; b) kiek jodo bus išekstrahuota iš 1 litro jo vandeninio tirpalo, turinčio 0,276 g/l I_2 , jeigu sumaišysime šį tirpalą su 100 ml CS_2 .
33. Jodo pasiskirstymo tetrachlormetane ir vandenyje koeficientas lygus $K = 85,5$. Apskaičiuokite tetrachlormetano tūrį, reikalingą vienkartinę ekstrakcijai iš $0,1 \cdot 10^{-3}$ m³ tirpalo, norint išekstrahuoti 50 % vandenyje esančio jodo.
34. Jodo pasiskirstymo vandenyje ir tetrachlormetane koeficientas $K = 0,012$. Apskaičiuokite, kiek jodo bus išekstrahuota iš 1,5 l vandeninio tirpalo, turinčio 0,9 g/l I_2 , du kartus ekstrahuojant tetrachlormetanu, jeigu kiekvieną kartą ekstrakcijai imama po 100 ml CCl_4 .
35. Jodo pasiskirstymo vandenyje ir tetrachlormetane koeficientas $K = 0,012$. Apskaičiuokite, kiek jodo bus išekstrahuota iš 0,5 l vandeninio tirpalo, turinčio 0,1 g jodo, naudojant 50 ml tetrachlormetano.

36. Tarp jodo tirpalo vandenyje, turinčio 0,045 g/l I_2 , ir jodo tirpalo CCl_4 , turinčio 0,0153 mol/l I_2 , yra pusiausvyra. Apskaičiuokite: a) jodo pasiskirstymo vandenyje ir CCl_4 koeficientą; b) koks turi būti CCl_4 tūris, jei norima vieną kartą ekstrahuojant iš 2 l vandeninio tirpalo išskirti 90 % jame esančio jodo.
37. Jodo pasiskirstymo vandenyje ir CCl_4 koeficientas $K = 0,012$. Apskaičiuokite, koks CCl_4 tūris yra būtinas, jei norima vieną kartą ekstrahuojant iš 500 ml vandeninio jodo tirpalo išskirti 99 % jame esančio jodo.
38. Tarp jodo tirpalo vandenyje, turinčio 0,1524 g jodo 1 litre, ir jodo tirpalo chloroforme, turinčio 19,63 g/l jodo, yra pusiausvyra. Kai $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, jodo tirpumas vandenyje $c = 0,34\text{ g/l}$. Apskaičiuokite: a) jodo pasiskirstymo vandenyje ir chloroforme koeficientą; b) jodo tirpumą chloroforme.
39. Tarp jodo tirpalo vandenyje, turinčio 0,0435 g/l I_2 , ir jodo tirpalo 1-pentanolyje, turinčio 10 g/l I_2 , yra pusiausvyra. Apskaičiuokite: a) jodo pasiskirstymo vandenyje ir 1-pentanolyje koeficientą; b) kiek jodo bus išekstrahuota iš 2 l vandeninio tirpalo, turinčio 1 g/l I_2 , du kartus ekstrahuojant 1-pentanoliu, jeigu kiekvieną kartą ekstrakcijai imama po 100 ml alkoholio.
40. Jodo pasiskirstymo vandenyje ir 1-pentanolyje koeficientas yra $K = 0,00435$. Apskaičiuokite, kokia bus jodo koncentracija alkoholyje (g/l), jeigu 2 litrus vandeninio tirpalo, turinčio 0,8 g/l jodo, sumaišysime su 500 ml alkoholio.
41. Sumaišius vienodais tūriais vandenį ir 1-pentanolį, kuriuose yra nedidelis kiekis fenolio, nustatyta, kad fenolio koncentracija vandeniniame tirpale yra 0,658 g/l, o alkoholiniame tirpale – 10,5 g/l. Apskaičiuokite: a) fenolio pasiskirstymo vandenyje ir 1-pentanolyje koeficientą; b) kiek fenolio bus išekstrahuota iš 0,5 l vandeninio tirpalo, turinčio 0,2 mol/l fenolio, jį du kartus ekstrahuojant 1-pentanoliu, jeigu kiekvieną kartą ekstrakcijai paimama po 100 ml alkoholio.
42. Tarp fenolio tirpalo vandenyje, turinčio 0,54 g/l fenolio, ir fenolio tirpalo 1-pentanolyje, turinčio 8,6 g/l fenolio, yra pusiausvyra. Apskaičiuokite: a) fenolio pasiskirstymo vandenyje ir 1-pentanolyje koeficientą; b) koks 1-pentanolio kiekis yra būtinas, jei norima vieną kartą ekstrahuojant iš 1,5 l vandeninio tirpalo (koncentracija 0,54 g/l) išskirti 95 % jame esančio fenolio.

43. Fenolio pasiskirstymo vandenyje ir 1-pentanolyje koeficientas $K = 0,0627$. Apskaičiuokite, kiek fenolio galima išskirti iš 0,8 l vandeninio tirpalo, turinčio 28,2 g/l fenolio, du kartus ekstrahuojant 1-pentanoliumi, kai kiekvieną kartą ekstrakcijai paimama po 200 ml alkoholio.
44. HgBr_2 pasiskirstymo vandenyje ir benzene koeficientas yra $K = 0,89$. Apskaičiuokite, kiek HgBr_2 galima išskirti iš 600 ml 0,01 mol/l vandeninio tirpalo, kai vieną kartą ekstrahuojant naudojama 300 ml benzeno.
45. Kai $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, HgBr_2 pasiskirstymo vandenyje ir benzene koeficientas $K = 0,89$. Apskaičiuokite, kiek HgBr_2 galima išskirti iš 500 ml 0,01 mol/l vandeninio tirpalo, du kartus ekstrahuojant benzeno. Kiekvieną kartą ekstrakcijai imama po 400 ml benzeno.
46. Acto rūgšties pasiskirstymo vandenyje ir eteryje koeficientas $K = 1,87$. Apskaičiuokite, kiek reikia įpilti eterio į 100 ml acto rūgšties vandeninio tirpalo, kad iš jo būtų išskirta pusė rūgšties kiekio.
47. Citrinų rūgšties pasiskirstymo vandenyje ir eteryje koeficientas $K = 155$. Apskaičiuokite, kiek reikia įpilti vandens į 25 ml rūgšties tirpalą eteryje, kad iš jo būtų išskirta 25 % rūgšties tirpalo.

3.3. Laboratoriniai darbai. Koligatyvinių savybių nustatymas

Tikslas

Susipažinti su tirpalų koligatyvinėmis savybėmis. Išmokyti nustatyti tirpiklio ir tirpalo stingimo temperatūrą Bekmano termometru. Naudojantis tirpalų stingimo temperatūros depresijos matavimo rezultatais, apskaičiuoti ištirpintos medžiagos molekulinę masę, disociacijos laipsnį, izotoninį koeficientą, osmosinę koncentraciją ir osmosinį slėgį.

1 darbas. Tirpalų ir biologinių skysčių stingimo temperatūros depresijos nustatymas

Prietaisai ir indai:

Bekmano termometras

Mėgintuvėlis

Stiklinė

Maišyklė

Cheminiai reagentai ir tirpalai:

NaCl

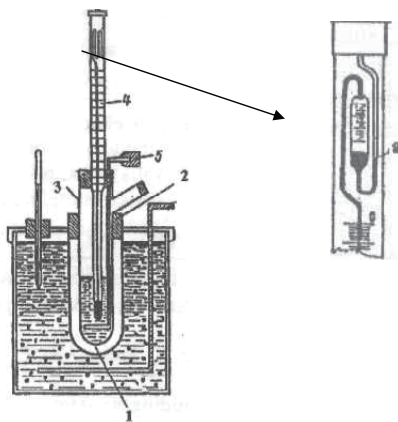
Gliukozė

Cukrus

Karbamidas

1 bandymas. Tirpiklio stingimo temperatūros nustatymas

Stingimo temperatūrai nustatyti naudojamas Bekmano aparatas. Cilindrinės formos indas (1) uždengiamas dangteliu (2), kurio viduryje yra apvali skylė, o pro ją įstatomas mėgintuvėlis (3). Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu, kuriame įstatomas Bekmano termometras (4) ir plonas stiklinis arba iš nerūdijančio plieno vielos padarytas maišiklis (5). Termometras turi būti įleistas į mėgintuvėlį tiek, kad jo gyvsidabrio rezervuaras panirtų tiriamajame tirpale.



3.1 pav. Bekmano aparatas ir Bekmano termometro atsarginis gyvsidabrio rezervuaras

Bekmano termometras skiriasi nuo įprasto termometro tuo, kad jame yra atsarginis gyvsidabrio rezervuaras. Dėl šio rezervuaro galima keisti gyvsidabrio kiekį apatiniame rezervuare. Todėl tokiu termometru galima nustatyti temperatūrų skirtumą iki 5 °C su labai dideliu tikslumu. Bekmano termometro skalė yra 25–30 cm ilgio ir padalyta į 5 dalis. Kiekvienas laipsnis yra suskirstytas į dešimtąsias ir šimtąsias dalis. Nustatant tirpiklio ir tirpalo stingimo temperatūrą būtina, kad tirpiklio užšalimo temperatūroje gyvsidabrio stulpelis Bekmano termometre būtų viršutinėje skalės dalyje (tarp 3 ir 5). Tuomet, kai tirpalo stingimo temperatūra žemesnė, gyvsidabris nenusileis už skalės ribų. Perpilant tam tikrą gyvsidabrio kiekį iš apatinio rezervuaro į viršutinį arba atvirkščiai, galima sureguliuoti termometrą taip, kad matuojamas temperatūrų skirtumas visuomet būtų skalėje.

Prieš pradėdamas matavimus apatinis Bekmano termometro rezervuaras panardinamas į vandenį, kurio temperatūra artima gryno tirpiklio stingimo temperatūrai. Jei gyvsidabrio stulpelis

bus viršutinėje skalės dalyje (tarp 3 ir 5), tai termometras yra paruoštas darbui. Jei stingstant tirpikliui temperatūros gyvsidabrio stulpelis bus žemiau 3, tai, išėmus termometrą, jo apatinis rezervuaras pašildomas ranka (arba panardinamas į šiltą vandenį). Gyvsidabris kapiliaru kils į viršų ir susirinks viršutinėje dalyje kaip mažas lašas. Termometras staigiai apverčiamas, ir gyvsidabris viršutiniame rezervuare susijungia su gyvsidabrio stulpeliu kapiliare. Po to termometras atsargiai (kad nenutrūktų gyvsidabrio stulpelis) atverčiamas į ankstesnę statmeną padėtį. Apatinis gyvsidabrio rezervuaras panardinamas 3–5 min. į vandenį, kurio temperatūra artima tirpiklio stingimo temperatūrai. Gyvsidabris iš viršutinio, atsarginio rezervuaro pertekės į apatinį. Po 5 min. termometras išimamas, ir viršutinio rezervuaro gyvsidabris nutraukiamas nuo kapiliaro. Tam termometras paimamas į dešinę ranką, ir staigiai, bet ne stipriai viršutine termometro dalimi suduodama į kairės rankos rodomąjį pirštą. Gyvsidabris nutrūksta sujungimo vietoje. Termometras vėl panardinamas į vandenį, kurio temperatūra lygi tirpiklio stingimo temperatūrai, ir stebimi termometro rodmenys. Esant reikalui, termometras vėl reguliuojamas.

Jei prieš matavimus gyvsidabrio stulpelis buvo virš 5, tuomet apatinis rezervuaras šildomas ranka (arba šiltu vandeniu) tol, kol viršutinėje atsarginio rezervuaro dalyje susidarys mažas gyvsidabrio lašas. Staigiai sukretus, šis lašiukas atskiriamas ir, atsargiai paverčiant termometrą, sujungiamas su atsarginio rezervuaro gyvsidabriu. Po to apatinis termometro rezervuaras panardinamas į reikiamos temperatūros vandenį, ir stebimas gyvsidabrio lygis kapiliare.

Su Bekmano termometru reikia elgtis atsargiai. Sureguliuavus termometrą reikia laikyti statmenai.

Darbo eiga

Indas (1) pripildomas šaldomojo mišinio, kuris gaminamas iš susmulkinto ledo ir NaCl santykiu 3:1.

Į sausą, švarų mėgintuvėlį (3) pipete įpilama 50 ml distiliuoto vandens (Bekmano termometro apatinis rezervuaras turi būti panardintas tirpiklyje). Mėgintuvėlis įstatomas į indą su šaldomuoju mišiniu. Maišant tirpiklį, stebimas gyvsidabrio stulpelio aukštis termometre. Pradžioje temperatūra krinta staiga, skystis dažnai peršaldomas. Prasidėjus kristalizacijai (išsiskiria šiluma), temperatūra šiek tiek pakyla; ji nustoja kilti pasiekusi tirpiklio stingimo temperatūrą ir ilgesnį laiką išlieka pastovi. Pažymėjus aukščiausią termometro parodymą –

tirpiklio stingimo temperatūrą, mėgintuvėlis išimamas iš šaldomojo mišinio, atšildomas rankomis arba pilant vandens srovę ant išorinių mėgintuvėlio sienelių. Bandymas pakartojamas.

Duomenų tvarkymas

Pagal gautus duomenis apskaičiuojamas tirpiklio stingimo temperatūros aritmetinis vidurkis, – tai bus tirpiklio stingimo temperatūra.

2 bandymas. Neelektrolito molekulinės masės nustatymas

Darbo eiga

Pirmiausia nustatoma tirpiklio stingimo temperatūra, kaip aprašyta 1 bandyme. Jai nustatyti pasveriami 1 g tiriamosios medžiagos (gliukozės, cukraus, karbamido), ištirpinama mėgintuvėlyje esančiame tirpiklyje. Gauta tirpalo stingimo temperatūra nustatoma tokiu pat būdu kaip 1 bandyme.

Duomenų tvarkymas

Pagal 3.16 lygtį apskaičiuojama stingimo temperatūros depresija, o pagal 3.19 lygtį – ištirpintos medžiagos molekulinė masė ($M_{\text{eksp.}}$). Krioskopiniškai gauta molekulinė masė lyginama su tikrąja, apskaičiuojama santykinė paklaida procentais:

$$\omega = \frac{M_{\text{eksp.}} - M}{M} \cdot 100 \% \quad (3.40)$$

2 darbas. Elektrolito izotoninio koeficiento ir disociacijos laipsnio nustatymas

Prietaisai ir indai:

Bekmano termometras

Mėgintuvėlis

Stiklinė

Maišyklė

Cheminiai reagentai ir tirpalai:

NaCl

Tiriamoji medžiaga (elektrolitas)

Darbo eiga

Pirmiausia nustatoma tirpiklio stingimo temperatūra, kaip aprašyta pirmojo darbo 1 bandyme. 2 bandyme aprašytu būdu nustatoma elektrolito tirpalo stingimo temperatūra.

Duomenų tvarkymas

Pagal 3.16 lygtį apskaičiuojama stingimo temperatūros depresija, o pagal 3.19 lygtį – ištirpintos medžiagos molekulinė masė $M_{\text{eksp.}}$. Pagal stingimo temperatūrą apskaičiuota molekulinė masė bus mažesnė už tikrąją. Žinant tikrąją molekulinę masę, pagal lygtį:

$$\alpha = \frac{M - M_{\text{eksp.}}}{M_{\text{eksp.}}^{(v-1)}} \quad (3.41)$$

apskaičiuojame elektrolito disociacijos laipsnį. Izotoninį koeficientą sužinome naudodami 3.22 arba 3.23 lygtį.

3 darbas. Biologinių skysčių osmosinės koncentracijos ir osmosinio slėgio nustatymas

Biologinius skysčius sudaro elektrolitų, neelektrolitų ir koloidinės dalelės. Jiems charakterizuoti naudojama *osmosinė koncentracija*. Šią koncentraciją galima apskaičiuoti nustačius biologinio skysčio stingimo temperatūros depresiją:

$$c_{\text{osm.}} = \frac{\Delta T_s}{K_{kr}} = \frac{\Delta T_s}{1,86}; \quad (3.42)$$

čia $K_{kr} = 1,86 \text{ K}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ – vandens krioskopinė konstanta.

Žinant osmosinę koncentraciją, apskaičiuojamas osmosinis slėgis:

$$\pi = c_{\text{osm.}} \cdot R \cdot T. \quad (3.43)$$

Biologiniams skysčiams būdingas pastovus osmosinis slėgis (izoosmija). Pavyzdžiui, kraujo osmosinis slėgis yra 7,7 atm. ($7,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Injekcijoms naudojamų tirpalų osmosinis slėgis turi būti lygus biologinių skysčių osmosiniam slėgiui. Tirpalų izotoniškumas tikrinamas nustatant stingimo temperatūros depresiją.

Prietaisai ir indai:

Bekmano termometras

Mėgintuvėlis

Stiklinė

Maišyklė

Cheminiai reagentai ir tirpalai:

NaCl

Biologinis skystis (kraujas, plazma ir kt.)

Darbo eiga

Pirmiausia nustatoma tirpiklio stingimo temperatūra, kaip aprašyta pirmojo darbo 1 bandyme. Į švarų, tuščią mėgintuvėlį supilama 50 ml biologinio skysčio (kraujo, plazmos, pieno), nustatoma stingimo temperatūra tokiu pat būdu kaip pirmojo darbo 1 bandyme.

Duomenų tvarkymas

Pagal 3.16 lygtį apskaičiuojama stingimo temperatūros depresija. Apskaičiuojama naudotų biologinių skysčių osmosinė koncentracija pagal 3.42 lygtį ir osmosinis slėgis – pagal 3.43 lygtį.

Klausimai savarankiškam darbui

1. Kokiam tikslui darbe naudojote Bekmano termometrą?
2. Kokį fizikinį dydį matavote Bekmano termometru?
3. Kaip nustatėte tirpalo stingimo temperatūros sumažėjimą?
4. Kokius svarbius dydžius, apibūdinančius bet kokią chemiškai gryną medžiagą, galima apskaičiuoti nustačius stingimo temperatūros sumažėjimą?
5. Kaip tirpiklio stingimo temperatūrą paveikia bet kokia jame ištirpinama medžiaga?

4. ELEKTROCHEMIJA

Elektrochemija – chemijos šaka, tirianti joninių sistemų fizikines ir chemines savybes bei jų tarpfazinėje riboje vykstančius reiškinius, susijusius su elektringosiomis dalelėmis – elektronais arba jonais. Be to, elektrochemija tiria reiškinius, susijusius su cheminės ir elektros energijos virsmu viena kita.

Elektrocheminės reakcijos vyksmui reikalinga tam tikra sistema – elektrocheminė grandinė, kurios pagrindiniai elementai yra elektrocheminė celė ir išorinė grandinė. Elektrocheminę celę sudaro metaliniai (arba puslaidininkiniai) elektrodai ir elektrolitas. Skiriami du pagrindiniai elektrocheminių grandinių tipai – tai galvaninis elementas ir elektrolitinė celė (elektrolizeris arba elektrolizės celė). Srovė galvaniniame elemente atsiranda dėl cheminės reakcijos savaiminio vyksmo. Elektrolitinėje celėje cheminė reakcija vyksta naudojant išorinį srovės šaltinį. Tokie celėje pavienių elektrodinių reakcijų ir suminės reakcijos kryptis yra priešinga savaime vykstančioms cheminėms reakcijoms galvaniniame elemente. Galvaniniame elemente ir elektrolitinėje celėje katodu vadinamas elektrodas, ant kurio vyksta redukcija, o anodu – elektrodas, ant kurio vyksta oksidacija. Tačiau reikia atkreipti dėmesį į tai, kad anodas galvaniniame elemente turi neigiamą krūvį, o katodas – teigiamą krūvį. Elektrolitinėje celėje priešingai: anodas turi teigiamą krūvį, o katodas – neigiamą krūvį. Šia cele tekanti anodinė I_a ir katodinė I_k srovės yra susijusios su elektrocheminėmis reakcijomis (elektrolize), vykstančiomis pagal Faradėjaus (Faraday) dėsnį, ir vadinamos Faradėjaus I_F srovėmis. Elektros srovės tekėjimo ir elektrocheminės pusiausvyros dėsningumus apibūdina visų grandinės elementų savybės.

Elektrolitinis medžiagos nusodinimas iš tirpalų remiasi Faradėjaus dėsniu:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} I \cdot t; \quad (4.1)$$

čia m – elektrolitiškai nusodintos medžiagos masė; M – molekulinė elektrochemiškai aktyvių dalelių masė (elementų – atominė masė); I – srovės stipris; F – Faradėjaus konstanta; t – elektrolizės trukmė; n – elementariajame elektrocheminiame vyksme dalyvaujančių elektronų skaičius.

Sandauga $I \cdot t$ rodo pratekėjusios elektros kiekį:

$$Q = I \cdot t. \quad (4.2)$$

Elektros kiekio vienetas yra kulonas (C) ir faradėjus (F). Kulonas – tai elektros kiekis, pratekantis per 1 s laidininko skerspjūviu, kai juo teka nuolatinė 1 A srovė, t. y. $1\text{ C} = 1\text{ A}\cdot\text{s}$; $1\text{ F} = 96487\text{ C} = 26,8\text{ A}\cdot\text{h}$.

Jei elektrolitinės celės išorine grandine teka srovė, tai sistema nebėra pusiausvirosios būsenos: elektrolito tirpale krūvininkai pradeda kryptingai judėti, t. y. teka katijonų ir anijonų migracijos srautas elektriniame lauke. Elektrolitų tirpalų elektrinio laidumo atsiradimo pagrindas yra jonų migracija.

4.1. Elektrolitų tirpalai

Elektrolitais vadinamos medžiagos, kurios tirpale disocijuoja į jonus, galinčius tokia forma egzistuoti šioje terpėje. Todėl tirpaluose krūvininkai yra jonai. Ne visi elektrolitai disocijuoja vienodai: vieni – *silpnieji elektrolitai* – tirpale disocijuoja iš dalies, kiti – *stiprieji elektrolitai* – disocijuoja visiškai.

Disociacijos konstanta K , kiekybiškai įvertinanti disociacijos vyksmą, apskaičiuojama pagal lygtį:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}; \quad (4.3)$$

čia α – elektrolito disociacijos laipsnis; c – tirpalo koncentracija.

Elektrolitų tirpalų elektrinį laidumą lemia ištirpusios medžiagos disociacija ir jonų judėjimas, kurį sukelia išorinis įtampos šaltinis. Kaip ir visus laidininkus, elektrolitų tirpalus apibūdina varža R (Ω) arba savitoji varža ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$). Dažniau yra vartojamas varžai atvirkščias dydis – elektrinis laidumas G (S) arba savitajai varžai atvirkščias dydis – savitasis elektrinis laidumas σ (S/cm).

$$G = \sigma \frac{A}{l}; \quad (4.4)$$

čia A – bendras elektrodų plotas; l – atstumas tarp elektrodų, panardintų į elektrolito tirpalą.

4.1.1. Silpnųjų elektrolitų elektrinis laidumas

Silpnųjų elektrolitų praskiestuose tirpaluose savitasis elektrinis laidumas didėja, didėjant koncentracijai. Taip yra todėl, kad, didėjant silpnosios elektrolito koncentracijai, daugėja jonų. Toliau didinant tirpalų koncentraciją, tirpalai klampėja, todėl sulėtėja jonų judėjimas ir sumažėja

savitasis elektrinis laidumas. Be to, silpnųjų elektrolitų koncentruotuose tirpaluose labai sumažėja disociacijos laipsnis, įskaitant ir jonų skaičių.

Kadangi elektrolito koncentracijos įtaka savitajam elektriniam laidumui yra gana didelė, pasiūlyta skaičiuoti ne tirpalo tūrio vieneto, o ištirpintos medžiagos kiekio vieneto, dažniausiai medžiagos molio, elektrinį laidumą. Todėl *molinis elektrinis laidumas* λ_m – tai tam tikros koncentracijos tirpalo, gauto disocijavus vienam moliui elektrolito, elektrinio laidumo matas. Molinis elektrinis laidumas atitinka elektrolito tirpalo V tūrio (cm^3), kuriame yra ištirpintas 1 molis medžiagos ir kuris yra tarp dviejų lygiagrečių elektrodų 1 cm atstumu, elektrinį laidumą. Jis apskaičiuojamas iš lygties:

$$\lambda_m = \frac{\sigma}{c} = \sigma \cdot V. \quad (4.5)$$

Dažniausiai molinio elektrinio laidumo matavimo vienetas yra $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$, todėl 4.5 lygtyje koncentracija išreiškiama mol/cm^3 . Jei c bus išreikšta mol/l , tuomet 4.5 lygtis atrodys taip:

$$\lambda_m = \sigma \frac{1000}{c}. \quad (4.6)$$

Kartais naudojama elektrolito molinė ekvivalentų (normalinė) koncentracija. Todėl, be molinio elektrinio laidumo, ankstesnėje literatūroje naudojamas ir ekvivalentinis elektrinis laidumas λ , t. y. laidumas tirpalo, kuriame yra ištirpintas vienas molis elektrolito ekvivalentų.

Molinis elektrinis laidumas priklauso nuo jonų kiekio (tirpalo koncentracijos) ir migracijos greičio. Ši priklausomybė išlieka dėl to, kad, keičiant elektrolito koncentraciją, pakinta ir disociacijos laipsnis:

$$\lambda_m = \alpha F(u_k + u_a); \quad (4.7)$$

čia F – Faradėjaus konstanta; u_k ir u_a – katijono ir anijono absoliutusis judėjimo greitis.

Skiedžiant tirpalą, molinio elektrinio laidumo skaitinė vertė didėja artėdama prie pastovaus dydžio, kuris žymimas λ_m^0 ir vadinamas *ribiniu moliniu elektriniu laidumu*. Šis dydis atitinka hipotetinio be galo praskiesto tirpalo (kuriam būdinga visiška elektrolito disociacija ir elektrostatinės sąveikos jėgų nebuvimas tarp jonų) molinį elektrinį laidumą. Pagal 4.7 lygtį, be galo praskiesto tirpalo molinis elektrinis laidumas bus lygus:

$$\lambda_m^0 = F(u_k^0 + u_a^0). \quad (4.8)$$

Sandauga $F \cdot u_i^0 = \lambda_{m,i}^0$ vadinama ribiniu moliniu elektriniu jonų laidumu, arba *moliniu jonų judrumu*. Šio dydžio dimensija S·cm²/mol. Molinis jonų judrumas yra kiekvienam jonui būdingas dydis ir priklauso tik nuo tirpiklio kilmės ir temperatūros (priede 10 lentelė).

Naudodami 4.7 ir 4.8 lygtis gauname:

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = \alpha \frac{u_k + u_a}{u_k^0 + u_a^0}. \quad (4.9)$$

Absolutieji jonų judėjimo greičiai silpnųjų elektrolitų praskiestuose tirpaluose ir be galo praskiestuose tirpaluose yra panašūs, todėl:

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = \alpha. \quad (4.10)$$

Matome, kad išmatavus tirpalo elektrinį laidumą ir įvertinus ribinį molinį elektrinį laidumą galima apskaičiuoti elektrolito disociacijos laipsnį.

Be galo praskiesto tirpalo molinis elektrinis laidumas yra lygus katijono ($\lambda_{m,k}^0$) ir anijono ($\lambda_{m,a}^0$) molinių elektrinių judrumų sumai:

$$\lambda_m^0 = \lambda_{m,k}^0 + \lambda_{m,a}^0. \quad (4.11)$$

Nustatant elektrolitų tirpalų elektrinius laidumus, elektrolitinių celių tikslus elektrodų plotas A ir ypač atstumas tarp elektrodų l dažniausiai nežinomi. Be to, matuojamoji tirpalo varža priklauso ir nuo celės formos. Todėl praktiškai visuomet įvertinama pagal prietaiso rodmenis arba apskaičiuojama celės konstanta: nustatomas žinomos koncentracijos tirpalo (pavyzdžiui, KCl tirpalo; 4.1 lentelė) elektrinis laidumas ir apskaičiuojamas santykis l/A :

$$G = \frac{\sigma}{k}; \quad (4.12)$$

čia $k = l/A$ – celės konstanta.

4.1 lentelė. KCl tirpalų savitasis elektrinis laidumas

c mol/l	σ S/cm		
	18 °C	20 °C	25 °C
0,001	$1,271 \cdot 10^{-4}$	$1,326 \cdot 10^{-4}$	$1,469 \cdot 10^{-4}$
0,01	$1,225 \cdot 10^{-3}$	$1,278 \cdot 10^{-3}$	$1,413 \cdot 10^{-3}$
0,1	$1,119 \cdot 10^{-2}$	$1,167 \cdot 10^{-2}$	$1,288 \cdot 10^{-2}$
1,0	$0,982 \cdot 10^{-1}$	$1,021 \cdot 10^{-1}$	$1,118 \cdot 10^{-1}$

Elektrinis tirpalų laidumas gali būti išreikštas kaip molinio elektrinio laidumo funkcija. Pagal 4.4, 4.6 ir 4.12 lygtis gauname:

$$G = \frac{\lambda_m \cdot c \cdot A}{1000 \cdot l} = \frac{\lambda_m \cdot c}{1000 \cdot k} \quad (4.13)$$

Elektrinis tirpalo laidumas, įskaitant ir savitąjį elektrinį laidumą, yra adityvusis dydis, kurio skaitinei vertei turi įtakos visi tirpalo jonai:

$$G = \frac{\sum \lambda_{m,i} \cdot c_i}{1000 \cdot k} \quad (4.14)$$

4.1.2. Stipriųjų elektrolitų elektrinis laidumas

Eksperimentais nustatyta, kad stipriųjų elektrolitų elektrinis laidumas mažėja, didėjant koncentracijai. Kitaip nei silpnųjų elektrolitų teorijoje, kurioje elektrinio laidumo mažėjimas aiškinamas disociacijos laipsnio priklausomybe nuo koncentracijos, *Debajaus* (Debye) ir *Hiukelio* (Hückel) stipriųjų elektrolitų teorijoje elektrinio laidumo mažėjimas siejamas su jonų elektrinio judrumo sumažėjimu. Šis jonų elektrinio judrumo kitimas, keičiantis koncentracijai, siejamas su relaksaciniu ir elektroforeziniu efektais. Stipriųjų elektrolitų teorija įvertina šiuos du efektus. Supaprastinta šios teorijos lygtis vienvalenčiams jonams yra tokia:

$$\lambda_m = \lambda_m^0 - (A + B\lambda_m^0)\sqrt{c}; \quad (4.15)$$

čia A ir B – relaksacijos ir elektroforezinio efektų konstantos; A ir B priklauso nuo tirpiklio dielektrinės skvarbos ϵ , klampos η ir temperatūros T .

Lygtis stipriesiems elektrolitams, kurie visiškai disocijuoja:

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = \frac{u_k + u_a}{u_k^0 + u_a^0} = f_\lambda; \quad (4.16)$$

čia f_λ – elektrinio laidumo koeficientas.

Elektrinis laidumas tiesiogiai matuojamas, kai reikia nustatyti tirpiklių grynumą, bendrą druskų kiekį jūrų, upių ir mineraliniuose vandenyse, taip pat nustatant tokius svarbius dydžius kaip elektrolitų disociacijos konstanta, mažai tirpių elektrolitų tirpumas ir kt.

4.1 pavyzdys. 70 % (m/m) sieros rūgšties tirpalo ($d = 1,6146 \text{ g/cm}^3$), kai temperatūra $T = 291 \text{ K}$, savitasis elektrinis laidumas $\sigma = 0,2157 \text{ S/cm}$. Reikia apskaičiuoti sieros rūgšties tirpalo molinį ir ekvivalentinį elektrinį laidumą.

Sprendimas

Sieros rūgšties tirpalo molinį elektrinį laidumą apskaičiuosime pagal 4.5 lygtį. Iš pradžių perskaičiuojame kalio sulfato koncentraciją į mol/cm³:

70 g H₂SO₄ yra 100 g arba 100 g/(1,6146 g/cm³) tirpalo.

m g - 1 cm³

$$m = \frac{70 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm}^3}{100 \text{ g}/(1,6146 \text{ g/cm}^3)} = 1,13 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

1 mol H₂SO₄ lygus 98 g.

n - 1,13 g

$n = 0,0115$ mol ir

$c = 0,0115$ mol/cm³.

Apskaičiuojame sieros rūgšties tirpalo molinį elektrinį laidumą:

$$\lambda_m = \frac{0,2157}{0,0115} = 18,76 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}.$$

Molinis elektrinis laidumas lygus ekvivalentiniam elektriniam laidumui, padaugintam iš ekvivalentinio daugiklio: H₂SO₄ tirpalo $\lambda_m = 2\lambda$. Apskaičiuojame sieros rūgšties tirpalo ekvivalentinį elektrinį laidumą:

$$\lambda = \lambda_m/2 = 18,76/2 = 9,38 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}.$$

4.2 pavyzdys. Kai temperatūra $T = 298$ K, be galo praskiestų HCl, CH₃COONa ir NaCl tirpalų moliniai elektriniai laidumai atitinkamai lygūs: 426,14; 91,11 ir 126,45 S·cm²/mol. Reikia apskaičiuoti acto rūgšties be galo praskiesto tirpalo molinį elektrinį laidumą.

Sprendimas

Remdamiesi 4.11 lygtimi, sudarome lygčių sistemą:

$$\lambda_{m,\text{HCl}}^0 = \lambda_{m,\text{H}^+}^0 + \lambda_{m,\text{Cl}^-}^0 = 426,14,$$

$$\lambda_{m,\text{CH}_3\text{COONa}}^0 = \lambda_{m,\text{Na}^+}^0 + \lambda_{m,\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = 91,11,$$

$$\lambda_{m,\text{NaCl}}^0 = \lambda_{m,\text{Na}^+}^0 + \lambda_{m,\text{Cl}^-}^0 = 126,45,$$

Sudėję pirmąją ir antrąją lygtis bei atėmę trečiąją lygtį, gauname:

$$\lambda_{m,\text{HCl}}^0 + \lambda_{m,\text{CH}_3\text{COONa}}^0 - \lambda_{m,\text{NaCl}}^0 = \lambda_{m,\text{H}^+}^0 + \lambda_{m,\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{m,\text{Na}^+}^0 + \lambda_{m,\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 - \lambda_{m,\text{Na}^+}^0 - \lambda_{m,\text{Cl}^-}^0 =$$

$$\lambda_{m,\text{H}^+}^0 + \lambda_{m,\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = \lambda_{m,\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 426,14 + 91,11 - 126,45 = 390,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}.$$

4.3 pavyzdys. Vandens, prisotinto mažai tirpaus AgBr, savitasis elektrinis laidumas $\sigma_1 = 1,56 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Tirpinti naudoto vandens savitasis elektrinis laidumas $\sigma_2 = 1,519 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Reikia apskaičiuoti AgBr tirpumą ir tirpumo sandaugą, jei be galo praskiestų KBr, KNO₃ ir AgNO₃ tirpalų moliniai elektriniai laidumai atitinkamai lygūs: 151,6; 144,94 ir 133,34 S·cm²/mol.

Sprendimas

Apskaičiuojame sidabro bromido savitąjį elektrinį laidumą:

$$\sigma_{\text{AgBr}} = \sigma_1 - \sigma_2 = (1,56 - 1,519)10^{-6} = 0,041 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm.}$$

Apskaičiuojame be galo praskiesto AgBr tirpalo molinį elektrinį laidumą:

$$\lambda_{m,\text{AgBr}}^0 = \lambda_{m,\text{AgNO}_3}^0 + \lambda_{m,\text{KBr}}^0 - \lambda_{m,\text{KNO}_3}^0 = 133,34 + 151,6 - 144,94 = 140 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol.}$$

Sidabro bromido tirpumą, t. y. ištirpusio AgBr koncentraciją, apskaičiuojame naudodami 4.6 lygtį:

$$c = \sigma \frac{1000}{\lambda_{m,\text{AgBr}}^0} = \frac{0,041 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}{140} = 2,9286 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Apskaičiuojame tirpumo sandaugą:

$$L = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Br}^-} = c^2 = (2,9286 \cdot 10^{-7})^2 = 8,58 \cdot 10^{-14}.$$

4.4 pavyzdys. Kai temperatūra $T = 298$ K, 0,03125 mol/l CH₃COOH tirpalo varža elektrolitinėje celėje, kurios elektrodų plotas $A = 3,0$ cm² ir atstumas tarp jų $l = 2,0$ cm, lygi $R = 2,3224 \cdot 10^3$ Ω. Reikia apskaičiuoti acto rūgšties disociacijos laipsnį, disociacijos konstantą ir tirpalo pH. Šioje temperatūroje H⁺ ir CH₃COO⁻ jonų moliniai elektriniai laidumai atitinkamai lygūs 349,8 ir 41 S·cm²/mol (priede 11 lentelė).

Sprendimas

Apskaičiuojame tirpalo elektrinį laidumą:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{2,3224 \cdot 10^3} = 0,43 \cdot 10^{-3} \text{ S.}$$

Tirpalo savitąjį elektrinį laidumą apskaičiuosime pagal 4.4 lygtį:

$$\sigma = \frac{G \cdot l}{A} = \frac{0,43 \cdot 10^{-3} \cdot 2,0}{3,0} = 0,287 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm.}$$

Naudodami 4.6 lygtį nustatysime tirpalo molinį elektrinį laidumą:

$$\lambda_m = \frac{0,287 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{0,03125} = 9,184 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}.$$

Pagal 4.11 lygtį apskaičiuojame be galo praskiesto tirpalo molinį elektrinį laidumą:

$$\lambda_m^0 = 349,8 + 41 = 390,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}.$$

Disociacijos laipsnį rasime naudodami 4.10 lygtį:

$$\alpha = \frac{9,184}{390,8} = 0,0235.$$

Disociacijos konstantai apskaičiuoti pasitelkiame 4.3 lygtį:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{0,0235^2 \cdot 0,03125}{1 - 0,0235} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

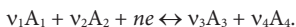
Apskaičiuojame tirpalo pH:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg \alpha \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\lg(0,0235 \cdot 0,03125) = 3,134.$$

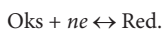
4.2. Elektrodo potencialas

Elektrodas – tai elektrocheminė sistema, sudaryta iš mažiausiai dviejų fazių, turinčių elektringųjų dalelių – jonų ir elektronų. Per tarpfazinę ribą elektringosios dalelės peršoka iš vienos fazės į kitą. Taip yra dėl sistemos savybės siekti termodinaminės pusiausvyros. Elektringųjų dalelių šuolis per tarpfazinę ribą suardo elektros krūvių balansą abiejose fazėse, todėl susidaro dvigubas elektrinis sluoksnis. Tarpfazinėje riboje atsiranda elektrinių potencialų šuolių.

Elektrodus dažniausiai sudaro pirmosios rūšies laidininkas, pavyzdžiui, metalas ir antrosios rūšies laidininkas – elektrolito tirpalas arba lydalis. Potencialą suteikiantys (elektrodiniai) vyksmai – tai oksidacijos–redukcijos reakcijos, vykstančios elektrocheminę sistemą sudarančių fazių paviršiuje. Jas bendruoju atveju galima užrašyti taip:



Jei elektrodiniame vyksme dalyvauja tik viena medžiaga oksiduota (Oks) ir redukuota (Red) forma, ši cheminė reakcija užrašoma paprasčiau:



Metalinio elektrodo potencialo priklausomybę nuo jonų aktyvumo tirpale išreiškia *Nernsto lygtis*:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + (RT / nF) \ln \frac{a_{oks}}{a_{red}} ; \quad (4.17)$$

čia ε – elektrodo potencialas, V; ε° – standartinis pasirinktos sistemos potencialas, V; R – universalioji dujų konstanta; T – absoliučioji eksperimento temperatūra; n – elementariajame elektrocheminiame vyksme dalyvaujančių elektronų skaičius; F – Faradėjaus konstanta; a_{oks} – oksiduotosios medžiagos (jono) aktyvumas; a_{red} – redukuotosios formos aktyvumas.

Aktyvumas yra susijęs su koncentracija tokia lygtimi:

$$a = \gamma \cdot c ; \quad (4.18)$$

čia γ – jonų aktyvumo koeficientas; c – jonų koncentracija mol/l. Įvairių elektrolitų aktyvumo koeficientų vertes galima rasti lentelėse (priede 12 lentelė).

Sistemų, kuriose palaikoma apytiksliai pastovi tirpalo joninė jėga I , nustatomųjų jonų aktyvumą galima pakeisti koncentracija. Tirpalo joninė jėga I priklauso nuo visų tirpale esančių jonų ir išreiškama lygtimi:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 ; \quad (4.19)$$

čia c_i – pavienio i jono koncentracija; z_i – šio jono krūvis.

Priklausomai nuo elektrodoinio vyksmo (reakcijos) kilmės elektrodai skirstomi į: pirmosios ir antrosios rūšies, oksidacijos–redukcijos, membraninius.

Pirmosios rūšies elektrodu vadinama sistema, kurioje redukuota forma yra M metalas, o oksiduota forma – šio metalo paprasti arba kompleksiniai jonai M^{z+} . Šių elektrodų sistemą priimta užrašyti taip: $M^{z+} | M$. Pirmosios rūšies elektrodai dažniausiai yra grįžtamieji katijono atžvilgiu, bet yra ir nedidelis kiekis elektrodų, kurie yra grįžtamieji anijonų atžvilgiu: $M_1^{z-} | M_1$. Jei metalas M arba M_1 (dažniausiai metaloidas) geba keistis savo jonais su tirpalu, tai panardinus jį į tirpalą labai greitai nusistovi pusiausvyra:



arba



Kai elektrodas yra grįžtamasis katijonų atžvilgiu, jo potencialas apskaičiuojamas pagal 4.20 lygtį:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + (RT/nF) \ln a_{M^{z+}} . \quad (4.20)$$

Kai elektrodas yra grįžtamasis anijonų atžvilgiu, jo potencialas apskaičiuojamas pagal 4.21 lygtį:

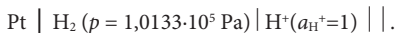
$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - (RT/nF) \ln a_{M^{z+}}; \quad (4.21)$$

čia $n = z^+v_+ = |z^-|v_-$; kai $v_+ = v_- = 1$, $n = z$.

Pirmosios rūšies elektrodams taip pat priskiriami amalgaminiai elektrodai, kuriuose redukuotoji forma yra kokio nors metalo amalgama, o oksiduotoji forma – to paties metalo jonai.

Izoliuoto elektrodo potencialo išmatuoti neįmanoma. Norint tai padaryti, reikia jį sujungti su antru elektrodu, kurio potencialas laikomas atskaitos pradžia. Tokiu standartu pasirinktas grįžtamasis vandenilio elektrodas.

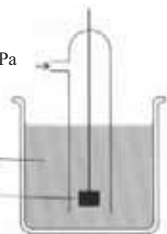
Vandenilio elektrodas. Naudojant vandenilio elektrodą kaip standartinį priimama, kad bet kurioje temperatūroje jo potencialas lygus nuliui, kai dalinis dujinio vandenilio slėgis lygus $1,0133 \cdot 10^5$ Pa ir tarp elektrodo bei vandenilio jonų tirpalo, kuriame jonų aktyvumas lygus vienetui, yra pusiausvyra (4.1 pav.). Šią elektrocheminės celės dalį galima užrašyti taip:



H₂ dujos, kurių $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Pa

1 mol/l HCl tirpalas

Platinos elektrodas



4.1 pav. Standartinis vandenilio elektrodas

Vadinasi, vandenilis, prisotindamas tirpalą ir metalą, sudaro su vandenilio jonais oksidacijos ir redukcijos sistemą $2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$, kuri lemia elektrodo potencialą:

$$\varepsilon = - (1/2) (RT/F) \ln p_{\text{H}_2} + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+}. \quad (4.22)$$

Standartinis potencialas šioje lygtyje neįrašytas, nes, kaip jau minėta, vandenilio elektrodo potencialas prilygintas nuliui.

Antrosios rūšies elektrodai – tai elektrodai, sudaryti iš metalo, kuris padengtas mažai tirpaus junginio (druskos, oksido ar hidroksido) sluoksniu ir panardintas į tirpalą, turintį tą patį anijoną kaip ir mažai tirpus elektrodo metalo junginys. Šių elektrodų sistemą priimta užrašyti taip:



o vykstančią reakciją:



Antrosios rūšies elektrodo potencialas:

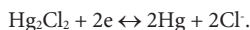
$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - (RT/nF) \ln a_{A^z}. \quad (4.23)$$

Iš 4.23 lygties matome, kad antrosios rūšies elektrodai yra grįžtamieji anijonų atžvilgiu. Elektrodo potencialo dydį lemia elektrodo metalo mažai tirpaus junginio anijonų aktyvumas. Antrosios rūšies elektrodai naudojami kaip standartiniai nustatant kitų elektrodų potencialus. Dažniausiai tai – kalomelio, sidabro chloridiniai elektrodai.

Kalomelio elektrodas. Praktikoje dažnai naudojamas kalomelio lyginamasis elektrodas. Jį sudaro gyvsidabris, ant kurio užpilta gyvsidabrio (I) chlorido pastos (kalomelio Hg_2Cl_2 ir sočiojo KCl tirpalo mišinys), ir tam tikros koncentracijos KCl tirpalas (0,1 mol/l, 1 mol/l arba sotusis KCl tirpalas). Šią elektrocheminės celės dalį galima užrašyti taip:



o joje vykstančią reakciją:



Kalomelio elektrodas yra grįžtamasis Cl^- anijonų atžvilgiu ir jo potencialas lygus:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{kal} - (RT/F) \ln a_{Cl^-}. \quad (4.24)$$

Labiausiai paplitę kalomelio elektrodai, kuriuose naudojamas sotusis KCl tirpalas.

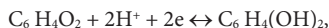
Sidabro chloridinis elektrodas. Ypač dažnai kaip lyginamasis elektrodas yra naudojamas sidabro chloridinis elektrodas:



Ši elektrodą sudaro metalinė sidabro vielė, padengta sidabro chloridu ir panardinta į tirpalą, turintį Cl^- anijonų (dažniausiai sotusis arba 1 mol/l KCl tirpalas).

Oksidacijos–redukcijos elektrodams galima priskirti vandenilio ir chinhidrono elektrodus.

Chinhidrono elektrodas. Ši elektrodą sudaro Pt plokštelė, panardinta į tirpalą, kuriame ištirpinta chinhidrono (1,4-benzchinono ir hidrochinono junginio). Jam tirpstant susidaro grįžtamoji oksidacijos–redukcijos sistema:



o šio elektrodo potencialą galima apskaičiuoti pagal lygtį:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{bch/h}}^{\circ} + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} \quad (4.25)$$

arba

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{bch/h}}^{\circ} - 2,3(RT/F) \text{ pH}. \quad (4.26)$$

Matome, kad chinhidrono elektrodo potencialas, kaip ir vandenilio elektrodo, yra tiesinė pH funkcija.

Išmatavus elektrodo potencialą tiriamajame tirpale ir žinant ε° dydį (priede 12 lentelė), iš Nernsto lygties galima apskaičiuoti katijonų arba anijonų aktyvumą. Svarbu nustatyti jonų aktyvumą tirpaluose, kai skaičiuojamos įvairios cheminių ir elektrocheminių reakcijų konstantos.

4.5 pavyzdys. Vario elektrodo $\text{Cu}^{2+}(a = 0,005) | \text{Cu}$ potencialas $\varepsilon = 0,2702$ V, kai bandymo temperatūra 25 °C. Reikia apskaičiuoti vario elektrodo standartinį potencialą.

Sprendimas

Vario elektrodo standartinį potencialą apskaičiuosime naudodami 4.20 lygtį. Ją pertvarkę, gauname:

$$\varepsilon^{\circ} = \varepsilon - (RT/nF) \ln a_{\text{M}^{z+}}.$$

Įrašę žinomus duomenis, gauname:

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,2702 - \frac{8,315 \cdot (273 + 25)}{2 \cdot 96500} \ln 0,005 = 0,337 \text{ V}.$$

4.6 pavyzdys. Elektrocheminės grandinės $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(a_1 = x) || \text{Cu}^{2+}(a_2 = 1) | \text{Cu}$ elektrovaros jėga $E = 0,0885$ V, kai bandymo temperatūra 25 °C. Reikia apskaičiuoti vario jonų aktyvumą.

Sprendimas

Elektrocheminės grandinės E elektrovaros jėga lygi elektrodų potencialų skirtumui:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = [\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + (RT/nF) \ln a_2] - [\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + (RT/nF) \ln a_1] = (RT/nF) \ln(a_2/a_1).$$

Įrašome žinomus dydžius į lygtį:

$$0,0885 = \frac{8,315 \cdot (273 + 25)}{2 \cdot 96500} \ln \frac{1}{x}$$

ir apskaičiuojame vario jonų aktyvumą:

$$x = a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,0013.$$

4.7 pavyzdys. Vario elektrodo, panardinto į sotųjį vario (I) chlorido tirpalą, potencialas $\varepsilon = 0,329$ V, kai bandymo temperatūra 25 °C. Reikia apskaičiuoti vario chlorido tirpumo sandaugą.

Sprendimas

Iš lentelės (priede 12 lentelė) sužinome sistemos $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$ standartinį potencialą:

$\varepsilon_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0,521$ V. Įrašę žinomų dydžių vertes į 4.20 lygtį, apskaičiuojame vario (I) jonų

koncentraciją:

$$0,329 = 0,521 + \frac{8,315 \cdot (273 + 25)}{96500} \ln c_{\text{Cu}^+},$$

$$c_{\text{Cu}^+} = 0,5657 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Apskaičiuojame tirpumo sandaugos skaitinę vertę:

$$L = c_{\text{Cu}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = c^2 = (0,5657 \cdot 10^{-3})^2 = 3,2 \cdot 10^{-7} (\text{mol/l})^2.$$

4.3. Elektrocheminės grandinės

Elektrocheminės sistemos, sudarytos iš grįžtamųjų elektrodų, yra vadinamos elektrocheminėmis grandinėmis (vienas iš tokių grandinių tipų – galvaniniai elementai). Elektrocheminės grandinės gali būti cheminės ir koncentracinės. Grandinės elektrovaros jėga – tai visų vyksmų tarpfazinėse ribose suminis rezultatas. Todėl elektrocheminės grandinės elektrovaros jėga E lygi:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1; \tag{4.27}$$

čia ε_2 – teigiamesnio elektrodo potencialas; ε_1 – neigiamesnio elektrodo potencialas.

Cheminės grandinės. Tai tokios grandinės, kuriose elektrovaros jėga atsiranda dėl cheminių reakcijų, vykstančių galvaniniame elemente. Chemines grandines sudaro elektrodai, kuriems potencialą suteikiančios cheminės reakcijos yra skirtingos. Pavyzdžiui:



Prie kairiojo elektrodo vyks reakcija: $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$.

Prie dešiniojo elektrodo vyks reakcija: $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$.

Suminė cheminė reakcija: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Cheminės grandinės elektrovaros jėga lygi:

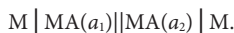
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}; \quad (4.28)$$

čia E^0 – elektrodų standartinių potencialų skirtumas.

Koncentracinės grandinės. Šio tipo grandinės sudaro elektrodai, kuriems potencialą suteikiančios cheminės reakcijos yra tos pačios, bet skiriasi jose dalyvaujančių medžiagų aktyvumas.

Todėl koncentracinės grandinės skirstomos į dvi grupes:

- 1) Grandinės, kurias sudaro du vienodi elektrodai, panardinti į elektrolitų tirpalus, kurių jonų aktyvumas skiriasi ($a_1 < a_2$), pavyzdžiui:



Tokios grandinės elektrovaros jėga lygi:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{2\text{M}^{z+}}}{a_{1\text{M}^{z+}}}. \quad (4.29)$$

Kai ribojasi du to paties elektrolito, bet nevienodo aktyvumo (koncentracijos) tirpalai, elektrolitas difunduoja iš didesnės į mažesnės koncentracijos tirpalą. Tačiau dažniausiai elektrolito jonų judrumas yra nevienodas, todėl nevienodas ir difuzijos greitis. Dėl šios priežasties atsiranda vadinamieji difuzijos potencialai, t. y. nedideli potencialų šuoliai skirtingų tirpalų sąlyčio vietoje. Kai reikia tiksliai išmatuoti elektrovaros jėgą, svarbu pašalinti arba kiek galima sumažinti difuzijos potencialą. Paprasčiausiai jis sumažinamas tarp tirpalų įterpus jungiamąjį vamzdelį, pripildytą koncentruoto (geriausiai sočiojo) KCl tirpalo, t. y. vadinamąjį druskų teltelį. Tinka ir KNO_3 , NH_4NO_3 tirpalai, nes šių elektrolitų kationai ir anijonai yra maždaug vienodai judrūs.

- 2) Grandinės, kurias sudaro du skirtingos sudėties elektrodai, panardinti į tą patį elektrolito tirpalą. Pavyzdžiui, amalgaminiai arba dujiniai elektrodai:



Grandinės su amalgaminiais elektrodais ($a_1 > a_2$) elektrovaros jėga lygi:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (4.30)$$

o grandinės su dujiniais elektrodais ($P_1 > P_2$) elektrovaros jėga lygi:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (4.31)$$

Elektrocheminėse grandinėse dėl savaiminių reakcijų cheminė energija paverčiama elektros energija. Procesas gali vykti ir atgaline kryptimi. Didžiausias naudingas darbas A_{maks}^1 , kurį gali atlikti elektrocheminė grandinė, kai temperatūra ir slėgis pastovūs, gali būti apskaičiuotas pagal lygtį:

$$A_{maks}^1 = nFE = -\Delta G. \quad (4.32)$$

Matematiškai pertvarę, gauname elektrovaros jėgos apskaičiavimo lygtį:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (4.33)$$

Ši svarbi lygtis apibūdina cheminės ir elektros energijos ryšį. Išmatavus elektrocheminės grandinės, kurioje vyksta tam tikra cheminė reakcija, elektrovaros jėgą, pagal 4.32 lygtį gali būti apskaičiuojamas reakcijos izobarinis potencialas ΔG (cheminės reakcijos laisvoji energija). Kaip žinoma, reakcijos izobarinį potencialą galima apskaičiuoti ir naudojant cheminės reakcijos izotermos 2.16 lygtį, dalinius slėgius pakeitus aktyvumu. Iš 2.16 ir 4.33 lygčių gauname:

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\ln K_a - \ln \frac{(a_3')^{v_3} (a_4')^{v_4}}{(a_1')^{v_1} (a_2')^{v_2}} \right). \quad (4.34)$$

Kai pradinių medžiagų A_1 ir A_2 bei reakcijos produktų A_3 ir A_4 aktyvumai atitinka standartines sąlygas (aktyvumai $a^i = 1$), elektrocheminės grandinės elektrovaros jėga vadinama *standartine elektrovaros jėga* ir žymima E^0 :

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a. \quad (4.35)$$

Pertvarę 4.34 lygtį, gauname:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_1')^{v_1} (a_2')^{v_2}}{(a_3')^{v_3} (a_4')^{v_4}}. \quad (4.36)$$

Elektrocheminės grandinės elektrovaros jėgos ir cheminės reakcijos entalpijos ΔH ryšys gali būti nustatytas naudojant Gibso ir Helmholco (1.72) lygtį. Pertvarę 1.72 ir 4.33 lygtis, gauname:

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT} \quad (4.37)$$

arba

$$\Delta H = -nFE + nFT \frac{dE}{dT}. \quad (4.38)$$

Iš 4.38 lygties matome, kad atliktas darbas elektrocheminėje grandinėje nelygus reakcijos šiluminiam efektui. Kai temperatūros koeficientas $\frac{dE}{dT}$ yra teigiamas dydis, maksimalus elektrinis darbas A_{maks}^1 (arba ΔG) yra didesnis už reakcijos šilumą, t. y. dirbant elektrocheminei grandinei, šiluma absorbuojama iš aplinkos, ir gaunama elektros energija yra didesnė už entalpijos sumažėjimą: $A_{maks}^1 > -\Delta H$. Kai $\frac{dE}{dT}$ yra neigiamas dydis, dirbant elektrocheminei grandinei, šiluma išsiskiria, ir gaunama elektros energija yra mažesnė už entalpijos sumažėjimą: $A_{maks}^1 < -\Delta H$. Galiausiai, kai $\frac{dE}{dT} = 0$, dirbant elektrocheminei grandinei, šiluma nei absorbuojama iš aplinkos, nei išsiskiria, ir didžiausias elektrinis darbas lygus reakcijos šilumai: $A_{maks}^1 = -\Delta H$.

Iš 1.64, 4.32 ir 4.38 lygčių gauname:

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}. \quad (4.39)$$

Elektrocheminių grandinių elektrovaros jėgos matavimais remiamasi nustatant įvairių cheminių reakcijų ΔG , ΔH ir ΔS . Šitaip gauti duomenys yra daug tikslesni už tuos, kurie gauti termocheminiais metodais.

4.8 pavyzdys. Reikia apskaičiuoti elektrocheminės grandinės elektrovaros jėgą:



Bandymo temperatūra 25 °C. Į difuzijos potencialą neatsižvelgiama. Reikalingus skaičiuojant duomenis sužinokite iš lentelių (priede 12 ir 13 lentelės).

Sprendimas

Elektrocheminės grandinės elektrovaros jėgai apskaičiuoti naudosime 4.28 lygtį. Iš lentelės (priede 13 lentelė) sužinome tiriamųjų sistemų standartinius potencialus ($\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V}$; $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$) ir divivalenčių vario bei cinko jonų aktyvumo koeficientus ($\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 0,154$; $\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0,7$) (priede 12 lentelė).

Įvertinę, kad $a = \gamma \cdot c$ ir $E^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$, bei įrašę žinomus dydžius į 4.23 lygtį, gauname:

$$E = [0,337 - (-0,763)] + \frac{8,315 \cdot (273 + 25)}{2 \cdot 96500} \ln \frac{0,154 \cdot 0,1}{0,7 \cdot 0,001} = 1,11 \text{ V}.$$

4.9 pavyzdys. Elektrocheminės grandinės, kurioje vyksta cheminė reakcija $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$ elektrovaros jėgos priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama lygtimi:

$$E = 1,4328 - 0,00119(T - 288) - 7 \cdot 10^{-6}(T - 288).$$

Reikia apskaičiuoti šios cheminės reakcijos ΔG , ΔF , ΔU , ΔH , ΔS , kai temperatūra $T = 303 \text{ K}$.

Sprendimas

Apskaičiuojame elektrocheminės grandinės elektrovaros jėgą, kai temperatūra $T = 303 \text{ K}$:

$$E_{303} = 1,4328 - 0,00119(303 - 288) - 7 \cdot 10^{-6}(303 - 288)^2 = 1,413 \text{ V}.$$

Pagal 4.32 lygtį apskaičiuojame reakcijos izobarinį potencialą ΔG :

$$\Delta G = -2,96500 \cdot 1,413 = -272,71 \cdot 10^3 \text{ J/mol}.$$

Reakcijos izochorinio potencialo ΔF skaitinė vertė apskaičiuojama pagal 1.65 lygtį. Šios cheminės reakcijos $\Delta V = 0$.

$$\Delta F = \Delta G - P\Delta V = -272,71 \cdot 10^3 \text{ J/mol}.$$

Reakcijos ΔH apskaičiuoti reikia žinoti temperatūros koeficientą $\frac{dE}{dT}$. Diferencijuojame sąlygoje duotą elektrovaros jėgos priklausomybės nuo temperatūros lygtį ir išrašę žinomą temperatūros vertę, gauname:

$$\frac{dE}{dT} = -0,00119 - 7 \cdot 10^{-6}(2T - 2,288) = -0,00119 - 7 \cdot 10^{-6}(2 \cdot 303 - 2,288) = -0,0014.$$

Išrašę žinomus dydžius į 4.38 lygtį, gauname:

$$\Delta H = -2,96500 \cdot 1,413 + 2,96500 \cdot 303 \cdot (-0,0014) = -354,58 \cdot 10^3 \text{ J/mol}.$$

Pagal 4.39 lygtį apskaičiuojame entropijos pokytį ΔS :

$$\Delta S = 2,96500 \cdot (-0,0014) = -270,2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Vidinės energijos pokytį ΔU apskaičiuojame naudodami 1.60 lygtį:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S = -272,71 \cdot 10^3 + 303(-270,2) = -354,88 \text{ kJ/mol}.$$

Klausimai savarankiškam darbui

1. Apibūdinkite, ką nagrinėja elektrochemija?
2. Ką vadiname elektriniu laidumu? Nurodykite elektrinio laidumo matavimo vienetus. Koks ryšys yra tarp elektrinio laidumo ir varžos?
3. Kokius laidininkus vadiname pirmosios rūšies ir kokius – antrosios rūšies laidininkais? Kas perduoda elektros srovę pirmosios rūšies laidininkais? Kas perduoda elektros srovę antrosios rūšies laidininkais?
4. Apibrėžkite sąvoką „savitasis elektrinis laidumas“. Kokie veiksniai turi įtakos savitajam elektriniam laidumui?

5. Kas yra savitoji varža ir kaip ji yra susijusi su savituoju elektriniu laidumu? Nurodykite savitosios varžos ir savitojo elektrinio laidumo matavimo vienetus.
6. Nuo kokių veiksnių priklauso tirpalų savitasis elektrinis laidumas?
7. Kaip nustatomas tirpalų savitasis elektrinis laidumas? Kokius dydžius galima apskaičiuoti, žinant elektrolito tirpalo savitojo elektrinio laidumo vertę?
8. Apibrėžkite sąvokas „molinis elektrinis laidumas“, „ribinis molinis elektrinis laidumas“, „molinis jonų judrumas“, „ekvivalentinis elektrinis laidumas“.
9. Kaip nustatomas elektrolitų tirpalų ribinis molinis elektrinis laidumas?
10. Apibrėžkite sąvokas „elektrodo potencialas“, „standartinis elektrodo potencialas“. Nuo ko priklauso elektrodo potencialo skaitinė vertė?
11. Parašykite Nernsto lygtį. Nurodykite dydžius, kuriuos galima apskaičiuoti naudojant Nernsto lygtį?
12. Kokios sistemos vadinamos oksidacijos–redukcijos sistemomis? Nuo ko priklauso oksidacijos–redukcijos sistemos potencialo skaitinė vertė?
13. Kaip yra sudaromos elektrocheminės grandinės? Kokias elektrochemines grandines žinote?
14. Apibūdinkite, kas yra elektrovaros jėga (EVJ). Kaip, žinant elektrodų potencialus, galima apskaičiuoti elektrocheminės grandinės EVJ?
15. Kas turi lemiamos reikšmės EVJ atsirasti elektrocheminėje grandinėje, sudarytoje iš dviejų skirtingų metalų?
16. Kokie elektrocheminiai elementai vadinami koncentraciniais? Kaip sudaromas koncentracinis elementas?
17. Paaškindite EVJ atsiradimo koncentraciniame elemente priežastis.
18. Paaškindite difuzinio potencialo atsiradimo priežastis. Nuo ko priklauso difuzinio potencialo skaitinė vertė?

Uždaviniai savarankiškam darbui

1. Indas elektriniam laidumui matuoti yra pripildytas 0,1 mol/l CuSO_4 tirpalo. Kiekvieno elektrodo paviršiaus plotas 4 cm^2 , atstumas tarp jų 7 cm. Tirpalo sluoksnio, esančio tarp elektrodų, varža 23Ω . Apskaičiuokite tirpalo savitąjį ir molinį elektrinį laidumą.

2. 4 % (*m/m*) H₂SO₄ tirpalo savitasis elektrinis laidumas, kai temperatūra 18 °C, yra 0,1675 S·cm⁻¹.
Tirpalo tankis yra 1,0255 g/cm³. Apskaičiuokite tirpalo molinį elektrinį laidumą.
3. CH₃COOH disociacijos konstantos skaitinė vertė yra 1,76·10⁻⁵. Apskaičiuokite 0,01 mol/l CH₃COOH tirpalo vandenilio jonų koncentraciją ir molinį elektrinį laidumą, kai žinoma, kad ribinis molinis elektrinis laidumas lygus 390,8 S·cm²/mol.
4. 0,05 mol/l KNO₃ tirpalo molinis elektrinis laidumas lygus 109,0 S·cm²/mol. Apskaičiuokite 0,05 mol/l KNO₃ tirpalo sluoksnio, esančio tarp elektrodų, tarp kurių atstumas 2 cm ir bendras plotas 5 cm², elektrinį laidumą.
5. 0,01 mol/l CH₃COOH tirpalo savitoji varža, kai temperatūra 15 °C, yra 8,37·10³ Ω·cm, katijono ir anijono judrumas atitinkamai lygus 349,8 ir 41 S·cm²/mol. Apskaičiuokite: a) tirpalo molinį elektrinį laidumą; b) tirpalo disociacijos laipsnį ir disociacijos konstantą.
6. Sotaus BaSO₄ tirpalo savitasis elektrinis laidumas, kai temperatūra 25 °C, yra 4,31·10⁻⁶ S·cm⁻¹. Tirpalo molinis elektrinis laidumas lygus 143,5 S·cm²/mol. Vandens savitasis elektrinis laidumas lygus 1,5·10⁻⁶ S·cm⁻¹. Apskaičiuokite BaSO₄ koncentraciją (mol/l) vandenyje 25 °C temperatūroje.
7. Apskaičiuokite oksidacijos–redukcijos elektrodo potencialą: Pt | Sn²⁺(*a* = 0,02), Sn⁴⁺(*a* = 0,001). Standartinį oksidacijos–redukcijos potencialą rasite lentelėse (priede 13 lentelė).
8. Elemento Ag | AgNO₃(0,02 mol/l) || AgNO₃(0,2 mol/l) | Ag elektrovaros jėga yra 0,0515 V. Apskaičiuokite: a) sidabro jonų aktyvumo koeficientą 0,2 mol/l koncentracijos tirpale, kai Ag⁺ jonų aktyvumo koeficientas 0,02 mol/l koncentracijos tirpale lygus 0,86; b) izobarinio potencialo pokytį vykstant reakcijai galvaniniame elemente.
9. Galvaninio elemento, dirbančio dėl vykstančios reakcijos Cd + PbCl₂ ↔ CdCl₂ + Pb, elektrovaros jėga lygi 0,188 V, kai temperatūra 25 °C, dE/dT = -4,8·10⁻⁴ V/laiipsniui. Apskaičiuokite: a) izobarinio potencialo pokytį; b) entropijos pokytį; c) reakcijos šiluminį efektą 25 °C temperatūroje.
10. Apskaičiuokite elemento (neatsižvelgdami į difuzinį potencialą) Pt, H₂ (*a*=1) | H⁺ (*a*=0,1) | chinhidronas H⁺(*a* =0,01) | Pt elektrovaros jėgą, kai temperatūra 25 °C, kai žinoma, kad standartinis chinhidrono elektrodo potencialas yra 0,699 V.
11. Elemento Hg | Hg₂Cl₂, KCl (1 mol/l) || H⁺ (*c* = *x*), chinhidronas | Pt elektrovaros jėga, kai temperatūra 25 °C, yra 0,15 V. Apskaičiuokite tirpalo pH, kai žinoma, kad standartinis

chinhidrono elektrodo potencialas yra 0,6994 V, o standartinis kalomelio elektrodo potencialas lygus 0,2812 V.

12. Apskaičiuokite elemento (neatsižvelgdami į difuzinį potencialą) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (0,1 \text{ mol/l}) | | \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ mol/l}) | \text{Ag}$ elektrovaros jėgą. Sidabro ir cinko jonų aktyvumo koeficientai atitinkamai lygūs 0,72 ir 0,24. Sidabro ir cinko standartinius potencialus rasite lentelėse (priede 13 lentelė).
13. Elemento $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} (1 \text{ mol/l}) | | \text{AgNO}_3 (0,5 \text{ mol/l}) | \text{Ag}$ elektrovaros jėga yra 0,424 V. Parašykite reakciją, vykstančią elemente, ir apskaičiuokite sidabro jonų aktyvumo koeficientą, kai žinoma, kad kalomelio elektrodo potencialas yra 0,2812 V.
14. Apskaičiuokite (neatsižvelgdami į difuzinį potencialą) koncentracinio elemento $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} (0,5 \text{ mol/l}) | | \text{HCl} (0,01 \text{ mol/l}) | \text{Pt}, \text{H}_2$ elektrovaros jėgą. Vandenilio jonų aktyvumo koeficientai 0,5 mol/l ir 0,01 mol/l HCl tirpale atitinkamai lygūs 0,758 ir 0,9.
15. Apskaičiuokite elemento $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} (0,001 \text{ mol/l}) | | \text{KCl} (1 \text{ mol/l}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ elektrovaros jėgą, kai temperatūra 25 °C. Vandenilio jonų aktyvumo koeficientas HCl tirpale lygus 0,97, o kalomelio elektrodo potencialas lygus 0,2812 V. Apskaičiuokite izobarinio potencialo pokytį vykstant cheminei reakcijai šiame elemente.
16. Elemento $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ (c = x) | | \text{KCl} (1 \text{ mol/l}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ elektrovaros jėga, kai temperatūra 25 °C, yra 0,5 V. Apskaičiuokite tirpalo pH, kai žinoma, kad standartinis kalomelio elektrodo potencialas yra 0,2812 V.

4.4. Laboratoriniai darbai. Elektrocheminės sistemos

Tikslas

Išmokti naudoti konduktometrą. Išmatuoti silpnąjį ir stiprąjį elektrolitų tirpalų savitąjį laidumą. Pagal duomenis, gautus matuojant, apskaičiuoti molinio elektrinio laidumo, silpnąjį elektrolito disociacijos laipsnio ir konstantos, stipriojo elektrolito laidumo koeficiento vertes.

1 darbas. Elektrolito disociacijos laipsnio nustatymas

Darbo pradžioje nustatoma konduktimetrinės celės konstanta, nes tirpalų elektrinis laidumas matuojamas didesnės nei 1 cm³ talpos induose, elektrodų plotas nelygus 1 cm², o atstumas tarp elektrodų gali būti įvairus. Nustatant indo konstantą dažniausiai matuojamas

standartinių KCl tirpalų savitasis elektrinis laidumas, kurio laidumo vertes tam tikroje temperatūroje galima rasti žinynuose (4.1 lentelė).

Prietaisai ir indai: Konduktometras su priedais

100 ml matavimo kolbos

50 ml Moro pipetė

10 ml graduota pipetė

50 ml stiklinės

1 bandymas. Tirpiklio savitojo elektrinio laidumo nustatymas

Darbo eiga

Savitasis elektrinis laidumas, matuojamas konduktometru, yra adityvus dydis, kurį sudaro tirpiklio ir tirpinio savitasis laidumas.

$$\sigma_{\text{tirpalo}} = \sigma_{\text{tirpinio}} + \sigma_{\text{tirpiklio}}$$

Norint tiksliai nustatyti tirpinio, kuris gali būti silpnasis arba stiprusis elektrolitas, savitąjį elektrinį laidumą, reikia įvertinti tirpiklio, dažniausiai vandens, savitąjį elektrinį laidumą. Prieš matuojant vandens savitąjį elektrinį laidumą, matavimo indas ir elektrodai gerai nuplaunami distiliuotu vandeniu. Po to į matavimo stiklinę įpilama distiliuoto vandens, ir išmatuojamas savitasis elektrinis laidumas. Savitojo elektrinio laidumo matavimai atliekami tris kartus, o duomenys įrašomi į 4.2 lentelę.

4.2 lentelė. Distiliuoto vandens savitojo elektrinio laidumo matavimo rezultatai, kai temperatūra °C

Eil. Nr.	$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
1	
2	
3	
Vidutinė vertė	

2 bandymas. Elektrolito tirpalų savitojo elektrinio laidumo priklausomybės nuo koncentracijos nustatymas

Darbo eiga

Matuojamas stipriojo elektrolito (koncentracija kinta nuo 1 mol/l iki 0,01 mol/l) ir silpnojo elektrolito (koncentracija kinta nuo 0,05 mol/l iki 0,0001 mol/l) tirpalų laidumas. Pagaminami

dėstytojo nurodyto stipriojo ir silpnojo elektrolitų tam tikros koncentracijos tirpalai. Prieš matuojant kiekvieno tiriamojo tirpalo laidumą elektrodai gerai nuplaunami vandeniu ir atsargiai nusausinami filtriniu popieriumi. Stipriojo elektrolito tirpalų elektrinio laidumo matavimo rezultatai pateikiami 4.3 lentelėje.

4.3 lentelė. Stipriojo elektrolito tirpalų savitojo elektrinio laidumo matavimo rezultatai, kai temperatūra °C

c mol/l	σ S·cm ⁻¹	$\sigma_{\text{vid.}}$ S·cm ⁻¹	$\lambda_{\text{vid.}}$ S·cm ² ·mol ⁻¹	λ_m^0 S·cm ² ·mol ⁻¹	f_λ	\sqrt{c}
c_1	σ_1 σ_2 σ_3			Pagal 4.11 lygtį ir grafiškai		
...						
c_6	σ_1 σ_2 σ_3					

Molinio elektrinio laidumo vidutinė vertė λ_{vid} kiekvienos tirpalo koncentracijos atveju apskaičiuojama pagal 4.6 lygtį naudojant vieną σ_{vid} vertę. Ribinė molinio elektrinė laidumo vertė λ_m^0 nustatoma dviem būdais: iš grafinės priklausomybės $\lambda_{\text{vid}} = f(\sqrt{c})$ ir pagal 4.11 lygtį. Stipriojo elektrolito laidumo koeficientas f_λ apskaičiuojamas pagal 4.16 lygtį. Silpnojo elektrolito tirpalų elektrinio laidumo matavimo rezultatai pateikiami 4.4 lentelėje.

4.4 lentelė. Silpnojo elektrolito tirpalų savitojo elektrinio laidumo matavimo rezultatai, kai temperatūra °C

c mol/l	σ S·cm ⁻¹	$\sigma_{\text{vid.}}$ (elektrolito) S·cm ⁻¹	$\lambda_{\text{vid.}}$ S·cm ² ·mol ⁻¹	λ_m^0 S·cm ² ·mol ⁻¹	α	K_d	\sqrt{c}
c_1	σ_1 σ_2 σ_3			Pagal 4.11 lygtį ir grafiškai		Pagal 4.3 lygtį ir grafiškai	
...							
c_6	σ_1 σ_2 σ_3						

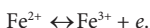
Silpnojo elektrolito savitojo elektrinio laidumo vertė apskaičiuojama atsižvelgiant į tirpiklio elektrinio laidumo vertes, pateiktas 4.2 lentelėje: $\sigma_{\text{vid. (elektrolito)}} = \sigma_{\text{vid. (išmatuotas)}} - \sigma_{\text{vid. (tirpiklio)}}$.

Molinio elektrinio laidumo λ_{vid} vertė kiekvienos silpnojo elektrolito koncentracijos atveju apskaičiuojama pagal 4.6 lygtį, naudojant vieną $\sigma_{\text{vid.}}$ vertę. Ribinė molinio elektrinė laidumo vertė λ_m^0 apskaičiuojama pagal 4.11 lygtį.

Silpnojo elektrolito disociacijos laipsnio α vertė apskaičiuojama naudojant 4.10 lygtį. Disociacijos konstantos vertė nustatoma grafiškai sudarant priklausomybę $1/\lambda_{\text{vid}} = f(c)$ ir pagal 4.3 lygtį.

2 darbas. Oksidacijos–redukcijos potencialų nustatymas

Sistemos oksidacines–redukcines savybes lemia oksidacijos–redukcijos potencialo dydis. Panardinus inertišką elektrodą į tirpalą, kuriame yra oksidatoriaus ir reduktoriaus, pavyzdžiui, Fe^{3+} ir Fe^{2+} jonų, tarp elektrodo ir tirpalo atsiranda tam tikro dydžio potencialo šuolis. Šį potencialo šuolį sąlygoja vykstanti reakcija:



Elektrodo potencialas bus teigiamesnis, kai tirpale bus daugiau Fe^{3+} , ir neigiamesnis, kai tirpale bus daugiau Fe^{2+} jonų. Todėl elektrodo potencialas, kurį lemia tirpale esančių oksidatoriaus ir reduktoriaus aktyvumo santykis, vadinamas oksidacijos–redukcijos potencialu. Paprasčiausiu atveju, kai oksidacijos–redukcijos reakcija apsiriboja jono krūvio kaita, oksidacijos–redukcijos potencialas apskaičiuojamas pagal 4.17 lygtį:

$$\varepsilon_{\text{oks/red}} = \varepsilon_{\text{oks/red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oks}}}{a_{\text{red}}}.$$

Prietaisai ir indai:

- Potenciometras su priedais
- Platinos elektrodas
- Sidabro chloridinis elektrodas
- 200 ml matavimo kolbos
- 10 ml graduota pipetė
- 50 ml stiklinės

Cheminiai reagentai ir tirpalai: Moro druska $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Geležies-amonio alūnas $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

0,05 mol/l H_2SO_4

Sotusis KCl tirpalas

Darbo eiga

Pagaminama po 250 ml 0,02 mol/l trivalentės ir divalentės geležies druskų tirpalai: tiksliai pasveriami $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ druskų apskaičiuoti kiekiai ir ištirpinama 0,05 mol/l sieros rūgšties tirpale. Ruošiami įvairių tūrio santykių tirpalai (4.5 lentelė). Pirmasis tirpalas įpilamas į stiklinę, įdedami platinos ir sidabro chloridinis elektrodai, potenciometru išmatuojama celės elektrovaros jėga (EVJ V). Po to išmatuojama elektrovaros jėga kituose $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ tirpaluose.

Duomenų tvarkymas

Bandymo duomenys įrašomi į 4.5 lentelę.

4.5 lentelė. Bandymo ir skaičiavimo duomenys

Fe^{3+} ir Fe^{2+} tirpalų tūrių santykis ($\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$)	Išmatuota celės elektrovaros jėga $E_{\text{išm}}$ V	Elektrodo potencialas $\epsilon_{\text{oks/red}}$ V	Standartinis potencialas $\epsilon_{\text{oks/red}}^0$ V
1 : 9			
2 : 8			
.....			
8 : 2			
9 : 1			

Apskaičiuojami oksidacijos–redukcijos potencialai įvairios sudėties tirpaluose:

$$E_{\text{išm}} = \epsilon_{\text{oks/red}} - \epsilon_{\text{lyg}}$$

Kadangi sidabro chloridinio elektrodo standartinis potencialas yra 0,203 V, tai:

$$\epsilon_{\text{oks/red}} = E_{\text{išm}} + 0,203 \text{ V.}$$

Pagal anksčiau nurodytą lygtį apskaičiuojamus oksidacijos–redukcijos potencialo $\epsilon_{\text{oks/red}}$ vertes, pagal 4.17 lygtį apskaičiuojamas standartinis potencialas $\epsilon_{\text{oks/red}}^0$ ir jo vidutinė vertė.

5. CHEMINIŲ REAKCIJŲ KINETIKA

Visi cheminiai procesai įvairiais laiko tarpais vyksta tam tikru greičiu. Cheminių reakcijų greitis aprašomas cheminės kinetikos dėsniais. *Cheminė kinetika* yra mokslas, tiriantis cheminių reakcijų greičius ir jų mechanizmus. *Formaliąja kinetika* vadinamas cheminės kinetikos sritis, nagrinėjanti cheminių reakcijų vyksmo kiekybinę priklausomybę nuo laiko ir reaguojančiųjų medžiagų koncentraciją pastovioje temperatūroje. Ji pagrįsta tam tikrais dėsniais ir principais, kurių svarbiausi:

- veikiančiųjų masių dėsnis;
- cheminių reakcijų nepriklausomo vyksmo sistemoje principas;
- cheminių reagentų materialinio balanso lygtis.

5.1. Cheminės reakcijos greitis ir greičio konstanta

Cheminių reakcijų greitis matuojamas pagal vienos iš reaguojančiųjų medžiagų arba produktų koncentracijos pokytį per laiko vienetą. Koncentracija reiškia moliais litre, trukmė – minutėmis ar sekundėmis.

Bendruoju atveju vykstant cheminei reakcijai:

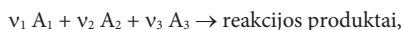


reakcijos greitis bus lygus:

$$\nu = \frac{1}{\nu_i} \cdot V_i. \quad (5.1)$$

Kai cheminė reakcija gali būti užrašoma viena chemine lygtimi, jos greitis lygus tam tikro cheminio reagento (pradinės medžiagos ar reakcijos produkto) susidarymo greičiui ν_i , padalytam iš jo stochiometrinio koeficiento ν_i , įvertinant sutartinius ženklus. Taigi, cheminės reakcijos greitis – visada teigiamas dydis. Nepriklausomai nuo to, kurio cheminio reagento koncentracijos pokyčių jis yra išreikštas, duotoje cheminėje reakcijoje jo vertė yra ta pati.

Cheminės reakcijos greitis priklauso nuo įvairių veiksnių. Tam tikromis išorinėmis sąlygomis (P , T , ...) reakcijos greitis yra reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos funkcija. Pavyzdžiui, bet kurios paprastosios reakcijos atveju galima užrašyti:



$$V = k \cdot c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2} \cdot c_3^{v_3}; \quad (5.2)$$

čia v_1, v_2, v_3 – stochiometriniai koeficientai (jie gali būti tik sveiki teigiami skaičiai); k – proporcingumo koeficientas, vadinamas cheminės reakcijos *greičio konstanta*.

5.2 lygtis – tai formaliosios cheminės kinetikos pagrindinis dėsnis. Cheminėje kinetikoje šis dėsnis vadinamas veikiančiųjų masių dėsniu. Laipsnio rodikliai v_1, v_2, v_3 vadinami *reakcijos laipsniu* pagal atskiras reaguojančiąsias medžiagas A_1, A_2, A_3 . Šių laipsnio rodiklių suma:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 = \sum_i v_i \quad (5.3)$$

vadinama bendruoju arba *suminiu cheminės reakcijos laipsniu*. Todėl suminis cheminės reakcijos laipsnis yra reaguojančiųjų medžiagų koncentracijų laipsnių rodiklių kinetinėje lygtyje suma. Keturių dalelių vienalaikio susidūrimo tikimybė praktiškai lygi nuliui, todėl:

$$v = \sum_i v_i \leq 3. \quad (5.4)$$

Praktikoje yra labai mažai paprastųjų reakcijų, t. y. tokių reakcijų, kurios vyksta per vieną elementariąją stadiją. Plačiaja prasme paprastosioms reakcijoms formaliai priskiriamos bet kurios sudėtingosios reakcijos, kurioms tam tikrame koncentracijų intervale galioja lygtis:

$$V = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3}; \quad (5.5)$$

čia n_1, n_2, n_3 – reakcijos laipsniai pagal medžiagas A_1, A_2, A_3 .

Suminis reakcijos laipsnis:

$$n = n_1 + n_2 + n_3. \quad (5.6)$$

Šių laipsnio rodiklių n_1, n_2, n_3 skaitinės vertės nebūtinai turi būti lygios stochiometriniais koeficientams v_1, v_2, v_3 . Be to, n gali būti ne tik sveikas skaičius, bet ir trupmeninis bei neigiamas, taip pat jo vertė gali būti didesnė už 4. Atvejis, kai $n = v$, galioja tik paprastosioms cheminėms reakcijoms.

5.2. Cheminės reakcijos elementariosios stadijos

Pagal cheminėje reakcijoje dalyvaujančių molekulių skaičių skiriami trys pagrindiniai paprastųjų cheminių reakcijų tipai:

- 1) monomolekulinė cheminė reakcija;
- 2) dimolekulinė cheminė reakcija;
- 3) trimolekulinė cheminė reakcija.

Paprastųjų cheminių reakcijų, kuriose dalyvautų keturios ar daugiau molekulių arba dalelių, nepastebėta, nes keturių molekulių susidūrimo tikimybė labai maža. Todėl cheminės reakcijos *molekulingumas*, t. y. dalelių, dalyvaujančių elementariajame reakcijos akte, skaičius, būna tik sveikas skaičius – 1; 2; 3.

Dauguma cheminių reakcijų yra sudėtingosios, t. y. jas sudaro keletas elementariųjų stadijų. Netgi atsitiktinis kinetinio dėsnio sutapimas su monomolekuline, dimolekuline ar trimolekuline reakcija negali būti vieno ar kito reakcijos mechanizmo įrodymas. Todėl eksperimentiškai tiriamosioms cheminėms reakcijoms kinetiškai apibūdinti vartojama reakcijos laipsnio sąvoka.

5.3. Pirmojo, antrojo, trečiojo ir nulinio laipsnio nepusiausvirošios reakcijos

Cheminės sistemos reakcinės gebos kinetiniu kriterijumi laikoma cheminės reakcijos *greičio konstanta*. Ši konstanta – svarbus dydis, nusakantis vyksmo greitį tam tikroje temperatūroje T eliminuojant koncentracijos įtaką.

Reakcijų skirstymo pagal reakcijos laipsnį pagrindas yra veikiančiųjų masių dėsnis, pagal kurį *cheminės reakcijos greitis yra proporcingas reaguojančiųjų medžiagų koncentracijai*. Todėl *pirmojo laipsnio* reakcijų $n = 1$:

$$v = k_1 \cdot c_A, \quad (5.7)$$

Iš 5.7 lygties matome, kad pirmojo laipsnio reakcijos greičio konstantos dimensija yra t^{-1} (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1}), nors k nuo cheminės reakcijos trukmės nepriklauso.

Tiriant pirmojo laipsnio reakcijas kinetinėje lygtyje vietoje koncentracijos galima naudoti kitus dydžius, kurie kinta proporcingai koncentracijai. Pavyzdžiui, koncentraciją išreiškę medžiagos pradinio kiekiu sistemoje, gauname:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}; \quad (5.8)$$

čia $a = c_0 \cdot V$ – pradinis medžiagos kiekis; $a - x = c \cdot V$ – medžiagos kiekis, kuris liko tūryje V laiko momentu t ; x – sureagavusios medžiagos kiekis laiko momentu t .

Reakcijos greičiui apibūdinti vietoje greičio konstantos dažnai naudojamas *reakcijos pusamžis* (pusėjimo trukmė) $t_{1/2}$. Tai yra laikas, per kurį sureaguoja pusė paimto medžiagos kiekio ($c = 0,5 c_0$).

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1}. \quad (5.9)$$

Matome, kad pirmojo laipsnio reakcijos pusamžis yra atvirkščiai proporcingas greičio konstantai ir nepriklauso nuo medžiagos pradinės koncentracijos.

Antrojo laipsnio reakcijų $n = 2$:

$$v = k_2 \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (5.10)$$

arba, kai reaguojančiųjų medžiagų koncentracija yra tokia pati:

$$v = k_2 \cdot c^2. \quad (5.11)$$

Antrojo laipsnio nepusiausviresios reakcijos kinetinė lygtis yra tokia:

$$k_2 = \frac{1}{(c_{0,1} - c_{0,2})t} \cdot \ln \frac{(c_{0,1} - x)c_{0,2}}{(c_{0,2} - x)c_{0,1}}. \quad (5.12)$$

Iš 5.12 lygties galima spręsti, kad antrojo laipsnio reakcijos greičio konstantos k dimensija $t^{-1} \cdot c^{-1}$. Todėl k_2 skaitmeninė vertė priklauso nuo vienetų, kuriais išreikšta koncentracija.

Atskiru atveju, kai pradinė koncentracija $c_{0,1}$ ir $c_{0,2}$ yra lygios, t. y. $c_{0,1} = c_{0,2} = c_0$, gauname:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{c_0(c_0 - x)}. \quad (5.13)$$

Matematiškai pertvarkius šią lygtį, reakcijos pusamžio apskaičiavimo lygtis bus tokia:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot c_0}. \quad (5.14)$$

Matome, kad reakcijos pusamžis yra atvirkščiai proporcingas cheminės reakcijos greičio konstantos ir medžiagos pradinės koncentracijos sandaugai.

Trečiojo laipsnio reakcijų $n = 3$:

$$v = k_3 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3, \quad (5.15)$$

$$v = k_3 \cdot c_1^2 \cdot c_3, \quad (5.16)$$

$$v = k_3 \cdot c_A^3. \quad (5.17)$$

Trečiojo laipsnio cheminės reakcijos kinetinė lygtis yra tokia:

$$k_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0^2 - c_1^2}{2c_0^2 \cdot c_1^2}. \quad (5.18)$$

Matome, kad trečiojo laipsnio cheminės reakcijos greičio konstantos k matavimo vienetas $t^{-1} \cdot c^{-2}$. Pertvarkę 5.18 lygtį, gauname reakcijos pusamžio apskaičiavimo lygtį:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{k_3 \cdot c_0^2}. \quad (5.19)$$

Reakcijos pusamžis yra atvirkščiai proporcingas cheminės reakcijos greičio konstantos ir medžiagos pradinės koncentracijos kvadrato sandaugai.

Be pirmojo, antrojo ir trečiojo laipsnio reakcijų, žinomos dar tokios, kurių greitis nepriklauso nuo koncentracijos, todėl jos vadinamos *nulinio laipsnio* reakcijomis. Šių reakcijų greitį lemia kitokie veiksniai. Reakcijos greitis išreiškiamas lygtimi:

$$v = k_0. \quad (5.20)$$

Paprastosios monomolekulinės reakcijos, jei jų metu nevyksta jokių šalutinių procesų, yra pirmojo laipsnio reakcijos, dimolekulinės – antrojo laipsnio, o trimolekulinės – trečiojo laipsnio. Dėl įvairių šalutinių procesų cheminės reakcijos metu atsiranda nukrypimų nuo tokio dėsningumo. Sudėtingųjų reakcijų atveju toks sutapimas yra greičiau išimtis negu taisyklė.

Cheminės reakcijos laipsnis n nusako cheminės reakcijos greičio priklausomybę nuo reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos. Todėl, žinodami n , keisdami reaguojančiųjų medžiagų koncentracijas, galime reguliuoti cheminės reakcijos greitį. Be to, žinodami reakcijos laipsnį galime spręsti apie cheminės reakcijos mechanizmą, t. y. nustatyti tą cheminės reakcijos stadiją, kuri lemia visos reakcijos greitį.

Cheminės reakcijos laipsnį galima nustatyti įvairiais metodais. Dažniausiai taikomi šie:

- 1) eksperimentinių duomenų įrašymo į kinetines lygtis metodas;
- 2) grafinis metodas;
- 3) reakcijos pusamžio nustatymo metodas;
- 4) izoliavimo (cheminio reagento pertekliaus) metodas.

Plačiau apie metodus skaitykite literatūroje [3].

5.4. Cheminės reakcijos greičio priklausomybė nuo temperatūros

Cheminės reakcijos greitis priklauso nuo daugelio veiksnių. Apytiksliai vertinant temperatūros įtaką reakcijų greičiui, daugumai cheminių reakcijų nedideliame temperatūrų intervale galioja empirinė van't Hoofo taisyklė: *pakėlus temperatūrą 10 laipsnių, reakcijos greitis padidėja nuo 2 iki 4 kartus.*

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4; \quad (5.21)$$

čia γ – reakcijos greičio temperatūros koeficientas; k_T – reakcijos greičio konstanta temperatūroje T ; k_{T+10} – reakcijos greičio konstanta pakėlus temperatūrą 10 laipsnių.

Tikslesnį reakcijos greičio konstantos ir temperatūros ryšį nusako *Arenijaus (Arrhenius) lygtis*:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}; \quad (5.22)$$

čia E_a – reakcijos aktyvacijos energija.

Aktyvacijos energija – tai mažiausia energija, kuri turi būti suteikta medžiagoms, kad jų molekulės susidūrusios sureaguotų. Iš 5.22 lygties matyti, kad kuo didesnė E_a skaitinė vertė, tuo labiau greitėja reakcija didinant temperatūrą. Darydami prielaidą, kad E_a nepriklauso nuo temperatūros ir suintegravę 5.22 lygtį, gauname:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad (5.23)$$

čia A – integravimo konstanta, vadinamasis priešeksponentinis daugiklis.

Atlikus eksperimentą su tomis pačiomis medžiagomis ir nustačius šios reakcijos greičio konstantos vertes įvairiose temperatūrose, pagal integruotą Arenijaus lygtį galima apskaičiuoti aktyvinimo energijos E_a skaitinę vertę:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}, \quad (5.24)$$

iš čia:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (5.25)$$

Pagal pastarąją lygtį apskaičiuavus E_a vertę, 5.23 iš lygties galima apskaičiuoti A .

5.5. Katalizė

Katalize vadinamas cheminių reakcijų pagreitinimas veikiant medžiagoms, kurios nesąveikauja su reaguojančiomis medžiagomis pagal reakcijos lygties stochiometrinius koeficientus. Medžiagos, kurios keičia reakcijos greitį, bet po reakcijos pačios lieka chemiškai nepakitusios, vadinamos *katalizatoriais*. Kai kurios medžiagos mažina cheminės reakcijos greitį.

Katalizatorius gali lėtinti tik grandines reakcijas, dalyvaudamas grandinės nutraukimo stadijoje. Medžiagas, kurios lėtina cheminę reakciją, reikia skirti nuo katalizatoriaus nuodų – medžiagų, mažinančių katalizatoriaus veiksmingumą.

Katalizatoriams būdingos šios bendrosios savybės:

1) Cheminės reakcijos metu katalizatoriaus cheminė sudėtis nekinta. Fizikinės savybės, pavyzdžiui, katalizatoriaus dispersiškumas, struktūra, gali keistis.

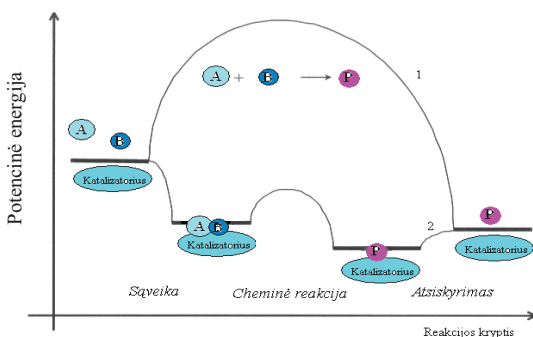
2) Katalizatoriaus dalyvavimas reakcijoje neatsispindi jos stochiometrinėje lygtyje. Tačiau reakcijos greitis yra tiesiogiai proporcingas katalizatoriaus kiekiui.

3) Katalizatorius neperstumia cheminės pusiausvyros. Jei reakcija grįžtamoji, tai katalizatorius vienodai keičia tiesiogine ir atgaline kryptimi vykstančios reakcijos greitį.

4) Katalizatorius pasižymi savituoju veikimu. Jis gali keisti vienos reakcijos greitį ir neturėti įtakos kitos reakcijos greičiui, t. y. katalizatoriui būdinga atrankumas (selektyvumas).

5) Medžiagos (ne katalizatoriai), kurios padidina katalizatoriaus aktyvumą ir atrankumą, vadinamos promotoriais.

Bendras katalizinių reakcijų bruožas – aktyvacijos energijos sumažėjimas (padidėja aktyvacijos entropija) (5.1 pav.).



5.1 pav. Nekatalizinė (1) ir katalizinė (2) cheminė reakcija. A ir B – reaguojančiosios medžiagos, P – reakcijos produktai

Visos katalizinės reakcijos, įvertinant jų savitumą, skirstomos į homogenines ir heterogenines. Homogenines katalizines reakcijas tirpaluose santykinai galima suskirstyti į šias grupes:

- rūgštinė–bazinė katalizė;
- fermentinė katalizė;
- katalizė kompleksiniais katalizatoriais.

5.5.1. Homogeninė katalizė

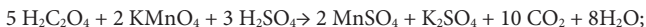
Homogeninė katalizėje katalizatorius ir reaguojančiosios medžiagos sudaro homogeninę cheminę sistemą, ir jų agregatinė būseną yra tokia pati. Ši katalizė būdinga cheminėms reakcijoms, vykstančioms tirpaluose ir dujinėje fazėje. Veikiant katalizatoriui, homogeninės katalizės metu susidaro aktyvūs tarpiniai junginiai, dėl kurių cheminė reakcija vyksta sparčiau. Pavyzdžiui, tirpale vykstanti fosfitinės rūgšties oksidacijos kalio persulfatu reakcija gali būti katalizuojama HI:



čia I_2 – tarpinė medžiaga, kuri aptinkama pagal spalvą: tirpalas tampa spalvotas, o po reakcijos – vėl skaidrus.

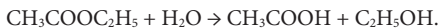
Kartais tarpinis junginys susidaro veikiant H^+ jonams, kurių visuomet yra vandeniniuose tirpaluose. Tuomet cheminės reakcijos greitis priklauso nuo tirpalo pH.

Tarp tirpaluose vykstančių cheminių reakcijų yra tokių, kuriose katalizatorius pagaminamas reakcijos metu, t. y. reakciją pagreitina kuris nors jos produktas. Šiais atvejais reakcijos greitis iš pradžių esti mažas, jis didėja, didėjant reakcijos produkto – katalizatoriaus koncentracijai ir, pasiekęs tam tikrą maksimalų greitį, vėl sumažėja. Šios rūšies katalizė vadinama *autokatalize*. Pavyzdžiui, oksalo rūgšties oksidacija kalio permanganatu:



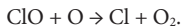
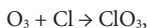
čia Mn^{2+} jonai, permanganato redukcijos reakcijos rūgščioje terpėje produktas, yra katalizatorius.

Esterių hidrolizė gryname vandenyje:

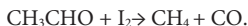


Šią reakciją pagreitina vandenilio jonai, kurie susidaro disocijuojant reakcijos metu pasigaminusiai acto rūgščiai.

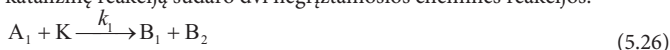
Dujinėje fazėje vykstančios reakcijos pavyzdys gali būti ozono skilimas atmosferoje. Ozonas gali skilti savaime, bet jo skilimas spartėja veikiant šviesai. Ypač greitai ozonas skyla veikiant Cl atomams:



Acetaldehidas skyla savaime, tačiau 10 000 kartų greičiau ši reakcija vyksta veikiant I₂ garams:



Homogeninės katalizės reakcijos dažniausiai yra daugiapakopės. Todėl ribojančios pakopos gali būti įvairios, įvairūs yra ir matematiniai modeliai, aprašantys šiuos procesus. Pavyzdžiui, homogeninę katalizinę reakciją sudaro dvi negrįžtamosios cheminės reakcijos:



čia A₁ ir A₂ – reaguojančiosios medžiagos; B₁ ir B₂ – tarpiniai junginiai; P – reakcijos produktas; K – katalizatorius.

Kai cheminės reakcijos vyksmas kvazistacionarus^{**}, tarpinio junginio B₂ susidarymo greitis lygus nuliui:

$$v_{\text{B}_2} = \frac{dc_{\text{B}_2}}{dt} = k_1 c_{\text{A}_1} c_{\text{K}} - k_2 c_{\text{A}_2} c_{\text{B}_2} = 0. \quad (5.28)$$

Bendra katalizatoriaus koncentracija c_{K}° sistemoje yra pastovi ir susideda iš dviejų dedamųjų:

$$c_{\text{K}}^{\circ} = c_{\text{B}_2} + c_{\text{K}}; \quad (5.29)$$

čia c_{K} – koncentracija laisvo katalizatoriaus pradine forma; c_{B_2} – katalizatoriaus, įeinančio į tarpinio junginio sudėtį, koncentracija.

Iš čia:

$$c_{\text{K}} = c_{\text{K}}^{\circ} - c_{\text{B}_2}. \quad (5.30)$$

Įstatę šią c_{K} reikšmę į 5.28 lygtį, gauname:

$$k_1 c_{\text{A}_1} (c_{\text{K}}^{\circ} - c_{\text{B}_2}) = k_2 c_{\text{A}_2} c_{\text{B}_2}. \quad (5.31)$$

Iš šios lygties sudarome lygtį katalizatoriaus, įeinančio į tarpinio junginio sudėtį, koncentracijai apskaičiuoti:

^{*} Kvazistacionarusis cheminės reakcijos vyksmas – kai vyksmo metu, kiekvienu laiko momentu, tarpinių junginių koncentracija yra pastovi reaguojančiųjų medžiagų kintančių koncentracijų atžvilgiu.

$$c_{B_2} = \frac{k_1 c_{A_1} c_K^o}{k_1 c_{A_1} + k_2 c_{A_2}} \quad (5.32)$$

Bendras cheminės reakcijos greitis lygus produkto P susidarymo greičiui:

$$v_P = k_2 c_{A_2} c_{B_2} \quad (5.33)$$

Įvertinę c_{B_2} reikšmę, gauname:

$$v = v_P = \frac{k_1 k_2 c_{A_1} c_{A_2} c_K^o}{k_1 c_{A_1} + k_2 c_{A_2}} \quad (5.34)$$

Ši lygtis supaprastėja, jei neatsižvelgsime į vieną narį vardiklyje: kai pirmoji cheminės reakcijos pakopa yra ribojanti, t. y. $k_2 \gg k_1$ ($k_2 c_{A_2} \gg k_1 c_{A_1}$), gauname:

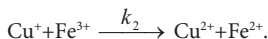
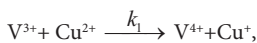
$$v = k_1 c_{A_1} c_K^o \quad (5.35)$$

Iš 5.35 lygties galima padaryti tokias išvadas:

- katalizinės reakcijos greitis bus proporcingas reaguojančiosios medžiagos ir katalizatoriaus koncentracijai;

- tai pirmojo laipsnio cheminė reakcija pagal reaguojančiosios medžiagos koncentraciją.

Toks kinetinės lygties modelis aptinkamas vykstant oksidacijos–redukcijos reakcijoms. Pavyzdžiui, trivalenčio vanadžio jonų oksidacija trivalentės geležies jonais vyksta lėtai. Įpylus į tirpalą homogeninio katalizatoriaus – divalenčio vario jonų, reakcija pagreitėja ir vyksta dviem pakopomis:



Pirmoji pakopa yra ribojanti, tad kinetinė lygtis bus tokia:

$$v_{Fe^{2+}} = k_1 c_{V^{3+}} c_{Cu^{2+}} \quad (5.36)$$

Dažnai pasitaiko atvejų, kai homogeninę katalizinę reakciją galima suskaidyti į tris elementariąsias reakcijas:



Pirmosios dvi elementariosios reakcijos iš minėtų trijų yra grįžtamoji cheminė reakcija, kai susidaro tarpinis kompleksinis junginys AK, kuris po to skyla, susidarant reakcijos produktams P ir B bei regeneruojantis katalizatoriui K.

Kai cheminės reakcijos vyksmas kvazistacionarusis, turėsime:

$$v_{AK} = \frac{dc_{AK}}{dt} = k_1 c_A c_K - k_{-1} c_{AK} - k_2 c_{AK} = 0. \quad (5.39)$$

Įvertindami, kad bendra katalizatoriaus koncentracija c_K^0 sistemoje yra pastovi ir lygi,

$$c_K^0 = c_{B_2} + c_K \quad (5.40)$$

gauname:

$$k_1 c_{A_1} (c_K^0 - c_{B_2}) = k_2 c_{A_2} c_{B_2}, \quad (5.41)$$

$$k_1 c_A (c_K^0 - c_{AK}) = (k_{-1} + k_2) c_{AK}. \quad (5.42)$$

Iš čia:

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_A c_K^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 c_A}. \quad (5.43)$$

Tarkime, kad reaguojančiosios medžiagos koncentracija yra daug didesnė už katalizatoriaus koncentraciją. Tuomet medžiagos A koncentracijos dalis, kuri yra įeina į kompleksinį junginį, neturės įtakos skaičiavimams. Galutinio produkto susidarymo greitis bus:

$$v_P = k_2 c_{AK} = \frac{k_1 k_2 c_A c_K^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 c_A}. \quad (5.44)$$

Padaliję skaitiklį ir vardiklį iš k_1 , gauname:

$$v_P = \frac{k_2 c_A c_K^0}{K_M + c_A}, \quad (5.45)$$

čia $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ – Michaelio (Michaelis) konstanta.

Iš 5.45 lygties galima padaryti tokias išvadas:

- katalizinės reakcijos greitis bus proporcingas katalizatoriaus koncentracijai;
- bendruoju atveju reakcijos laipsnis turėtų būti ne sveikas, o trupmeninis skaičius, priklausomai nuo reaguojančiosios medžiagos.

Šis kinetinis modelis dažnai pasitaiko fermentinėje katalizėje ir katalizėje kompleksiniais katalizatoriais. Kai kuriose katalizės kompleksiniais katalizatoriais cheminėse reakcijose

elementariųjų reakcijų yra daugiau nei už dvi, ir proceso kinetinė lygtis tampa sudėtingesnė. Tačiau jei viena pakopa yra ribojanti, tai kinetinė lygtis gali būti ganėtinai supaprastinta.

Homogeninės katalizės reakcijos naudojamos gaminant vaistus, kompleksinius junginius, kai svarbi ligando jungimosi kryptis.

5.5.1.1. Rūgštinė–bazinė katalizė

Rūgštinės–bazinės katalizės reakcijoms priskiriami izomerizacijos, hidratacijos ir dehidratacijos, hidrolizės, eterinimo, alkilavimo, depolimerizacijos bei daugelis kitų procesų. Priklausomai nuo rūgšties ar bazės tipo, visos rūgštinės–bazinės katalizės reakcijos santykinai skirstomos į keturias grupes:

- *Savitoji rūgštinė katalizė.* Šių reakcijų katalizatoriai yra vandenilio H^+ arba hidroksonio H_3O^+ jonai.

- *Savitoji bazinė katalizė.* Šių reakcijų katalizatoriai yra hidroksido jonai HO^- .

- *Rūgštinė katalizė.* Šių reakcijų katalizatoriai gali būti bet kuri rūgštis.

- *Bazinė katalizė.* Šių reakcijų katalizatoriai gali būti bet kuri bazė.

Rūgštinės–bazinės katalizės reakcijos greitis apskaičiuojamas sudedant visus tarpinių (tam tikrų katalizatorių greitinamų) reakcijos pakopų greičius. Pavyzdžiui, katalizinės reakcijos, vykstančios pagal 5.26 ir 5.27 lygtis, greitis bus lygus:

$$v = \sum v_i = c_{A_1} c_{A_2} \sum k_i c_{K_i} = k c_{A_1} c_{A_2}; \quad (5.46)$$

čia k – katalizinės reakcijos greičio konstanta; c_{A_1} ir c_{A_2} – reaguojančiųjų medžiagų koncentracija; c_{K_i} – skirtingų katalizatorių koncentracija.

Pagal cheminių reakcijų nepriklausomo vyksmo principą ši greičio konstanta lygi:

$$k = k_0 + k_{H^+} c_{H^+} + k_{HO^-} c_{HO^-} + \sum k_r c_r + \sum k_b c_b; \quad (5.47)$$

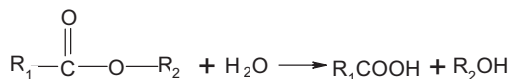
čia k_0 – reakcijos be katalizatoriaus greičio konstanta; k_{H^+} , k_{HO^-} , k_r , k_b reakcijų, kurias greitina H^+ , HO^- jonai, bet kuri rūgštis ar bazė, greičio konstantos.

Savitosios rūgštinės ar bazinės katalizės atveju greičio konstantos (5.47) lygtis įgaus tokią išraišką:

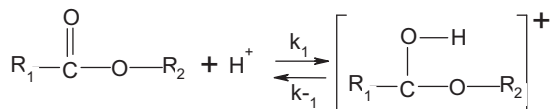
arba
$$k = k_0 + k_{H^+} c_{H^+} \quad (5.48a)$$

$$k = k_0 + k_{HO^-} c_{HO^-}. \quad (5.48b)$$

Savitosios rūgštinės katalizės pavyzdys – esterio hidrolizės reakcija, kurią katalizuoja H^+ jonai:

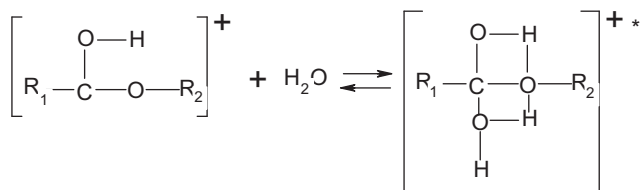


Pirmoji pakopa – aktyvaus tarpinio kompleksinio junginio susidarymas:

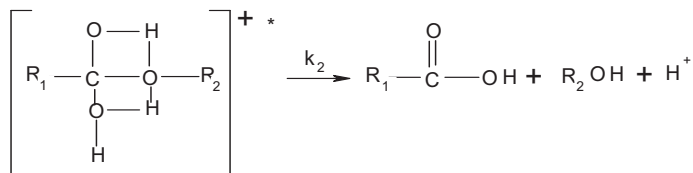


Elektrofilinio reagento H^+ katalizinis veikimas pasireiškia galimybe sudaryti donorinį–akceptorinį ryšį su esterio deguonies atomu. Cheminė reakcija vyksta labai greitai, ir tuoj pat nusistovi kvazistacionarioji būsena.

Antrosios pakopos metu aktyvus kompleksinis junginys reaguoja su vandens molekule (ši cheminė reakcija – ribojanti):



Trečioji pakopa – aktyvintojo komplekso skilimas į produktus:



5.5.1.2. Fermentinė katalizė

Beveik visos biocheminės reakcijos yra katalizinės. Šių biocheminių reakcijų homogeniniai katalizatoriai – fermentai arba biokatalizatoriai. Fermentai yra stambiamolekuliniai junginiai, sudaryti iš aminorūgščių, sujungtų peptidiniais ryšiais. Pavyzdžiui, insulinas yra sudarytas iš 51 aminorūgšties. Fermentų molekulėje yra polinių grupių $-COOH$, $-NH_2$, $=NH$, $-OH$, $\equiv SH$ ir kt.,

taip pat hidrofobinių nepolinių grupių. Pirminė fermentų struktūra – aminorūgščių seka polipeptidinėje grandinėje. Antrinė struktūra yra būdingos globulės formos. Ši fermento forma nėra atsitiktinis chaotiško judėjimo rezultatas, ji atitinka mažiausią Gibso energijos principą. Struktūra stabilizuojama tarp polipeptidinės grandinės šoninių grupių susidarant vandeniliniams ryšiams, veikiant elektrostatinei sąveikai ar van der Valso (Waals) jėgoms.

Palyginti su katalizatoriais, fermentams, naudojamiems chemijos pramonėje, būdingi šie ypatumai:

- labai didelis *katalizinis aktyvumas*, kuris pasireiškia esant nedidelei temperatūrai ir slėgiui;
- pH vertė, kuriai esant fermentas yra aktyviausias;
- didelis *savitumas ir atrankumas*: jie paspartina tik tam tikras biochemines reakcijas.

Fermentų pavadinimus sąlygoja spartinamos reakcijos pavadinimas – oksidazė, reduktazė, dehidrogenazė, hidrolazė ir t. t.

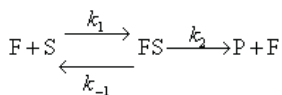
Biocheminių reakcijų greitis veikiant fermentams labai didelis. Pavyzdžiui, katalizinę vandenilio peroksido skilimo reakciją spartina *katalazė*:



1 mol katalazės fermento, kai temperatūra 0 °C, gali sudaryti sąlygas skilti 5·10⁶ H₂O₂ molekulių per minutę (tai labai svarbus procesas, apsaugantis gyvus organizmus nuo žudančio H₂O₂ poveikio. H₂O₂ susidaro ląstelėse tam tikroje metabolizmo stadijoje). Tuo tarpu 1 mol koloidinės Pt, taip pat naudojamos šiai reakcijai paspartinti, per minutę suskaldo tik 250–2000 H₂O₂ molekulių. Viena molekulė *ureazės* hidrolizina karbamidą 1014 kartų greičiau nei vandenilio jonas ir neturi įtakos kitų amidų hidrolizės reakcijoms. Fermentai sąlygoja biologinių reakcijų vyksmą tokiu greičiu, kuris reikalingas gyvybei palaikyti, t. y. proteinams ir DNR susidaryti, molekulėms skilti ir kt. Alkoholis dėl fermento alkoholio *dehidrogenazės* poveikio skaidomas į acetaldehidą (etanalį), o šis veikiant *aldehido hidrogenazei* – į acetatą.

Žinoma apie 2000 įvairių fermentų: maždaug pusei jų buvo parengti dalinio išvalymo metodai, o apie 150 fermentų išskirti gryno pavidalo.

Pagal *aktyvintojo komplekso teoriją* fermentinės katalizės reakciją sudaro keletas pakopų:



čia F – fermentas; S – substratas.

Fermentinės katalizės reakcijos greitis yra tiesiogiai proporcingas fermento koncentracijai.

Šią priklausomybę aprašo Michaelio-Menteno lygtis (palyginkite su 5.45 lygtimi):

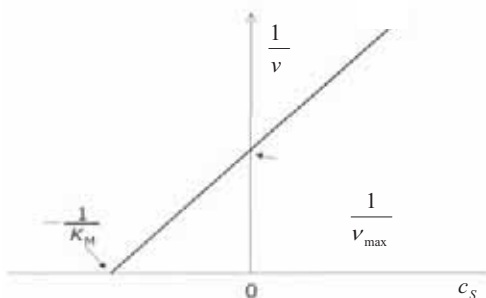
$$v = \frac{k_2 c_F c_S}{c_S + K_M} = \frac{k_2 c_F}{1 + K_M / c_S}; \quad (5.49)$$

čia c_F – pradinė fermento koncentracija; c_S – substrato koncentracija.

Michaelio konstanta K_M būdinga substrato–fermento sistemai. Ši konstanta skaitine verte lygi substrato koncentracijai, kai fermentinės reakcijos greitis pasiekia pusę didžiausio reakcijos greičio. Pagal K_M vertę galima įvertinti kompleksinių junginių patvarumą ir fermento bei substrato giminingumą.

Matematiškai pertvarkius Michaelio ir Menteno lygtį, gaunama išraiška, kurią patogiau naudoti sudarant grafinę priklausomybę (5.2 pav.) ir apskaičiuojant K_M :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_2 c_F} + \frac{K_M}{k_2 c_F c_S}. \quad (5.50)$$



5.2 pav. Grafinis Michaelio konstantos nustatymas

Nustatyta, kad biokatalizinių reakcijų K_M vertė kinta 10^{-1} – 10^{-5} mol/l intervale. Pavyzdžiui, adenozintrifosfato hidrolizės atveju, veikiant fermentui *adenozintrifosfatazei*, $K_M = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, kai temperatūra $t = 25$ °C; karbamido hidrolizės atveju, veikiant fermentui *ureazei*, $K_M = 4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, kai temperatūra $t = 20,8$ °C.

Fermentinės katalizės reakcijos labai jautrios temperatūros kitimui. Didelėje temperatūroje fermentų aktyvumas mažėja dėl jų denatūravimo. Šios reakcijos taip pat jautrios pH kitimui.

Optimali pH vertė nustatoma kiekvienos reakcijos atveju, nes priklauso nuo substrato ir paties fermento.

5.5.1.3. Katalizė kompleksiniais katalizatoriais

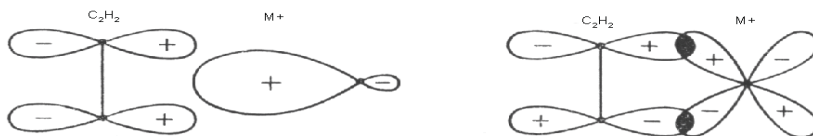
Daugelis redukcijos, hidrinimo, oksidacijos, izomerizacijos, polimerizacijos ir kitų cheminių reakcijų atliekamos tirpaluose veikiant kompleksiniams katalizatoriams. Šiuose procesuose katalizatorius yra pereinamųjų elementų katijonų kompleksiniai junginiai. Kompleksodaris dažniausiai yra pereinamųjų elementų (*d* ir *f* elementų) atomai ar jonai.

Skiriamos šios katalizės kompleksiniais katalizatoriais rūšys:

1. Katalizė *d* elementų kompleksiniais katalizatoriais.
2. Oksidacijos–redukcijos katalizė.
3. Katalizinė oksidacija kompleksiniais katalizatoriais.
4. Heterogenizuota katalizė kompleksiniais katalizatoriais.

1. Katalizė d elementų kompleksiniais katalizatoriais

Kaip katalizatoriai naudojami aštuntos grupės metalų Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt katijonai, taip pat Cu, Ag, Hg, Cr ir Mn katijonai. Katalizinio veikimo esmė yra ta, kad metalų su d elektronų konfigūracijos d^6 - d^{10} jonai gali dalyvauti sudarant junginius ir kaip *elektronų akceptorai*, priimdami elektronus į laisvas d orbitales, ir kaip *elektronų donoriai* (pavyzdžiui, etino ir metalo jono M^+ sąveika) (5.3 pav.).



5.3 pav. Etino molekūlės sąveika su pereinamojo elemento jonu M^+

Dėl elektronų persiskirstymo koordinacinės sąveikos* metu sumažėja elektronų tankis tarp C atomų ir sumažėja $C\equiv C$ bei $C-H$ ryšių stiprumas.

Galima išskirti šiuos katalizės d elementų kompleksiniais katalizatoriais dėsningumus:

1. Reaguojančiųjų medžiagų molekūlės yra ligandai, kurios koordinaciniais ryšiais yra susijungusios su kompleksodariu – metalo jonu.
2. Reaguojančiųjų medžiagų molekūlės lengviau susijungia cheminiais ryšiais, kai jos poliarizuojasi: sumažėja pavienių ryšių energija ir padidėja galimybė optimaliai joms išsidėstyti erdvėje.
3. Metalo jonas, būdamas kompleksodaris, yra lyg tiltas, palengvinantis elektronų mainus tarp reaguojančiųjų molekulių.
4. Pereinamųjų elementų (M) jonai gali sudaryti junginius su keliais ligandais (L). Ligandų, kurie koordinaciniais ryšiais jungiasi su metalo jonu, koordinacijos skaičius priklauso nuo metalo jono elektronų konfigūracijos ir nuo ligandų kilmės.
5. Metalo jono katalizinis aktyvumas priklauso nuo ryšio su reaguojančiomis medžiagomis energijos dydžio. Jeigu ryšio $M-L$ energija yra maža, metalo jonas pasižymės mažu kataliziniu aktyvumu, nes reaguojančiosios molekūlės negali išstumti

*Koordinacinė sąveika, donorinė–akceptorinė sąveika – nepadalytos elektronų poros ir laisvosios orbitalės sąveika.

iš kompleksinio junginio kitų tirpale esančių ligandų. Kai ryšio M—L energija didelė, reaguojančiosios molekulės stipriai susijungia su metalo jonu ir blokuoja jo katalizinį veikimą.

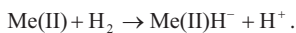
6. Ligandai, būdami elektronų donoriai ar akceptorai, gali daryti įtaką kitų į kompleksinio junginio sudėtį su jais įeinančių ligandų elektronų pasiskirstymui molekulėje ir keisti tam tikrų ryšių energiją. Keičiant kompleksinio jono sudėtį skirtingos kilmės ligandais, galima keisti kompleksinio katalizatoriaus katalizinį aktyvumą.
7. Kompleksiniai junginiai, kuriuose kompleksodaris yra prisijungęs didžiausią galimą ligandų skaičių, yra neaktyvūs katalizatoriai.

2. Oksidacijos–redukcijos katalizė

Šiuo atveju katalizatoriai dažniausiai būna Fe, Ni, Co kompleksiniai junginiai. Labai aktyvūs katalizatoriai gaunami Co(II) ir Ni(II) kompleksinius junginius aktyvinant kai kurių aminorūgščių dariniais. Ypač aktyvūs yra IrHCO(PC₆H₅)₃ ir RhCl(PC₆H₅)₃ katalizatoriai. Pavyzdžiui, hidrinimo ir redukcijos reakcijų metu katalizatorius aktyvina vandenilį ir nesočiųjų junginių molekules. H₂ gali būti aktyvinamas dviem būdais:

- homolize: $H_2 \rightarrow 2H$;
- heterolize: $H_2 \rightarrow H^+ + H^-$.

Heterolizinis H₂ molekulės skilimas labiau tikėtinas, jis vyksta poliniuose tirpikliuose. Reaguojant metalo jonui su atomais arba jonais, kurie susidaro skylant H₂ molekulei, gali susidaryti *metalų hidridai*. Šie hidridai yra hidrinimo reakcijų katalizatoriai. Heterolizinio H₂ skilimo metu medžiagos aktyvinamos ant kompleksinio katalizatoriaus, nesikeičiant metalo jono oksidacijos laipsniui:



Pavyzdys – transbuteno dirūgšties (fumaro rūgšties) hidrinimo reakcija, kai katalizatoriumi naudojamas rutenio kompleksinis junginys.

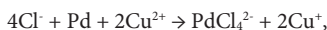
Homolizinio H₂ skilimo metu metalo jono oksidacijos laipsnis keičiasi. Pavyzdžiui, hidrinant eteną ant kompleksinio iridžio katalizatoriaus, centrinio jono krūvis padidėja nuo +1 iki +3.

3. Katalizinė oksidacija kompleksiniais katalizatoriais

Dauguma oksidacijos–redukcijos procesų vyksta pernešant atomą arba atomų grupes. Tai sudaro galimybę įgyvendinti katalizinius oksidacijos–redukcijos procesus, susidedančius iš kelių nuosekliai vykstančių pakopų, pavyzdžiui, eteno oksidaciją iki etanolio vandeniniame tirpale dalyvaujant paladžio (II) chlorido katalizatoriui. Proceso suminė cheminė reakcija gali būti užrašyta šiomis lygtimis:



susidaręs Pd(0) oksiduojamas divalenčio vario jonų Cu^{2+} :

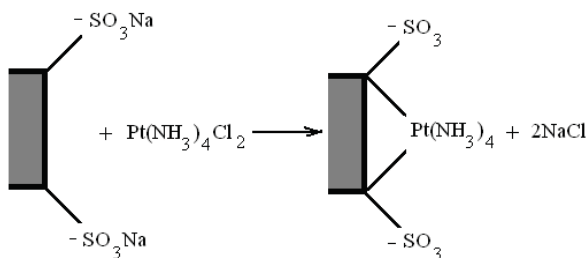


o vienvalenčio vario jonas lengvai oksiduojamas oro deguonimi iki Cu^{2+} .

Įvairių pakopų reakcijos greičiai gali būti keičiami, pakeičiant kompleksinio katalizatoriaus ligandus. Pavyzdžiui, chloridinį kompleksinį junginį pakeitus bromidiniu, cheminė reakcija pagreitėja 17 kartų. Jei procesas vyksta acto rūgšties terpėje, tai oksiduojant eteną susidaro vinilacetatas.

4. Heterogenizuota katalizė kompleksiniais katalizatoriais

Perspektyvi katalizės kryptis yra heterogenizuota katalizė kompleksiniais katalizatoriais. Heterogenizuojant kompleksinius katalizatorius, jie pritvirtinami ant kieto nešėjo – matricos. Pavyzdžiui, platinos kompleksinio junginio (homogeninis katalizatorius) heterogenizacija ant katijonito (jonų mainų reakcija):

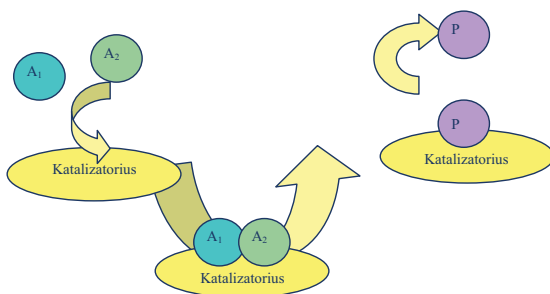


Taip pašalinamas vienas iš pagrindinių homogeninės katalizės kompleksiniais katalizatoriais trūkumų – būtinybė pasibaigus procesui atskirti katalizatorių nuo reakcijos produktų. Tačiau šie katalizatoriai yra ganėtinai nestabilūs: jie gali būti nuplaunami į tirpalą, oksiduojami ar net užnuodijami reakcijos produkto molekulėmis ar priemaišomis. Taigi heterogenizuota katalizė kompleksiniais katalizatoriais užima tarpinę padėtį tarp homogeninės ir heterogeninės katalizės.

Katalizė kompleksiniais katalizatoriais turi nemažai privalumų, palyginti su paprastąja homogenine katalize: labai didelis atrankumas ir katalizinis aktyvumas. Tačiau yra ir trūkumų: technologiniame procese atsiranda papildomų stadijų – pavyzdžiui, reakcijos produktų ir katalizatoriaus atskyrimas. Be to, homogeniniai metalokompleksiniai katalizatoriai pasižymi nedideliu stabilumu, neilga darbo trukme, t.y. vyksta dezaktyvacija. Tai siejama su šių katalizatorių jautrumu deguoniui, polinkiu aglomerizuotis.

5.5.2. Heterogeninė katalizė

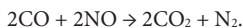
Heterogeninės katalizės atveju katalizatoriaus ir reaguojančiųjų medžiagų agregatinės būsenos skiriasi. Pavyzdžiui, katalizatorius yra kietas, o reaguojančiosios medžiagos – dujinės arba skystos. Heterogeninių katalizinių procesų metu cheminė reakcija vyksta fazių skiriamosioje riboje, pavyzdžiui, ant kieto katalizatoriaus paviršiaus. Todėl tokių reakcijų greitis priklauso nuo dviejų fazių sąlyčio paviršiaus ploto dydžio. Kaip katalizatoriai naudojamos medžiagos, turinčios didelį savitąjį paviršių, pasižyminčios dideliu porų skaičiumi, taip pat labai susmulkintos. Dažniausiai praktikoje pasitelkiami tokie katalizės procesai, kurie vyksta fazių skiriamosioje riboje: kietas kūnas / dujos ir kietas kūnas / skystis. Elementarioje heterogeninės katalizės reakcijoje dalyvaujantys atomai ar molekulės yra susikaupę labai mažame tūryje: prie cheminės reakcijos vyksmo vietos yra labai didelė reaguojančiųjų medžiagų ir katalizatoriaus koncentracija (5.4 pav.).



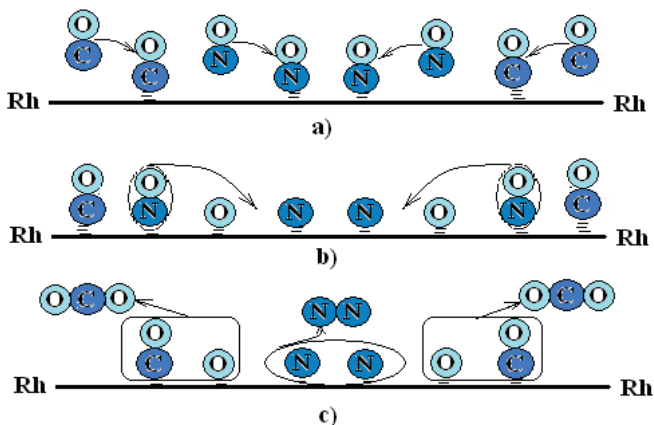
5.4 pav. Heterogeninės katalizinės reakcijos vyksmo schema

Reaguojančiosios medžiagos A_1 ir A_2 (arba tik A_2) prisijungia prie katalizatoriaus ir sudaro su juo napatvarų, tačiau aktyvų kompleksinį junginį. Ši katalizės reakcijos pakopa – aktyvaus

kompleksinio junginio susidarymas – yra grįžtamoji ir vyksta greitai. Napatvarus aktyvus kompleksinis junginys skyla lėtai, t. y. lėtai susidaro produktas P ir regeneruojasi katalizatorius. Ši katalizės reakcijos pakopa vyksta lėtai ir riboja visos katalizės reakcijos greitį. Matome, kad heterogeninė katalizė yra daugiapakopis procesas, sujungiantis reaguojančiųjų medžiagų difuziją sąlyčio paviršiaus link, cheminę reakciją ant katalizatoriaus paviršiaus ir reakcijos produktų šalinimą nuo šio paviršiaus. Bendras reakcijos greitis nusakomas lėčiausios pakopos greičiu. Pavyzdžiui, vyksta dujinių medžiagų cheminė reakcija ant rodžio katalizatoriaus (5.5 pav):



Šios cheminės reakcijos vyksmą sudaro keturios pakopos: reaguojančiųjų medžiagų adsorbicija ant katalizatoriaus, reaguojančiųjų medžiagų difuzija katalizatoriaus paviršiumi, reaguojančiųjų medžiagų susijungimas su katalizatoriaus aktyviaisiais centrais ir reakcijos produktų desorbicija nuo katalizatoriaus paviršiaus.



5.5 pav. CO ir NO katalizinės reakcijos vyksmas: (a) po dvi CO ir NO molekulės adsorbuojasi ant rodžio paviršiaus; (b) adsorbuotos NO molekulės disocijuoja į N ir O atomus; (c) adsorbuotos CO molekulės ir O atomai jungiasi ir sudaro CO₂ molekulę, kuri desorbuojasi į dujinę aplinką. Du N atomai jungiasi ir sudaro N₂ molekulę, kuri taip pat desorbuojasi

Heterogeninės katalizės elementariosios cheminės reakcijos vyksmas priklauso nuo reaguojančiosios medžiagos ir katalizatoriaus paviršiaus būdingų savybių, tačiau lemiamos įtakos gali turėti *difuzija ir adsorbicija*. Heterogeninėje katalizėje labai svarbūs masės mainai:

reaguojančiųjų medžiagų pernaša prie reakcijos vietos, reakcijos produktų pašalinimas iš reakcijos vietos. Reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų pernašos greitis apskaičiuojamas pagal difuzijos dėsniams naudojamas lygtis.

Paprasta *fizikinė* adsorbicija didesnės reikšmės neturi. O *chemosorbicijos* svarbą heterogeninėje katalizėje pripažįsta visos šiuolaikinės teorijos, nes chemosorbicija pasižymi cheminiu savitumu, jai vykti reikalinga aktyvacijos energija. Chemosorbicija vyksta ne visame katalizatoriaus paviršiuje, o yra lokalizuota tik jo aktyviuosiuose centruose. Aktyvieji centrai gali būti kristalų viršūnės ir briaunos, įvairūs fizikinio pobūdžio kristalų netaisyklumai. Katalizatoriaus paviršiuje esantys aktyvūs centrai gali būti sudaryti iš kelių atomų ar jų grupių. Jų katalizinis aktyvumas gali priklausyti ne tik nuo pačiame paviršiuje esančių atomų ar jų grupių, bet ir nuo antrajame, trečiajame ar n -ajame sluoksnyje esančių atomų ir molekulių. Todėl heterogeninės katalizės metu tik nedidelė dalis katalizatoriaus molekulių ar atomų gali reaguoti su reaguojančiosios medžiagos molekulėmis.

Katalizatorius, naudojamas homogeninėje katalizėje, yra molekulinio būvio ir gali būti aprašomas termodinaminėmis funkcijomis ΔH , ΔS , ΔG , o heterogeninio katalizatoriaus molekulinį būvį nustatyti sudėtinga. Atomai ir molekulės, esančios dviejų fazijų skiriamajame paviršiuje, gali būti neidentiškos molekulėms, esančioms visame tūryje, ir jų termodinaminiai parametrai bus kitokie.

Heterogeninėje katalizėje naudojamiems katalizatoriams būdingos šios savybės:

- Kaip katalizatoriai dažniausiai naudojami pirmos elementų grupės ir d šeimos metalai, jų oksidai, sulfidai ir kt.
- Katalizatoriaus molekulės ar atomai sudaro agregatus ir atskirą fazę. Pavyzdžiui, platinos koloidinė dalelė yra sudaryta iš maždaug $10^6 \div 10^8$ atomų, iš kurių tik 1 % yra katalizatoriaus dalelės paviršiuje. Nikelio katalizatoriaus dalelėje, kurios spindulys 50 μm , yra apie 1016 atomų, ir iš jų tik keletas procentų yra fazijų skiriamajame paviršiuje.
- Katalizatoriaus aktyvumas priklauso nuo katalizatoriaus ir reaguojančiųjų medžiagų sąlyčio paviršiaus ploto dydžio ir įvertinamas cheminės reakcijos, vykstančios ant katalizatoriaus ir reaguojančiųjų medžiagų sąlyčio paviršiaus 1 m^2 ploto, greičio konstanta.

- Katalizatorių apibrėžia savitasis paviršius. Katalizatoriaus savitasis paviršius yra dviejų fazių sąlyčio paviršiaus plotas, tenkantis 1 g ar 1 cm³ katalizatoriaus, ir gali būti apskaičiuotas pagal lygtį: $A_{sav.} = \frac{A}{m}$; (5.51)

čia A – katalizatoriaus paviršiaus plotas m²; m – katalizatoriaus masė g.

- Didėjant katalizatoriaus savitajam paviršiui, daugėja molekulių ar atomų, esančių dviejų fazių skiriamajame paviršiuje, todėl toks katalizatorius vis labiau aktyvėja.

Dauguma tokiomis savybėmis pasižyminčių katalizatorių yra gaunami metalu padengiant chemiškai inertines, labai porėtas medžiagas. Šios medžiagos vadinamos nešėjais. Tai aktyvintoji anglis, silikagelis, aliumogelis, chromo (III) oksidas ir kitos porėtos medžiagos. Dažniausiai naudojami metalai – platina, paladis, sidabras, varis, talis, nikelis.

Aiškinant heterogeninės katalizės proceso mechanizmą gali būti pasitelkiami pagrindiniai cheminės kinetikos dėsniai, tačiau galimi netikslumai dėl katalizatoriaus ir reaguojančiosios medžiagos heterogeniškumo.

Heterogeninė katalizė dažniausiai naudojama pramonėje – svarbių cheminių medžiagų gamyboje, nes nuolat veikiančiuose reaktoriuose lengviau išskirti katalizatorių iš skystos ar dujinės terpės. Pramonėje naudojamų katalizatorių dalelės yra cilindro arba granulės formos, o jų skersmuo – keli milimetrai. Be to, katalizatoriaus granulės turi būti atsparios mechaniniam poveikiui, pasižymėti dideliu porėtumu ir dideliu savituoju paviršiumi.

Klausimai savarankiškam darbui

Cheminė kinetika

1. Apibūdinkite cheminės kinetikos nagrinėjamą objektą.
2. Nurodykite formaliosios cheminės kinetikos pagrindinį dėsnį.
3. Apibrėžkite sąvoką „cheminės reakcijos greitis“.
4. Kaip keičiasi reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų koncentracija reakcijos metu?
5. Kaip keičiasi cheminės reakcijos greitis reakcijos metu?
6. Kaip klasifikuojamos cheminės reakcijos?
7. Apibrėžkite sąvoką „reakcijos molekulingumas“.
8. Apibrėžkite sąvoką „reakcijos greičio konstanta“.

9. Nuo kokių veiksnių priklauso reakcijos greičio konstanta?
10. Apibrėžkite sąvoką „reakcijos laipsnis“.
11. Apibrėžkite sąvoką „suminis reakcijos laipsnis“.
12. Kaip skirstomos cheminės reakcijos pagal reakcijos laipsnį?
13. Paašškinkite, ar visada reakcijos molekulingumas sutampa su reakcijos laipsniu.
14. Kokios reakcijos yra nulinio laipsnio?
15. Kokios cheminės reakcijos yra I laipsnio?
16. Kokios cheminės reakcijos yra II laipsnio?
17. Kokios cheminės reakcijos yra III laipsnio?
18. Kaip vadinamos cheminės reakcijos, kurių reakcijos laipsnis nesutampa su molekulingumu?
19. Kokiais metodais galima nustatyti reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų koncentraciją vykstant reakcijai?
20. Paašškinkite, kaip nustatomas cheminės reakcijos laipsnis. Ką reikia žinoti, norint nustatyti cheminės reakcijos greitį?
21. Kaip cheminės reakcijos greitis priklauso nuo temperatūros?
22. Kokia yra van't Hoofo taisyklė, susijusi su cheminės reakcijos greičiu?
23. Kokia lygtis išreiškia cheminės reakcijos greičio priklausomybę nuo temperatūros?
24. Apibrėžkite sąvoką „aktyvacijos energija“. Kokiais vienetais matuojama aktyvacijos energija?
25. Kokią įtaką cheminės reakcijos greičiui turi katalizatoriai?

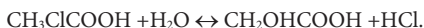
Katalizė

1. Apibrėžkite sąvoką „katalizė“. Kokia katalizė yra teigiama ir kokia – neigiama?
2. Ką vadiname inhibitoriais? Kokios medžiagos vadinamos aktyvintojais? Kas yra katalizatoriaus nuodai?
3. Kokios yra katalizės rūšys?
4. Paašškinkite, kuo skiriasi autokatalizė nuo katalizės?
5. Apibūdinkite homogeninę katalizę.
6. Paašškinkite homogeninės katalizės mechanizmą.
7. Apibūdinkite heterogeninę katalizę.
8. Kokios katalizatoriaus savybės yra svarbios heterogeninėje katalizėje?

9. Paaiškinkite heterogeninės katalizės mechanizmą.
10. Paaiškinkite, kodėl katalizatoriai pagreitina reakcijas.
11. Kaip homogeninės katalizės greitis priklauso nuo katalizatoriaus koncentracijos?
12. Nuo kokių veiksnių priklauso heterogeninės katalizės greitis?
13. Paaiškinkite, kokie veiksniai lemia katalizinių reakcijų greitį.
14. Kaip katalizinių reakcijų greitį veikia temperatūra?
15. Paaiškinkite, ar slėgis turi įtakos katalizinių reakcijų greičiui?
16. Kokį vaidmenį katalizėje atlieka tirpiklis?
17. Kodėl norint pakeisti cheminės reakcijos greitį užtenka mažo katalizatoriaus kiekio?

Uždaviniai savarankiškam darbui

1. 335 K temperatūroje per 10 minučių 75,2 % benzeno peroksido virto dietilo eteriu (pirmojo laipsnio cheminė reakcija). Apskaičiuokite cheminės reakcijos greičio konstantą.
2. Pirmojo laipsnio cheminės reakcijos greičio konstanta $k = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Apskaičiuokite, kiek procentų pradinės medžiagos suskils per 25 min. ir kokia turi būti skilimo trukmė, kad suskiltų 95 % pradinės medžiagos kiekio.
3. Chloracto rūgštis reaguoja su vandeniu pagal lygtį:



Kai vandens kiekis didelis, cheminė reakcija vyksta pagal pirmojo laipsnio kinetinę lygtį. Titruojant natrio šarmu vienodo tūrio bandinius, buvo gauti 1 lentelėje pateikti duomenys. Apskaičiuokite reakcijos greičio konstantą eksperimento metu palaikomoje temperatūroje ir per kiek valandų nuo reakcijos pradžios visų trijų rūgščių kiekiai bus ekvivalentiški.

1 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

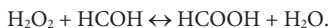
$t \text{ min}$	0	600	780	2070
$V_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$	12,9	15,8	16,4	20,5

4. AsH_3 (d) temperatūroje $T = 583,2 \text{ K}$ skyla susidarant $\text{As}(k)$ ir $\text{H}_2(d)$. Slėgio kitimas cheminės reakcijos metu pateiktas 2 lentelėje. Įrodykite, kad AsH_3 skilimo reakcija yra pirmojo laipsnio reakcija, ir apskaičiuokite cheminės reakcijos greičio konstantą.

2 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

$t \text{ h}$	0	5,5	6,5	8,0
$p \text{ Pa}$	97751	107422	109054	111350

5. Per 30 minučių 20 % 0,01 mol/l etilacetato tirpalo muilinama 0,05 mol/l natrio šarmo tirpalu: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą.
6. 0,2 mol/l etilacetato tirpalas muilinamas 0,03 mol/l natrio šarmo tirpalu. Per 30 min. sureagoja 10 % etilacetato. Apskaičiuokite, kiek minučių truks etilacetato muilinimas iki tokio pat laipsnio (10 %) 0,1 mol/l NaOH tirpalu.
7. Veikiant formaldehidą vandenilio peroksidu, gaunama skruzdžių rūgštis:



- Šios dimolekulinės reakcijos greičio konstanta 60 °C temperatūroje $k = 0,754 \text{ min}^{-1}$. Apskaičiuokite, kiek gramų skruzdžių rūgšties susidaro per 30 min., jeigu sumaišomas 1 litras 1 mol/l HCOH su 1 litru 0,5 mol/l H_2O_2 tirpalo.
8. Polonio atomų aktyvumas per 20 dienų sumažėjo 9,75 %. Žinodami, kad tai – pirmojo laipsnio reakcija, apskaičiuokite reakcijos greičio konstantą ir reakcijos pusėjimo trukmę.
9. Vykstant pirmojo laipsnio reakcijai, pusė visos medžiagos suskyla per 1000 s. Apskaičiuokite, kokia turi būti reakcijos trukmė, kad suskiltų 99 % pradinės medžiagos kiekio.
10. Naudodami 3 lentelėje pateiktus duomenis įrodykite, kad vandenilio peroksido skilimas vandeniniame tirpale yra pirmojo laipsnio reakcija.

3 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

$t \text{ min}$	0	15	30
H_2O_2 koncentracija mol/l	25	9,83	3,81

11. Cukraus hidrolizės reakcija vyksta pagal lygtį: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, tai – pirmojo laipsnio reakcija. Jos greičio konstanta $k = 0,0765 \text{ min}^{-1}$. Apskaičiuokite, kiek cukraus sureagoja per 30 min., jei jo pradinė koncentracija lygi 1,85 mol/l.
12. Vykstant cheminei reakcijai, 35,4 % pradinės medžiagos sureagoja per 60 min. Ši reakcija yra pirmojo laipsnio reakcija. Apskaičiuokite, kiek procentų medžiagos sureaguos per 300 min.
13. 4 lentelėje yra pateikta duomenų apie medžiagos A virsmą izomeru A'. Įrodykite, kad ši reakcija yra pirmojo laipsnio.

4 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

$t \text{ min}$	0	2	3
Medžiagos A koncentracija mol/l	49,3	25,7	18,5

14. Fosgenas susidaro pagal lygtį: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$, tai – antrojo laipsnio cheminė reakcija. Reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos kitimo reakcijos metu duomenys yra pateikti 5 lentelėje. Apskaičiuokite cheminės reakcijos greičio konstantą ir fosgeno koncentraciją po 2 val. nuo reakcijos pradžios.

5 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

t min	0	12	24	30	42
$c_{\text{CO}} = c_{\text{Cl}_2}$ kmol/l	0,01873	0,01794	0,01734	0,01704	0,01644

15. Skylant azoto (V) oksidui tetrachlormetane, kai $T = 303$ K, pradinė N_2O_5 koncentracija $c_0 = 0,040$ kg/m³ sumažėjo pusiau per 8207 s.; kai koncentracija $c_0 = 0,0222$ kg/m³ – per 8717 s. Apskaičiuokite reakcijos laipsnį.
16. Etilacetato muilinimo natrio šarmu reakcija vyksta pagal lygtį:



tai – antrojo laipsnio reakcija. Jos greičio konstanta $k = 2,37$ min⁻¹·(mol/l)⁻¹. Apskaičiuokite, per kiek laiko sureaguos 50 % esterio, jeigu pradinė NaOH koncentracija lygi 0,05 mol/l, o pradinė esterio koncentracija – 0,02 mol/l.

17. 0,1 mol/l metilacetato tirpalas muilinamas natrio šarmo tirpalu:



Per 10 min. susidaro 0,054 mol/l metanolio. Apskaičiuokite cheminės reakcijos greičio konstantą ir metanolio koncentraciją po 60 min.

18. Tiriant amoniako katalizinio skilimo ant volframo vielos, įkaitintos iki 1373 K, kinetiką nustatyta, kad trukmė $t_{1/2}$, reikalinga suskilti pusei amoniako kiekio, priklauso nuo amoniako pradinio slėgio (reakcijos pradžioje azoto ir vandenilio nėra) (6 lentelė). Apskaičiuokite cheminės reakcijos laipsnį ir greičio konstantą.

6 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

p Pa	35324,5	17331,6	7732,6
$t_{1/2}$ min	7,6	3,7	1,7

19. Azoto pentoksidas skyla pagal lygtį: $\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

Gauti eksperimentiniai duomenys yra pateikti 7 lentelėje. Apskaičiuokite cheminės reakcijos greičio konstantą ir reakcijos laipsnį.

7 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

t s	0	184	237	433
N_2O_5 koncentracija mol/l	2,83	2,08	1,91	1,36

20. Vandenilio peroksidas skyla pagal lygtį: $2H_2O_2 \leftrightarrow O_2 + 2H_2O$.

Tiriant šios reakcijos greitį gauti duomenys yra pateikti 8 lentelėje. Apskaičiuokite cheminės reakcijos greičio konstantą ir reakcijos laipsnį.

8 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

t min	0	10	20
H_2O_2 koncentracija mol/l	22,8	13,8	8,25

21. Vyksta cheminė reakcija. Padidinus temperatūrą nuo 333 iki 343 K, reakcijos greičio konstanta padidėjo 2 kartus. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos aktyvacijos energiją.
22. Cheminės reakcijos $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$ greičio konstantos, kai $T_1 = 600$ K ir $T_2 = 645$ K, atitinkamai lygios $k_1 = 83,9 \text{ min}^{-1} \cdot (\text{kmol}/\text{m}^3)^{-2}$ ir $k_2 = 407 \text{ min}^{-1} \cdot (\text{kmol}/\text{m}^3)^{-2}$. Apskaičiuokite aktyvacijos energijos skaitinę vertę.
23. Tiriant dimolekulinės cheminės reakcijos kinetiką gauti duomenys yra pateikti 15 lentelėje. Apskaičiuokite cheminės reakcijos aktyvacijos energiją ir priešeksponentinį daugiklį A .

9 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

T K	565,2	574	605,6
$k \text{ s}^{-1} \cdot (\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1}$	69	84	200

24. Cheminės reakcijos pusėjimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros yra pateikta 10 lentelėje. Reakcijos laipsnis – $3/2$. Apskaičiuokite cheminės reakcijos aktyvacijos energiją ir priešeksponentinį daugiklį A .

10 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

T K	802,7	811,7	823,7	833,3	842,2
$t_{1/2}$ s	66,5	43,3	29,6	19,3	14,6
p_{pradinis} Pa	203	205	199	200	201

25. N_2O_5 skilimo greičio konstantos priklausomybės nuo temperatūros eksperimentiniai rezultatai yra pateikti 11 lentelėje. Grafiškai nustatykite cheminės reakcijos aktyvacijos energiją ir apskaičiuokite greičio konstantą, kai $T = 323$ K, bei priešeksponentinį daugiklį A .

11 lentelė. Eksperimentiniai duomenys

T K	273	298	308	318	328	338
k s ⁻¹	$7,67 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

26. Pirmojo laipsnio cheminės reakcijos, kai $T = 378,5$ K, reakcijos pusamžis $t_{1/2} = 363$ min. Šios reakcijos aktyvacijos energija $E_a = 2184 \cdot 10^5$ J. Apskaičiuokite cheminės reakcijos trukmę, reikalingą suskaldyti 75 % pradinės medžiagos, kai $T = 450$ K.
27. Vandeniilio jodido skilimo reakcijos greičio konstanta 356 °C temperatūroje $k = 8,09 \cdot 10^{-5}$ h⁻¹, o 389 °C temperatūroje $k = 5,88 \cdot 10^{-4}$ h⁻¹. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą 370 °C temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
28. Azoto (V) oksido skilimo į azotą ir deguonį reakcijos greičio konstanta 712 °C temperatūroje $k = 6,72$ s⁻¹, o 895 °C temperatūroje – $k = 9,77$ s⁻¹. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą 780 °C temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
29. Cheminės reakcijos $C_6H_5Br + C_2H_5OH \leftrightarrow C_6H_5OC_2H_5 + HBr$ greičio konstanta, kai $t_1 = 25$ °C, lygi $k = 1,44$ min⁻¹, o kai $t_2 = 65$ °C, lygi $k = 2,01$ min⁻¹. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą 45 °C temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
30. Cheminės reakcijos $CH_2OHCH_2Cl + KOH \leftrightarrow CH_2OHCH_2OH + KCl$, kai $t_1 = 24,5$ °C, greičio konstanta $k_1 = 0,68$ min⁻¹, o kai $t_2 = 43,6$ °C, $k_2 = 5,23$ min⁻¹. Apskaičiuokite šios reakcijos greičio konstantą 35 °C temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
31. Vandeniilio bromido susidarymo reakcijos, kai $t_1 = 301$ °C, greičio konstanta $k_1 = 0,0856$ min⁻¹, o kai $t_2 = 224$ °C, $k_2 = 0,00036$ min⁻¹. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą 200 °C temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
32. Skylant NaClO temperatūroje $t_1 = 30$ °C, reakcijos greičio konstanta $k_1 = 0,0144$ s⁻¹, o kai temperatūra $t_2 = 50$ °C, $k_2 = 0,0806$ s⁻¹. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą 40 °C temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
33. Cheminės reakcijos $C_2H_5ONa + CH_3I \leftrightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$, vykstančios temperatūroje $t_1 = 0$ °C, greičio konstanta $k_1 = 0,00336$ min⁻¹, o temperatūroje $t_2 = 30$ °C $k_2 = 2,125$ min⁻¹. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą 15 °C temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
34. Cheminės reakcijos $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$, vykstančios temperatūroje $t_1 = 0$ °C, greičio konstanta $k_1 = 0,00363$ s⁻¹, o temperatūroje $t_2 = 86$ °C $k_2 = 0,00112$ s⁻¹. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą 50 °C temperatūroje.

35. Cheminės reakcijos $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, vykstančios temperatūroje $t_1 = 15\text{ }^\circ\text{C}$, greičio konstanta $k_1 = 3,1 \cdot 10^{-4}\text{ h}^{-1}$, o temperatūroje $t_2 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ $k_2 = 0,00815\text{ h}^{-1}$. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą $70\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
36. Cheminės reakcijos $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, vykstančios temperatūroje $t_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$, greičio konstanta $k_1 = 0,765\text{ min}^{-1}$, o temperatūroje $t_2 = 5\text{ }^\circ\text{C}$ $k_2 = 35,5\text{ min}^{-1}$. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą $40\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
37. Cheminės reakcijos $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, vykstančios temperatūroje $t_1 = 15\text{ }^\circ\text{C}$, greičio konstanta $k_1 = 3,1 \cdot 10^{-4}\text{ h}^{-1}$, o temperatūroje $t_2 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ $k_2 = 8,15 \cdot 10^{-3}\text{ h}^{-1}$. Apskaičiuokite šios cheminės reakcijos greičio konstantą $60\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir aktyvacijos energiją.
38. Tirpale yra 0,1 mol etilacetato ir 0,1 mol NaOH. 283,2 K temperatūroje per 15 min. muilinama 10 % etilacetato, o 298,2 K temperatūroje per tą patį laiką – 20 %. Apskaičiuokite reakcijos greičio konstantas esant minėtoms temperatūroms ir etilacetato kiekį, kuris sureaguos per 5 min., kai $T = 313,2\text{ K}$.
39. Pirmojo laipsnio cheminės reakcijos metu reakcijos pusėjimo trukmė 378,5 $^\circ\text{C}$ temperatūroje $t_{1/2} = 363\text{ min.}$, aktyvacijos energija $10,89 \cdot 10^4\text{ J/mol}$. Apskaičiuokite šios reakcijos greičio konstantą $450\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.
40. Etilacetato muilinimo natrio šarmu reakcijos greičio konstanta temperatūroje $t_1 = 9,4\text{ }^\circ\text{C}$ lygi $k = 2,37\text{ min}^{-1}$, o temperatūroje $t_2 = 14,4\text{ }^\circ\text{C}$ $k = 3,204\text{ min}^{-1}$. Apskaičiuokite, kokioje temperatūroje greičio konstantos vertė bus lygi 4 min^{-1} , taip pat aktyvacijos energiją.

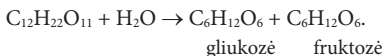
5.6. Laboratoriniai darbai. Cheminės kinetikos ir katalizės tyrimai

Tikslas

Naudojant darbo metu gautus eksperimentinius duomenis, išmokstama apskaičiuoti reakcijos greičio konstantą, aktyvacijos energiją, nustatyti reakcijos laipsnį.

1 darbas. Sacharozės inversijos greičio konstantos nustatymas

Polisacharidai vandeniniuose tirpaluose hidrolizuojasi iki monosacharidų. Pavyzdžiui, disacharidas sacharozė, prisijungdama vandens molekulę, skyla į gliukozę ir fruktozę:



Ši reakcija labai lėta, ji paspartinama įpylus truputį rūgšties.

Beveik visi polisacharidai ir monosacharidai turi asimetrinius anglies atomus ir pasižymi optiniu aktyvumu. Sacharozės molekulėje esantys optiškai aktyvūs C atomai sąlygoja šviesos poliarizacijos plokštumos pasukimą, kuris fiksuojamas poliarimetru. Jos skilimo produktai – gliukozė ir fruktozė. Gliukozė suka poliarizacijos plokštumą į dešinę pusę, fruktozė – į kairę, tik didesniu laipsniu negu gliukozė į dešinę. Todėl reakcijos metu šviesos poliarizuotos plokštumos sukimo kampas į dešinę nuosekliai mažėja iki nulio ir, pasibaigus reakcijai, poliarizacijos plokštuma pasukama į kairę – vyksta inversija. Taigi stebint poliarizuotos plokštumos sukimo kampą galima sekti sacharozės inversijos greitį.

Prietaisai ir indai:

Poliarimetras
50 ml matavimo kolba
20 ml pipetės
Filtrai

Cheminiai reagentai ir tirpalai:

Sacharozė $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
1 mol/l HCl

Darbo eiga

Išsiaiškinama, kaip veikia poliarimetras. Pagal jo instrukciją prietaisas paruošiamas darbui.

10 g sacharozės ištirpinama vandenyje ir matavimo kolboje praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki 50 ml. Jei tirpalas neskaidrus, filtruojama. Į reakcijos kolbą įpilama 20 ml filtruoto tirpalo. Į tą pačią kolbą įpilama 20 ml 1 mol/l HCl. Laikas, kai rūgštis supilama į sacharozės tirpalą, tiksliai registruojamas, nes nuo tos akimirkos prasideda reakcija. Tokio sacharozės ir rūgšties tirpalo pripildomas poliarimetro vamzdelis. Įdėjus jį į poliarimetą ir tiksliai užregistravus atskaitos laiką, išmatuojamas poliarizacijos plokštumos sukimo kampas. Paskui poliarizacijos plokštumos sukimo kampas matuojamas po 10, 20, 40, 60 ir 120 minučių nuo reakcijos pradžios. Paskutinį kartą poliarizacijos plokštumos sukimo kampas matuojamas po 48 valandų, t. y. kai

inversijos reakcija jau pasibaigusi. Bandymo metu stengiamasi palaikyti pastovią temperatūrą.

Duomenų tvarkymas

Sacharozės tirpalas yra gerokai praskiestas: jame vandens daug daugiau negu sacharozės. Inversijos metu vandens koncentracija kinta labai mažai, todėl procesui apibūdinti tinka pirmojo laipsnio reakcijos (5.8) lygtis:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x};$$

čia k – reakcijos greičio konstanta; c – pradinė sacharozės koncentracija; $(c - x)$ – sacharozės koncentracija laiku t .

Pradinį poliarizacijos plokštumos sukimo kampą pažymėkime β_0 ($t = 0$), išmatuotą laiku t – β_t , o poliarizacijos plokštumos sukimo kampą pasibaigus inversijai, t. y. po 48 valandų – β_∞ . Tardami, kad sacharozės koncentracija proporcinga poliarizacijos plokštumos sukimo kampui, galime užrašyti:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\beta_0 + \beta_\infty}{\beta_t + \beta_\infty}. \quad (5.27)$$

Polarizacijos plokštumos sukimo kampo β_0 tiksliai išmatuoti neįmanoma, nes į sacharozės tirpalą įpylus druskos rūgšties tuojau pat prasideda reakcija. Todėl, matuojant pirmą kartą, dalis sacharozės jau bus sureagavusi. Jei kampą β_x matuosime bet kuriuo laiku t_x , o kampą β_y – laiku t_y , gausime lygtį, kurioje nebus poliarizacijos plokštumos sukimo kampo β_0 :

$$k = \frac{1}{t_y - t_x} \ln \frac{\beta_x + \beta_\infty}{\beta_y + \beta_\infty}. \quad (5.28)$$

Naudodami šią lygtį, pagal 5-6 matavimų ($t_y - t_x$) duomenis apskaičiuojame sacharozės inversijos greičio konstantą ir jos vidutinę vertę k_v . Bandymo rezultatai apdorojami matematinės statistikos metodais. Bandymo ir skaičiavimo duomenys įrašomi į 5.1 lentelę.

5.1 lentelė. Bandymo duomenys

Matavimo laikas nuo reakcijos pradžios min.	Kampo dydis ($\beta_x, \beta_y, \beta_\infty$)	$\beta_y - \beta_x$	$k \text{ min}^{-1}$
10	β_x		
...	...		
120			
2880	β_∞		

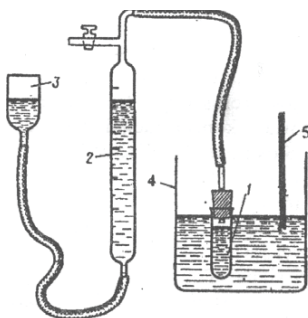
$$k_v = \dots \text{ min}^{-1}$$

2 darbas. Vandenilio peroksido skilimo reakcijos greičio tyrimas

Vandenilio peroksidas vandeniniuose tirpaluose savaime skyla lėtai:



Kai kurie kationai, anijonai, organinės medžiagos ar kietos dalelės skilimo reakciją pagreitina. Iš homogeninių katalizatorių galima paminėti šiuos jonus: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Br^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} ir kt. Skilimo reakcijos greitis tiriamas matuojant išsiskyrusio deguonies tūrį. Tam naudojamas 5.6 pav. pavaizduotas įrenginys.



5.6 pav. Įrenginys H_2O_2 skilimo reakcijos greičiui tirti: 1 – reakcijos indas; 2 – dujų biuretė; 3 – lygio indas; 4 – termostatas; 5 – termometras

Jei bandymas atliekamas esant dviem skirtingoms temperatūroms, galima nustatyti ne tik reakcijos greičio konstantos priklausomybę nuo temperatūros, bet ir apskaičiuoti vandenilio peroksido skilimo reakcijos aktyvacijos energiją.

Prietaisai ir indai:

Įrenginys H_2O_2 skilimo reakcijos greičiui tirti

5 ml graduota pipetė

10 ml pipetė

Cheminiai reagentai ir tirpalai:

3–4 % (V/V) H_2O_2 tirpalas

1 mol/l CuSO_4

MnO_2

Aktyvintoji anglis

Darbo eiga

Į reakcijos indą įpilama 10 ml 1 mol/l CuSO_4 ar kito katalizatoriaus ir 10 ml distiliuoto vandens. Reakcijos indas įdedamas į cheminę stiklinę su vandeniu, kuri atlieka termostato funkciją. Keičiant lygio indo padėtį (pakeliant aukštyrą ar nuleidžiant žemyn) nustatomas skysčio lygis dujų biuretėje ties nuline žyma. Po to į reakcijos mišinį pipete įpilama 5 ml 3 % H_2O_2 tirpalo, reakcijos indas užkemšamas, ir viskas kruopščiai sumaišoma. Reakcijos indas įtvirtinamas, ir užrašomas bandymo pradžios laikas.

Išsiskiriantis deguonis išstumia iš biuretės vandenį. Žemėjant skysčio lygiui, biuretėje lygio indą būtina nuleisti, nuolat palaikant vienodą skysčio lygį biuretėje ir lygio inde. Ypač kruopščiai tai atliekama nustatant išsiskyrusio deguonies kiekį. Išsiskyrusio deguonies kiekis x nustatomas kas 5 min. nuo bandymo pradžios 6-7 kartus. Po to reakcijos indas perkeliamas į verdančio vandens stiklinę ir laikomas joje tol, kol visas vandenilio peroksidas suskyla. Skilimo reakcija jau būna pasibaigusi, kai skysčio lygis biuretėje nebekinta.

Pasibaigus reakcijai, reakcijos indas vėl įdedamas į termostatą, kuriame vandens temperatūra yra tokia, kuriai esant buvo matuojamas skilimo reakcijos greitis. Susivienodinus reakcijos indo ir termostato vandens temperatūrai, nustatomas deguonies kiekis a , kuris susidaro visiškai suskilus vandenilio peroksidui.

Duomenų tvarkymas

Reakcijos greičio konstanta apskaičiuojama pagal 5.8 lygtį. Bandymo ir skaičiavimo duomenys įrašomi į 5.2 lentelę.

5.2 lentelė. Bandymo duomenys

Bandymo temperatūra, °C. Katalizatorius –

Deguonies kiekis, susidaręs visiškai suskilus H_2O_2 , $a =$ ml

Trukmė nuo bandymo pradžios t min	Deguonies kiekis x ml	$a - x$	$\lg \frac{a}{a - x}$	$k \text{ min}^{-1}$
5				
...				
30				

$k_v = \dots \text{min}^{-1}$

Jei bandymas buvo atliekamas esant dviem skirtingoms temperatūroms, naudojant 5.25 lygtį apskaičiuojama vandenilio peroksido skilimo reakcijos aktyvacijos energija.

3 darbas. Paviršiaus ploto dydžio įtaka heterogeninės reakcijos greičiui

<i>Prietaisai ir indai:</i>	10 ml talpos mėgintuvėliai
<i>Cheminiai reagentai ir tirpalai:</i>	Zn granulės
	Zn milteliai
	Cl tirpalas, praskiestas santykiu 1:2

Darbo eiga

Pasveriamas vienodas (~0,1 g) cinko miltelių ir cinko granuliu kiekis. Paruošiami 2 mėgintuvėliai, kuriuose įpiltas vienodas praskiestos druskos rūgšties tirpalų kiekis. Į vieną mėgintuvėlį įdedama cinko granuliu, o į kitą tuo pačiu laiku įberiama Zn miltelių. Fiksuojamas laikas, per kurį įvyko reakcija pirmajame ir antrajame mėgintuvėliuose.

Duomenų tvarkymas

Užrašoma cheminės reakcijos lygtis, ir daroma išvada apie reakcijos greitį.

6. KOLOIDŲ CHEMIJA

Pradžioje reikėtų išsiaiškinti, kaip koloidų chemija yra susijusi su paviršinių reiškinių chemija. Koloidų chemijos tyrimo objektas yra koloidinio dydžio (nuo 100 iki 1 nm) dalelės. Taigi bet kuri medžiaga gali būti gauta koloidinės būsenos, t. y. tam tikro dispersiškumo laipsnio. Todėl reikia kalbėti ne apie koloidines medžiagas, o apie koloidinę būseną kaip apie bendrą ypatingą materijos būseną. Koloidų chemijos objektas yra sąlygojamas dalelių, kurios gali būti organinės arba neorganinės, biologinės ar mineralinės kilmės, skirtingos fizikinės būsenos, dydžio.

Kai sistemoje yra daugiau nei viena koloidinio dydžio dalelių fazė, svarbūs tampa paviršiniai reiškiniai. Chemiškai paviršius suprantamas kaip dviejų fazių, besiskiriančių viena nuo kitos savo savybėmis, sąlyčio paviršius; geometriškai tai – plotas, o ne storis.

Koloidinei būsenai būdingi šie pagrindiniai požymiai:

1) Koloidinės sistemos – tai heterogeninės (dispersinė fazė ir dispersinė terpė) didelio dispersiškumo sistemos, turinčios didelį skiriamąjį paviršiaus plotą, todėl joms būdingas didelis paviršiaus energijos kiekis. Iš termodinamikos žinoma, kad visos sistemos, turinčios daug energijos, yra nepastovios. Kadangi koloidinėms sistemoms būdingas didelis savitojo paviršiaus plotas, paviršiaus energijos mažėjimas dažniausiai yra siejamas su paviršiaus ploto mažėjimu, todėl šios sistemos yra nepastovios.

2) Paviršiaus energija mažėja stambėjant dalelėms, t. y. vykstant jų agregacijai. Todėl termodinaminis nepastovumas sukelia agregatinį nepastovumą. Sistemos, kuriose dalelės išsaugoja pastovius matmenis, laikomos agregatiškai pastoviomis. Jei dalelių diametras didėja, tokios sistemos yra agregatiškai nepastovios.

3) Siekiant padidinti koloidinių sistemų agregatinį patvarumą, naudojamas trečiasis komponentas – stabilizatorius. Kaip stabilizatoriai yra naudojami dispersinėje terpėje tirpūs elektrolitai, muilai, stambiamolekuliniai junginiai.

Be išvardytų pagrindinių požymių, koloidinėms sistemoms būdingi šie ypatumai: krintančios šviesos išsklaidymas (opalescencija), mažas difuzijos greitis, mažas osmosinis slėgis, nesugebėjimas pereiti per pusiau laidžią membraną, koloidinių dalelių judėjimas nuolatinės elektros srovės lauke (elektroforezė).

Dispersinės sistemos gali būti klasifikuojamos pagal dispersiškumą, agregatinę būseną ir tarpfazinę sąveiką. Pagal dispersiškumą dispersinės sistemos skirstomos į:

- stambiadispersines sistemas, kurių dalelių matmenys $>10^{-4}$ cm, pavyzdžiui, suspensijos, emulsijos;
- vidutinio dispersiškumo sistemas, kurių dalelių matmenys – 10^{-4} – 10^{-5} cm, pavyzdžiui, aerozoliai, korėti kūnai;
- didelio dispersiškumo sistemas, kurių dalelių matmenys – 10^{-5} – 10^{-7} cm, pavyzdžiui, koloidiniai tirpalai.

Dalėlės, kurių matmenys $<10^{-7}$ cm, sudaro molekulinis arba joninius tirpalus, kurių savybės nagrinėjamos fizikinės chemijos skyriuose apie tirpalus ir kituose.

Dispersinės sistemos būna vienfazės (homogeninės) ir daugiafazės (heterogeninės). Homogeninių, sudarytų iš molekulių arba jonų, dispersinių sistemų pavyzdys yra tikrieji tirpalai. Tikrąjį tirpalą sudarančios medžiagos – tirpiklis ir ištirpusi medžiaga – nėra atskirtos sąlyčio paviršių, tokia sistema – vienfazė.

*Heterogeninėse sistemose fazės skiria sąlyčio paviršiai: tokioje sistemoje gali būti mažiausiai dvi fazės. Dvifazė dispersinė sistema yra sudaryta iš vienoje medžiagoje pasiskirsčiusių susmulkintos kitos medžiagos dalelių. Pirmoji santykinai vadinama *dispersine terpe*, antroji – *dispersine faze*.*

Stambiadispersinės sistemos (pakibusios dalėlės gamtiniuose vandens šaltiniuose, suspensijos, emulsijos) skiriasi nuo didelio dispersiškumo sistemų tuo, kad dispersinės fazės dalėlės nusėda (arba išplaukia) gravitacinių jėgų lauke, nepereina per popieriaus filtrą, ir jas galima stebėti paprastu mikroskopu. Didelio dispersiškumo laipsnio sistemos dalėlės pereina pro paprastus filtrus (jos sulaikomos ultrafiltrais, pavyzdžiui, pergamentu), nenusėda ir jų negalima stebėti per optinį mikroskopą.

Priklausomai nuo agregatinės būsenos, visos dispersinės sistemos skirstomos į 9 tipus. Dujinę, skystą ir kietą agregatines būsenas žymime atitinkamai *D*, *S* ir *K* raidėmis.

6.1 lentelė. Dispersinių sistemų skirstymas pagal agregatines dispersinės fazės ir terpės būsenas

Sistemos tipas (dispersinė fazė – dispersinė terpė)	Sistemos žymės	Pavyzdys
Dujinė dujinėje	D/D	Sistema su tankio fliuktuacijomis. Žemės atmosfera
Dujinė skystoje	D/S	Liozoliai, putos, dujinės emulsijos. Plakta grietinėlė, muilo putos
Dujinė kietoje	D/K	Kserogeliai, poringos ir kapiliarinės sistemos. Pemza, silikagelis, aktyvintoji anglis
Skysta dujinėje	S/D	Aerozoliai. Rūkas, debesys
Skysta skystoje	S/S	Emulsijos. Pienas, majonezas, tepalai
Skysta kietoje	S/K	Geliai, poringos medžiagos. Adsorbentai, sūris, sviestas
Kieta dujinėje	K/D	Aerozoliai. Dūmai, dulkės
Kieta skystoje	K/S	Zoliai, suspensijos. Pakibusios dalelės vandenyje, drebučiai, plazma
Kieta kietoje	K/K	Kieti koloidiniai tirpalai. Mineralai (rubinas), lydiniai (spalvotas stiklas), išdžiovinintas piešinys

Pagal dispersinės fazės ir dispersinės terpės **tarpusavio sąveiką** dispersinės sistemos yra skirstomos į *liofilines* ir *liofobines*. Skirstymas pagal tarpfazinę sąveiką grindžiamas tuo, kad tarp dispersinės fazės ir dispersinės terpės visada vyksta sąveika, kuri pasireiškia skirtingai. Fazė ir terpė sąveikauja dėl tarpmolekulinių jėgų poveikio fazių skiriamajame paviršiuje. *Liofilinėms* dispersinėms sistemoms būdinga stipri tarpmolekulinė medžiagos dispersinės fazės sąveika su dispersine terpe, *liofobinėse* sistemose ši sąveika silpna. Aptariamoms sąveikos rezultatas – solvatų apvalkalėlių susidarymas iš dispersinės terpės molekulių aplink dispersinės fazės daleles.

Dažnai didelio dispersiškumo laipsnio sistemos vadinamos *zoliais*. Pagal dispersinės terpės pobūdį skiriami: *hidrozoliai* (dispersinė terpė – vanduo), organozoliai (dispersinė terpė – organinis skystis) ir *aerozoliai* (dispersinė terpė – dujos).

Svarbią vietą užima stambiamolekuliniai junginiai. Šie junginiai tirpdami sudaro tikruosius tirpalus, kurie tuo pat metu turi koloidinių tirpalų požymių: stambiamolekulinių junginių molekulių matmenys tirpale prilygsta koloidinių tirpalų dispersinės fazės dalelių matmenims, panašios jų optinės ir elektrinės savybės, dispersinės fazės dalelės nepereina pro elektrofiltrus ir t. t. Todėl stambiamolekulinių junginių tirpalai kartais vadinami molekuliniais koloidais.

Koloidinės sistemos, užimančios tarpinę padėtį tarp stambiadiispersinių sistemų ir tikrųjų tirpalų, gali būti gaunamos *kondensavimo* ir *dispergavimo* metodais. Svarbiausios sąlygos gaminant koloidines sistemas yra šios:

- 1) Dispersinė fazė neturi sąveikauti su dispersine terpe, t. y. neturi susidaryti tikrasis tirpalas.
- 2) Turi būti pasiektas koloidinėms sistemoms būdingas dispersiškumo laipsnis.
- 3) Tirpalų koncentracijos turi būti mažiausios.
- 4) Būtinai stabilizatoriai, kurie užtikrina sistemos stabilumą.

Kondensavimo metodai skirstomi į *fizikinius* ir *cheminius*. Gaminant koloidines sistemas bet kuriuo iš šiai grupei priklausančių metodų, susidaro nauja fazė, kai į didesnius agregatinius vienetus jungiasi dispersinės fazės molekulės, jonai ar atomai.

Tiesioginės garuojančių medžiagų molekulių kondensacijos ant šaldomo paviršiaus ir tirpiklio pakeitimo metodai priskiriami *fizikiniams* koloidinių sistemų gamybos metodams. Gaminant zolį antruoju metodu, medžiagos tikrasis tirpalas pilamas į kitą skystį, mažai tirpinantį šią medžiagą, bet neribotai tirpinantį pradinį jos tirpiklį. Susidaro persotintas tirpalas, tirpinama medžiaga pradeda kondensuotis įgydama koloidinio dydžio dalelių formą.

Koloidinių sistemų gamybos metu taikant *cheminius* metodus susidaro mažai tirpios medžiagos, – taip yra dėl tirpaluose vykstančių cheminių reakcijų, kurios gali būti oksidacijos, redukcijos, hidrolizės ir kitos reakcijos.

Gaminant zolius *dispergavimo* metodais, medžiagos susmulkinamos (disperguojamos) iki koloidinio dydžio dalelių, taikant mechaninį, elektrinį arba ultragarsinį dispergavimo metodus. Svarbus koloidinių tirpalų gamybos metodas yra cheminis dispergavimas, arba peptizacija: šviežiai paruoštos koloidinio dispersiškumo nuosėdos veikiamos atitinkama medžiaga – peptizatoriumi, dažniausiai elektrolitu.

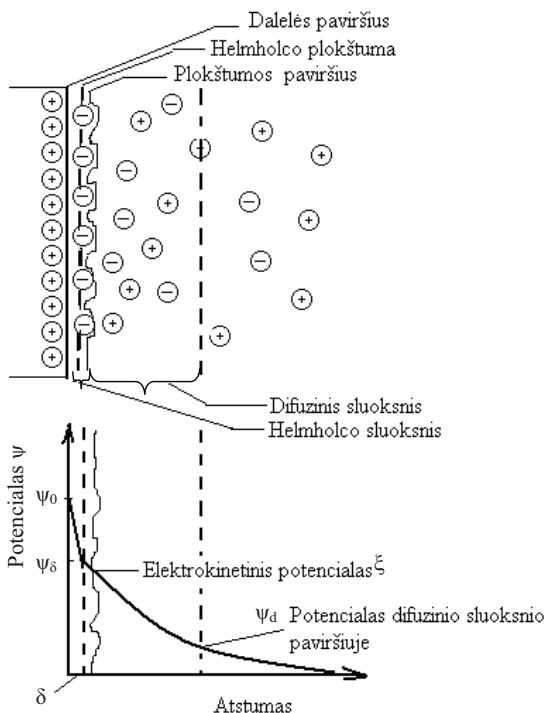
Koloidiniuose tirpaluose dispersinės fazės ir dispersinės terpės sąlyčio paviršiuje susidaro dvigubasis elektrinis sluoksnis. Jo susidarymas sąlygoja koloidinėms sistemoms būdingų elektrokinetinių reiškinių vyksmą. Skiriami trys dvigubos elektrinio sluoksnio susidarymo mechanizmai:

- paviršinė funkcinių grupių disociacija;
- elektrolito jonų adsorbicija ant dispersinės fazės ir terpės skiriamojo paviršiaus;
- polinių molekulių orientacija tarpfazinėje riboje.

Dėl minėtų dispersinės fazės ir terpės sąveikų dalelės paviršius įgauna teigiamą arba neigiamą krūvį. Dvigubąjį elektrinį sluoksnį (6.1 pav.) sudaro krūvį turintis dalelės paviršius, kurio potencialo dydis ψ^* (tai termodinaminis potencialas), ir priešingą krūvio ženklą turintys priešjonai. Potencialas ψ suprantamas kaip darbas, kurį reikia atlikti norint krūvio vienetą perkelti iš bet kurio taško tirpale prie dalelės paviršiaus. Todėl potencialo ψ_0 skaitinė vertė, nusakanti krūvio tankį dalelės paviršiuje, yra didelė. Viena dalis priešjonių dėl elektrostatinės sąveikos jėgų yra prie dalelės paviršiaus ir sudaro tankų adsorbcinį sluoksnį, kuris vadinamas *Helmholco* arba *Šterno (Stern) sluoksniu* (jo potencialas ψ_δ). Kita priešjonių dalis dėl šiluminio dalelių judėjimo yra nutolusi į dispersinės terpės gilumą ir sudaro vadinamąjį difuzinį, arba *Gui (Gouy), sluoksnį*. Helmholco sluoksnio storis δ prilyginamas priešjonio diametru. Šią dvigubojo elektros sluoksnio dalį galima tapatinti su plokščiu kondensatoriumi, kurio potencialas tolygiai nuo paviršiaus mažėja tolygiai.

Dėl srovės šaltinio, Brauno (Brown) judesių ar mechaninio poveikio judant dispersinės fazės (koloidinei) dalelei, kartu su ja kaip struktūrinis vienetas juda tik adsorbcinė dvigubojo elektrinio sluoksnio dalis. Tad slydimo, t. y. Helmholco plokštumos, paviršiuje plyšta dvigubasis elektrinis sluoksnis (paprastai difuzinėje jo dalyje), drauge atsirandant ξ elektrokinetiniam, arba dzeta, potencialui. Jis apibūdina dalelės judėjimo elektriniame lauke greitį, sudaro dalį termodinaminio potencialo ir priklauso nuo difuzinio sluoksnio storio.

* Elektrochemijoje jis žymimas ϵ . Čia žymėsime ψ , kad nesutaptų su dielektrinės skvarbos simboliu.



6.1 pav. Dvigubojo elektrinio sluoksnio modelis ir potencialo bei krūvių pasiskirstymas jame

Elektrokinetinio potencialo skaitinę vertę galima apskaičiuoti pagal lygtį:

$$\xi = \frac{\eta u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 H}; \quad (6.1)$$

čia η – terpės klampa; u – dalelės judėjimo linijinis greitis; H – elektrinio lauko stipris; $H = \Delta E/l$; ΔE – potencialų skirtumas tarp elektrodų; l – atstumas tarp elektrodų; ε – dialektrinė skvarba; $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12}$ F/m.

Dažnai sunku nustatyti linijinį dalelės greitį, todėl 6.1 lygtis užrašoma kiek kitaip:

$$\xi = \frac{\eta \sigma v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 I}; \quad (6.2)$$

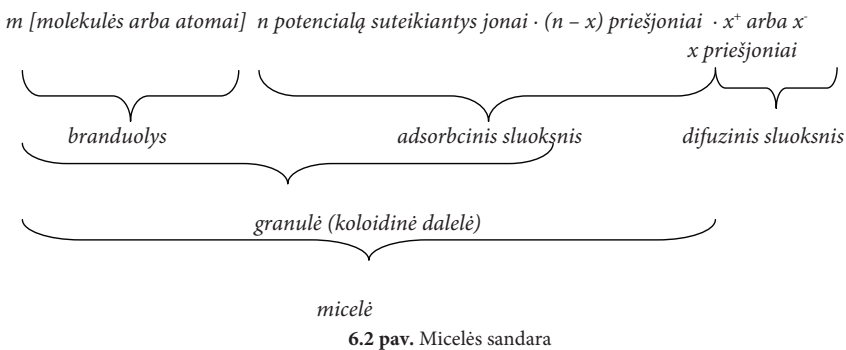
čia σ – terpės savitasis elektrinis laidumas; v – terpės judėjimo tūrinis greitis; I – srovės stipris.

Helmholco ir Smoluchovskio (6.1) lygtyje dydžiai v ir I lengvai išmatuojami eksperimento metu.

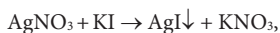
Remiantis dvigubojų elektros sluoksnio teorija, buvo sukurta micelinė teorija, paaiškinanti zolių sandarą. Pagal šią teoriją zolis susideda iš micelių ir tarpmicelinio skysčio. Micelė – tai zolio dispersinė fazė, o tarpmicelinis skystis – dispersinė terpė, t. y. tirpiklis su jame ištirpusiais elektrolitais ir neelektrolitais.

Micelė – elektriškai neutrali detalė, susidedanti iš branduolio ir joninės dalies, t. y. adsorbicinio ir difuzinio joninių sluoksnių (6.2 pav.). Didelis skaičius ($m = 10^2 - 10^6$) molekulių arba atomų, priklausomai nuo zolio dispersiškumo laipsnio, sudaro *branduolį*. Branduolys su adsorbicinių jonų sluoksniu vadinamas granule. *Granulė* yra įelektrinta dalelė, kurios krūvio dydį nusako ζ potencialas. Krūvį koloidinėms dalelėms suteikia stabilizuojančio elektrolito jonai, kurie adsorbuojasi ant micelės branduolio paviršiaus. Kadangi micelių branduoliai yra kristalinės struktūros, jų paviršiuje gali adsorbuotis tik tam tikri jonai. Tai nurodo Peskovo-Fajanso taisyklė: *micelės branduolio paviršiuje iš tirpalo adsorbuojasi branduoliui būdingi arba giminingi (izomorfiniai) jonai*.

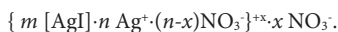
Jei tirpale yra keletas giminingų jonų, pirmiausia adsorbuojamas tas jonas, kurio kiekis tirpale yra didesnis. Adsorbuoti jonai vadinami *potencialą suteikiančiais jonais*. Branduolys, įgavęs krūvį, pritraukia iš tirpalo priešingo krūvio jonus, kurie vadinami priešjoniais. Dalis ($n - x$) priešjonių pritraukiami prie pat potencialą suteikiančių jonų ir įeina į adsorbicinį sluoksnį. Kita dalis (x) priešjonių išsisklaido difuzijos būdu, sudarydama difuzinį sluoksnį.



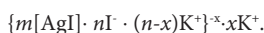
Micelės sandara priklauso nuo zolio paruošimo sąlygų. Pavyzdžiui, gaminant AgI zolį kondensacijos metodu, pagal reakcijos lygtį:



priklausomai nuo pradinio komponentų kiekio, gaunama teigiamą arba neigiamą krūvį turinti granulė. Jei tirpale yra AgNO_3 perteklius, granulė įgaus teigiamą krūvį, nes branduoliui, $[m\text{AgI}]$, giminingų Ag^+ jonų, kurie adsorbuosis branduolio paviršiuje, yra daugiau, ir jie suteiks granulėi teigiamą krūvį. Zolio micelės sandara bus tokia:



Jei tirpale yra KI perteklius, giminingų branduoliui I^- jonų bus daugiau, kurie, adsorbuodamiesi branduolio paviršiuje, suteiks koloidinei dalelei neigiamą krūvį. Priešjoniai yra K^+ jonai, kurių dalis dėl elektrostatinės sąveikos sąveikaus su potencialą suteikiančiais I^- jonais, o kita, nutolusi nuo potencialą suteikiančių jonų, priešjonių dalis bus difuziniame sluoksnyje:



Koloidinės sistemos pasižymi skirtingu patvarumu: vienos iš jų egzistuoja keliolika sekundžių, kitos – ilgą laiką, pavyzdžiui, metus. Koloidinės sistemos pagal savo kilmę yra agregatiškai nepatvarios. Tai, kad dalelės netenka agregatinio patvarumo, rodo jų stambėjimas koaguliacijos metu: dalelės sulimpa, sudarydamos stambius agregatus. Vykstant koaguliacijai, sistema netenka kinetinio patvarumo, t. y. sustambėjusios koloidinės dalelės nesugeba tolygiai pasiskirstyti visame tūryje: šios dalelės išsidėsto tirpalo paviršiuje arba nusėda (sedimentacija).

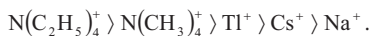
Veiksniai, sukeltys koaguliaciją, gali būti patys įvairiausi: temperatūros pokytis, mechaninis poveikis, apšvietimas, ilgalaikė dializė (zolio valymas), įvairių elektrolitų arba koloidinių tirpalų priedai. Elektrolitams veikiant koaguliuojančiai, egzistuoja šios bendros taisyklės:

1) Koaguliuojantis poveikis būdingas ne visam elektrolitui, o tik tam jonui, kurio krūvio ženklas yra priešingas koloidinės dalelės krūvio ženklui. Pavyzdžiui, geležies hidroksido zolio teigiamai įkrautos dalelės koaguliuoja dėl elektrolito anijono poveikio.

2) Koaguliacija prasideda ne esant izoelektriniam būviui, kai ξ potencialas lygus nuliui, o kai pasiekiamas tam tikras krizinis ξ potencialas. Daugelyje sistemų krizinio ξ potencialo dydis yra artimas 0,03 V, nors šis dydis kartais, kai naudojami skirtingi elektrolitai, nevienodas ne tik skirtingiems zoliams, bet ir tam pačiam zoliui.

3) Jono koaguliuojantis poveikis tuo didesnis, kuo didesnis jo valentingumas. Jei vienvalenčio jono koaguliacijos galią laikome vienetu, tai divalenčio jono koaguliacijos galia yra didesnė kelias dešimtis kartų, o trivalenčio – keletą tūkstančių kartų.

4) Vienodo valentingumo jonų koaguliacijos galia didėja, ilgėjant jono spinduliui. Pagal koaguliacijos galią vienodą krūvio ženklą turinčius katijonus galima išdėstyti tokioje liotropinėje eilėje:



Skirtingą šių jonų poveikį galima paaiškinti jų hidratacine geba.

5) Mažiausia elektrolito koncentracija, sukianti koaguliaciją per tam tikrą laikotarpį, vadinama *koaguliacijos slenksčiu* (mmol/l). Koaguliacijos slenksčiui priešingas dydis vadinamas *koaguliacijos galia*.

Koaguliacija išoriškai pasireiškia tuo, kad zolis tampa neskaidrus, pastebimas dribsnių susidarymas, sistema ima kilti į du sluoksnius – skystį ir purias nuosėdas.

Koloidinius tirpalus galima padaryti pastovesnius, pridėjus į juos stambiamolekulinių junginių tirpalų. Koloidai tampa atsparesni elektrolitų poveikiui (tai vadinama *zolių draudimu*). Draudžiamąjį, arba apsauginį, stambiamolekulinių junginių veikimą sąlygoja adsorbcijos reiškinys. Stambiamolekuliniai junginiai adsorbuojasi koloidinės dalelės paviršiuje ir sudaro apsauginį sluoksnį. Koloidinė dalelė įgyja visas draudėjo savybes. Kad zolis koaguluotų, reikia pridėti daugiau elektrolito.

Zoliui apsaugoti turi būti griežtai apibrėžtas stambiamolekulinio junginio kiekis, kurį didinant pastovumas nekinta. Draudžiamasis veikimas priklauso nuo stambiamolekulinio junginio ir zolio individualių savybių, jų krūvio, terpės pH. Didžiausia draudžiamąja galia pasižymi tokio pat kaip zolio krūvio dydžio ir ženklo junginiai. Jeigu zolio micelės krūvis teigiamas, želatinos apsauginis veikimas suintensyvės terpėje, kurios pH < 4,7, nes rūgščioje terpėje želatinos makromolekulės turi teigiamą krūvį. Šarminėje aplinkoje želatinos makromolekulės turi neigiamą krūvį, todėl jos pasižymės aktyvesniu apsauginiu veikimu neigiamą krūvį turinčių micelių atžvilgiu.

Apsauginio veikimo matas yra *aukso skaičius* – tai draudėjo miligramų kiekis, kuris reikalingas apdrausti 10 ml 0,006 % raudonojo aukso zolio, kad šis nepradėtų koaguliuoti, t. y.

pereitų į mėlyną spalvą, pridėjus 1 ml 10 % NaCl tirpalo. Pagal šią taisyklę galima apskaičiuoti bet kurio stambiamolekulinio junginio draudžiamąją galią įvairiuose zoliuose.

Klausimai savarankiškam darbui

Paviršiniai reiškiniai

1. Kaip atsiranda paviršiaus įtempimas? Kokiais vienetais jis matuojamas?
2. Kas yra paviršiaus įtempimas? Nuo ko priklauso sistemos paviršiaus įtempimas?
3. Kokios būsenos (kietos, skystos ar dujinės) sistemai būdingas didžiausias paviršiaus įtempimas?
4. Kaip paviršiaus įtempimą veikia didesnė temperatūra?
5. Kokius žinote paviršiaus įtempimo nustatymo metodus?
6. Apibrėžkite Rebinderio metodo principą. Kas yra aparatūros konstanta? Kaip ji apskaičiuojama?
7. Kuo remiasi Traubės (Traube) metodas (stalagmometrinis metodas) paviršiaus įtempimui nustatyti? Kaip šiuo metodu nustatomas paviršiaus įtempimas?
8. Koks reiškinys vadinamas adsorbicija? Kuo skiriasi adsorbicija nuo absorbcijos?
9. Koks reiškinys yra chemosorbicija?
10. Kuo skiriasi adsorbicija riboje *tirpalas–dujos* nuo adsorbicijos ant kietų adsorbentų?
11. Parašykite ir paaiškinkite Gibso lygtį. Ką ji išreiškia?
12. Koks ryšys sieja paviršiaus įtempimą ir adsorbiciją?
13. Kaip suprantama neigiama medžiagos adsorbicija tirpale?
14. Paaiškinkite Traubės taisyklę.
15. Parašykite ir paaiškinkite Froindlichio (Freundlich) izotermos lygtį. Ką ji išreiškia?
16. Kaip atrodo grafinis Froindlichio adsorbicijos izotermos vaizdas? Paaiškinkite, kokią priklausomybę jis išreiškia?
17. Parašykite ir paaiškinkite Lengmiūro (Langmuir) izotermos lygtį. Ką ji išreiškia?
18. Koks yra grafinis Lengmiūro izotermos vaizdas? Kuo jis skiriasi nuo Froindlichio izotermos grafinio vaizdo?
19. Kas yra S izoterma?
20. Kuo skiriasi elektrolitų adsorbicija nuo molekulinės adsorbicijos? Pagal kokias taisykles jonai adsorbuojasi ant adsorbento?

Dispersinės sistemos

1. Kas yra dispersinės sistemos? Ką vadiname dispersine faze? Ką vadiname dispersine terpe?
2. Kaip skirstomos dispersinės sistemos?
3. Suklasifikuokite koloidines sistemas pagal dispersinės fazės ir dispersinės terpės agregatinę būseną.
4. Kokie zoliai vadinami liofobiniais (hidrofobiniais)? Pateikite pavyzdžių.
5. Kokie zoliai vadinami liofiliniais (hidrofiliniais)? Pateikite pavyzdžių.
6. Pagal ką skirstomi koloidinių tirpalų gaminimo metodai?
7. Kaip skirstomi dispergavimo metodai?
8. Kokį vaidmenį atlieka elektrolitai, gaminant koloidinius tirpalus?
9. Kas yra peptizacija? Kokios medžiagos būna peptizatoriai? Pateikite koloidinių tirpalų, kurie gaminami peptizacijos metodu, pavyzdžių.
10. Pateikite koloidinių tirpalų, paruoštų oksidacijos metodu, pavyzdžių.
11. Pateikite koloidinių tirpalų, paruoštų redukcijos metodu, pavyzdžių.
12. Pateikite koloidinių tirpalų, paruoštų pakaitų reakcijos metodu, pavyzdžių.
13. Pateikite koloidinių tirpalų, paruoštų hidrolizės metodu, pavyzdžių.
14. Kuo grindžiamas koloidinių tirpalų gavimo būdas pakeičiant tirpiklį? Pateikite pavyzdžių.
15. Kas yra dializė? Kokios membranos naudojamos dializėje? Kokios priemonės išvalomos dializės metu?
16. Kas yra elektrodializė? Kodėl elektrodializatoriuje koloidiniai tirpalai išvalomi greičiau?
17. Kas yra ultrafiltracija? Kokios priemonės atskiriamos jos metu?
18. Kurioms dispersinėms sistemoms būdingos molekulinės-kinetinės savybės?
19. Kokie judesiai vadinami Brauno judesiais?
20. Nuo ko priklauso Brauno judesiai ir difuzija koloidinėse sistemose? Koks ryšys sieja difuzijos ir vidutinio poslinkio koeficientus?
21. Kodėl koloidiniuose tirpaluose išsilygina koncentracija (vyksta difuzija)? Nuo ko priklauso difuzijos greitis?
22. Nuo ko priklauso koloidinių tirpalų osmosinis slėgis?
23. Kas yra sedimentacija? Nuo ko priklauso sedimentacijos greitis?

24. Paaiškinkite, kas yra sedimentacinė pusiausvyra, ir aptarkite dėsnius, taikomus sedimentacijai paaiškinti.
25. Kaip nustatyti dalelės vidutinį dydį, pritaikant sedimentacinės pusiausvyros principą?
26. Kodėl koloidiniuose tirpaluose pasireiškia Tindalio (Tyndall) efektas?
27. Nuo ko priklauso išsklaidytos šviesos intensyvumas (Relėjaus (Rayleigh) lygtis)?
28. Kas yra opalescencija?
29. Kokios molekulės sudaro koloidinės dalelės branduolį? Kokius jonus adsorbuoja koloidinės dalelės branduolys?
30. Paaiškinkite koloidinės dalelės elektrinio krūvio atsiradimo priežastis.
31. Kokie jonai vadinami potencialą nusakančiais jonais? Kokie jonai vadinami priešjoniais?
32. Kas sudaro granulę? Nuo ko priklauso granulės krūvio ženklas?
33. Koks potencialas vadinamas ξ elektrokinetiniu dzeta potencialu? Nuo ko priklauso ξ potencialo dydis?
34. Kas sudaro micelę? Ar micelė turi elektros krūvį?
35. Kodėl gaminant koloidinius tirpalus būtinas stabilizatorius?
36. Koks ryšys sieja ξ potencialo dydį ir koloidinio tirpalo pastovumą?
37. Parašykite AgCl zolio micelės struktūrą, kai stabilizuojantis elektrolitas: a) AgNO₃; b) KCl.
38. Kodėl koloidinės dalelės juda elektros lauke? Prie kurio elektrodo didėja dispersinės terpės kiekis?
39. Nuo ko priklauso koloidinės dalelės, ženklas ir krūvio dydis?
40. Kas yra elektroforezė?
41. Kas yra elektroosmozė?
42. Kokia yra elektrokinetinio potencialo įtaka elektroforezės ir elektroosmozės greičiams?
43. Paaiškinkite sąvokas „kinetinis koloidinių sistemų patvarumas“ ir „agregatinis koloidinių sistemų patvarumas“.
44. Kodėl koloidinės sistemos yra agregatiškai nepatvarios?
45. Kas yra vadinamas koloidinės sistemos kinetinio patvarumo matu?
46. Kuo skiriasi koaguliacija nuo sedimentacijos?
47. Kokia yra zolių elektrolitinės koaguliacijos mechanizmo esmė?
48. Suformuluokite Šulco-Hardžio (Schultz-Hardy) taisyklę.

49. Kokios įtakos zolių pastovumui turi dzeta potencialo dydis? Kokiai dzeta potencialo vertei esant koaguliacija vyksta greičiausiai?
50. Kas yra izoelektrinis taškas?
51. Paaiškinkite Smoluchovskio lėtos ir greitės koaguliacijos teoriją.
52. Kas yra slaptoji koaguliacija? Kas yra matomoji koaguliacija?
53. Kaip koaguliaciją veikia elektrolitų mišiniai? Kaip paaiškinti adityvų elektrolitų veikimą? Kaip paaiškinti antagonistinį elektrolitų veikimą?
54. Kaip paaiškinti sinergizmą?
55. Kada galimą zolių tarpusavio koaguliacija? Kur pritaikoma zolių tarpusavio koaguliacija?

Uždaviniai savarankiškam darbui

1. Jaučio insulino ir *tobacco mosaic* viruso difuzijos koeficiento vertės vandenyje, kai temperatūra 20 °C, atitinkamai yra $7,53 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ir $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Apskaičiuokite, per kiek laiko kiekvienos medžiagos molekulės difunduos pro 10 μm storio, būdingo ląstelėms, membraną. Vandens klampa 20 °C temperatūroje yra $1,002 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; insulino molekulės yra sferinės.
2. Arkliai serumo albumino elektroforezinis judrumas vandenyje, kurio pH = 4, 20 °C temperatūroje, yra $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. Apskaičiuokite baltymo elektrokinetinio potencialo ξ vertę esant šioms sąlygoms.
3. Baltymo elektroforezinio judrumo, keičiant tirpalo pH vertę, duomenys yra pateikti lentelėje.

pH	4,20	4,56	5,20	5,65	6,30	7,00
Judrumas $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	0,50	0,18	-0,25	-0,65	-0,90	-1,25

Nustatykite baltymo izoelektrinio taško vertę, sudarę grafinę priklausomybę tarp pH ir judrumo ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

6.1. Laboratoriniai darbai. Koloidinių tirpalų gavimas, koaguliacija ir draudimas

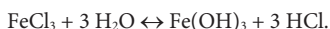
Tikslas

Taikant vieną iš koloidinių tirpalų gamybos metodų paruošti zolį, išmokti nustatyti elektrolito koaguliacijos galią ir stambiamolekulinio junginio kiekį, reikalingą zoliui apdrausti.

Indai ir prietaisai:	Kolba 250 ml Mėgintuvėliai Graduotos pipetės 1,5 ml
Reagentai:	2 % FeCl ₃ 5,0 M CH ₃ COOK 0,005 M K ₂ SO ₄ 0,0005 M K ₃ [Fe(CN) ₆] 1 % želatinos (arba krakmolo) tirpalas (1 g stambiamolekulinio junginio maišant ištirpinama 70 °C temperatūroje 100 ml distiliuoto vandens).

1 bandymas. Geležies hidroksido zolio gavimas

Vykstant FeCl₃ hidrolizei, susidaro raudonai rudos spalvos geležies hidroksido zolis, kurio micelių susidarymo mechanizmas yra toks:



Branduolys kondensacijos būdu susidaro iš didelio skaičiaus Fe(OH)₃ molekulių, o dalis jų, esančių paviršiuje, reaguoja su HCl:



Geležies oksichloridas disocijuoja, sudarydamas FeO⁺ jonus, kurie adsorbuojasi branduolio paviršiuje, o Cl⁻ jonai grupuojasi adsorbiniame ir difuziniame sluoksnyje, sudarydami micelę. Jos formulė užrašoma taip:



Darbo eiga

Į 250 ml talpos kūginę kolbą įpilama 170 ml distiliuoto vandens, ir jis užvirinamas. Plona srovele į verdantį vandenį įpilama 30 ml 2 % FeCl₃ tirpalo. Gaunamas raudonai rudos spalvos geležies hidroksido zolis. Pagamintas zolis atšaldomas iki kambario temperatūros.

2 bandymas. Geležies hidroksido zolio koaguliacija

Darbo eiga

Į stovą sustatomi mėgintuvėliai: 3 eilės po 6 mėgintuvėlius (iš viso 18 mėgintuvėlių). Kiekviena eilė skirta vienam elektrolitui – koagulantui (6.2 lentelėje yra nurodyti vandens, elektrolito ir zolio kiekiai, skirti vienos eilės mėgintuvėliams). Pirmiausia į mėgintuvėlius pilama

vandens, elektrolito ir po to zolio – po 5 ml. Įpylus zolio tirpalo, būtina reikia sumaišyti ir palaukti 15–30 min. Palyginimui naudojamas 19-as – kontrolinis mėgintuvėlis, į kurį įpilama 5 ml zolio ir 5 ml vandens. Su šiuo skaidriu kontroliniu tirpalu lyginamas ir įvertinamas kitų mėgintuvėlių tirpalų drumstumas.

Praėjus nustatytam laikui stebima, kuriame mėgintuvėlyje zolis susidrumscia, t. y. koaguliuoja, lyginant su kontrolinio mėgintuvėlio tirpalu. Stebėjimų duomenys įrašomi į 6.2 lentelę; + ženklu pažymime, kai zolis susidrumstė, o – ženklu, kai zolis liko nepakitęs, lyginant su kontroliniu tirpalu.

6.2 lentelė. Eksperimento duomenys

Tirpalo mėgintuvėlyje sudėtis	Tirpalo tūris mėgintuvėliuose, ml					
	0	1	2	3	4	4,5
Distiliuotas vanduo	0	1	2	3	4	4,5
Elektrolitas	5	4	3	2	1	0,5
I eilė 5 M CH ₃ COOK						
II eilė 0,005 M K ₂ SO ₄						
III eilė 0,0005 M K ₃ [Fe(CN) ₆]						
Zolis	5	5	5	5	5	5

Apskaičiuojamas koaguliacijos slenkstis kiekvienam zolio tirpalui, kai jis koaguliavo dėl skirtingų trijų elektrolitų poveikio, pagal lygtį:

$$c_k = 0,1 \cdot c \cdot V;$$

čia c – elektrolito molinė koncentracija; V – minimalus elektrolito tūris (ml), sukėlęs zolio koaguliaciją.

Analizuojant eksperimento duomenis nurodoma, kokią įtaką koaguliacijos slenksčiui (koaguliacijos galia) turi koaguliacinį poveikį darančio jono valentingumas.

3 bandymas. Geležies hidroksido zolio draudimas

Apskaičiavus elektrolitų koaguliacijos slenksčių reikia nustatyti, kaip stambiamolekulinio junginio tirpalo priedas apsaugo žolį nuo koaguliacijos. Darbui parenkamas tokios sudėties zolio tirpalas, kuriame buvo pasiektas koaguliacijos slenkstis, t. y. pastebėtas tirpalo drumstumas,

lyginant su kontroliniu tirpalu, kai elektrolito tūris tirpale mažiausias (elektrolitą ir stambiamolekulinį junginį nurodo dėstytojas).

Darbo eiga

Į stovą sustatomi 7 mėgintuvėliai. Į pirmą iš jų įpilama 2 ml 1 % stambiamolekulinio junginio tirpalo, o į likusius šešis – po 1 ml distiliuoto vandens. Nuosekliai su pipete perpilant po 1 ml tirpalo iš pirmo mėgintuvėlio į antrą, o iš antro – į trečią ir t. t., paruošiama tirpalų, kuriuose stambiamolekulinio junginio koncentracija perpus mažesnė. Iš septintojo mėgintuvėlio 1 ml tirpalo išpilama į kriauklę. Po to į kiekvieną mėgintuvėlį įpilama po 5 ml zolio ir toks vandens kiekis, kad, pridėjus reikiamą elektrolito kiekį, viso tirpalo tūris būtų 10 ml. Elektrolito pripilama į kiekvieną mėgintuvėlį tiek, kiek buvo nustatyta 2 bandyme, koaguluojant zolį (t. y. mažiausią elektrolito mililitrų tūrį, kuris sukėlė koaguliaciją). Į 8-ąjį kontrolinį mėgintuvėlį įpilama 1 ml stambiamolekulinio junginio tirpalo, 5 ml zolio ir 4 ml distiliuoto vandens. Tirpalai sumaišomi, ir praėjus tokiam pat laikui, kaip nustatant koaguliacijos slenksčių, stebima, kuriame mėgintuvėlyje zolis koaguliavo, o kuriame – ne.

Jeigu visuose mėgintuvėliuose zolis koaguliavo, reikia didinti pridedamo stambiamolekulinio junginio kiekį arba jo koncentraciją, ir atvirkščiai: jeigu nė viename mėgintuvėlyje zolis nekoaguliavo, reikia mažinti apsauginės medžiagos, t. y. stambiamolekulinio junginio, pridedamą kiekį.

Duomenų tvarkymas

Nustačius, kuriame mėgintuvėlyje zolis koaguliavo, apskaičiuojamas stambiamolekulinio junginio kiekis miligramais, esantis kitame mėgintuvėlyje su nekoagulavusiu zoliu.

Klausimai savarankiškam darbui

1. Koks procesas vadinamas koaguliacija? Kaip galima pagreitinti zolių koaguliaciją?
2. Kaip paaiškinti elektrolitų įtaką koaguliacijai? Ką vadiname koaguliacijos slenksčiu? Ką vadiname koaguliacijos galia?
3. Kaip paaiškinti jonų valentingumo įtaką koaguliacijos galiai?
4. Kas yra draudžiamasis (apsauginis) veikimas? Kas yra *aukso skaičius*?
5. Kokios įtakos turi koloidinių dalelių krūvis zolių draudimui?

PRIEDAI

1 lentelė. Vieninių medžiagų ir neorganinių junginių termodinaminių funkcijų vertės

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^0$ kJ/mol	S_{298}^0 J/(molK)	Šiluminė talpa J/(molK)			$C_{P,298}^0$	Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_P^0 = \varphi(T)$ koeficientai				
				a	$b (10^3)$	$c' (10^{-5})$		
I. Vieninės medžiagos								
1	Ag(k)	0	42,69	23,97	5,28	-0,25	25,48	273–1234
2	Al(k)	0	28,31	20,67	12,39	–	24,34	298–933
3	As(k)	0	35,1	21,9	9,29	–	24,64	298–1100
4	Au(k)	0	47,45	23,68	5,19	–	25,23	298–1336
5	B(k)	0	5,87	6,44	18,4	–	11,96	273–1200
6	Ba- α	0	(64,9)	22,26	13,8	–	26,36	298–643
7	Be(k)	0	9,54	19,0	8,87	-3,43	16,44	298–1173
8	Bi(k)	0	56,9	18,79	22,59	–	25,52	298–544
9	Br(d)	111,84	174,90	–	–	–	20,79	–
10	Br ⁻ (d)	-218,86	163,38	–	–	–	20,79	–
11	Br ₂ (sk)	0	152,3	–	–	–	75,71	298
12	Br ₂ (d)	30,91	245,35	37,20	0,71	-1,19	36,0	298–1500
13	C(deimantas)	1,879	2,38	9,12	13,22	-6,19	6,07	298–1200
14	C(grafitas)	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	8,53	298–2300
15	Ca- α	0	41,62	22,2	13,9	–	26,28	273–713
16	Cd- α	0	51,76	22,22	12,30	–	25,90	273–594
17	Cl(d)	121,3	165,09	23,14	-0,67	-0,96	21,84	298–2000
18	Cl ⁻ (d)	-233,6	153,25	–	–	–	20,79	–
19	Cl ₂ (d)	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	33,84	273–1500
20	Co- α	0	30,04	21,38	14,31	-0,88	24,6	298–650
21	Cr(k)	0	23,76	24,23	9,87	-3,65	23,35	298–1832
22	Cs(k)	0	84,35	–	–	–	31,4	298–303
23	Cu(k)	0	33,30	22,64	6,28	–	24,51	298–1356
24	D(d)	221,68	123,24	–	–	–	20,79	–
25	D ₂ (d)	0	144,9	27,40	4,30	-0,4	29,20	500–2000
26	F(d)	79,51	158,64	–	–	–	22,74	298
27	F ⁻ (d)	-259,7	145,47	–	–	–	20,79	–
28	F ₂ (d)	0	202,9	34,69	1,84	-3,35	31,32	273–2000
29	Fe- α	0	27,15	19,25	21,0	–	25,23	298–700
30	Ga(k)	0	41,09	–	–	–	26,10	298
31	Ge(k)	0	42,38	23,8	16,8	–	(28,8)	298–1213
32	H(d)	217,98	114,6	–	–	–	20,79	–
33	H ⁺ (d)	1536,2	108,84	–	–	–	20,79	–
34	H ⁻ (d)	125,08	108,84	–	–	–	20,79	–
35	H ₂ (d)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	28,83	298–3000
36	HD(d)	0,155	143,7	25,93	4,50	2,80	29,20	500–2000
37	Hg(sk)	0	76,1	–	–	–	27,82	298
38	Hg(d)	60,83	174,9	–	–	–	20,79	–
39	I(d)	106,76	180,7	–	–	–	20,79	–
40	I ⁻ (d)	-195,00	169,2	–	–	–	20,79	–
41	I ₂ (k)	0	116,73	40,12	49,79	–	54,44	298–387

* Agregatinė būseną žymima raidėmis: k – kieta (kristalinė), sk – skysta, d – dujinė.

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	Šiluminė talpa J/(molK)			$C_{P,298}^{\circ}$	Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^{\circ} = \varphi(T)$ koeficientai				
				a	$b (10^3)$	$c' (10^{-5})$		
42	I ₂ (d)	62,44	260,58	37,40	0,59	-0,71	36,9	298–3000
43	In(k)	0	(58,1)	20,26	21,6	–	26,7	298–430
44	K(k)	0	64,35	–	–	–	29,96	298–336
45	Li(k)	0	28,03	12,76	35,98	–	23,64	273–454
46	Mg(k)	0	32,55	22,3	10,64	-0,42	24,8	298–923
47	Mn- α	0	31,76	23,85	14,14	-1,59	26,32	298–1000
48	Mo(k)	0	28,58	22,93	5,44	–	23,75	298–1800
49	N ₂ (d)	0	191,5	27,87	4,27	–	29,10	298–2500
50	Na(k)	0	51,42	20,92	22,43	–	28,22	298–371
51	Ni- α	0	29,86	16,99	29,46	–	26,05	298–630
52	O(d)	249,18	160,95	–	–	–	21,90	298
53	O ⁺ (d)	1568,8	154,85	–	–	–	20,79	–
54	O ⁻ (d)	101,43	157,69	–	–	–	21,67	298
55	OH(d)	38,96	183,64	–	–	–	29,89	298
56	OH ⁺ (d)	1317,2	182,66	–	–	–	29,12	298
57	OH ⁻ (d)	-134,35	171,42	–	–	–	29,12	298
58	O ₂ (d)	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	29,36	298–3000
59	O ₃ (d)	142,3	238,8	47,03	8,03	-9,04	39,20	298–1000
60	P(balt.)	0	44,35	–	–	–	23,22	273–317
61	P(raud.)	-18,41	(22,8)	19,83	16,32	–	20,83	298–800
62	P ₂ (d)	141,5	218,1	35,86	1,15	-3,68	31,92	273–2000
63	Pb(k)	0	64,9	23,93	8,70	–	26,82	273–600
64	Pt(k)	0	41,8	24,02	5,61	–	26,57	298–1800
65	Rb(k)	0	(76,2)	–	–	–	30,42	273–312
66	S(monokl.)	0	32,55	14,90	29,08	–	23,64	368–392
67	S(romb.)	0,30	31,88	14,98	26,11	–	22,60	273–368,6
68	S ₂ (d)	0	227,7	36,11	1,09	-3,52	32,47	273–2000
69	Sb(k)	(129,1)	(45,69)	23,1	7,28	–	25,43	298–903
70	Se(k)	0	42,44	18,95	23,01	–	25,36	273–493
71	Si(k)	0	18,72	24,02	2,58	-4,23	19,8	273–1174
72	Sn	0	51,4	18,49	26,36	–	26,36	273–505
73	Sr(k)	0	54,4	23,43	5,73	–	25,1	298–508
74	Te(k)	0	49,71	23,8	6,28	–	25,6	273–620
75	Th(k)	0	53,39	21,67	19,0	–	27,33	298–1500
76	Ti- α	0	30,66	22,09	10,04	–	25,0	298–1155
77	Tl- α	0	64,22	22,01	14,48	–	26,40	273–505
78	U(k)	0	50,33	14,18	33,56	2,93	27,5	298–935
78	W(k)	0	32,76	24,02	3,18	–	24,8	273–2000
80	Zn(k)	0	41,59	22,38	10,04	–	25,48	273–693
81	Zr- α	0	38,9	28,58	4,69	-3,81	25,15	298–1135

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° (J/molK)	Šiluminė talpa J/(molK)			$C_{P,298}^{\circ}$	Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^{\circ} = \varphi(T)$ koeficientai				
				a	b (10^3)	c' (10^{-5})		

II. Neorganiniai junginiai

82	AgBr(k)	-99,16	1107,1	33,18	64,43	-	52,38	298-691
83	AgCl(k)	-126,8	96,07	62,26	4,18	-11,30	50,78	273-725
84	AgI- α	(-64,2)	114,2	24,35	100,8	-	54,43	273-423
85	AgNO ₃	-120,7	140,9	36,65	189,1	-	(93,05)	273-433
86	Ag ₂ O(k)	-30,56	121,7	55,48	29,46	-	65,56	298-500
87	Ag ₂ S- α	(-33,2)	(140,6)	42,38	110,5	-	75,31	273-448
88	Ag ₂ SO ₄ (k)	-713,1	199,9	96,7	117	-	131,4	298-597
89	AlBr ₃ (k)	-526,2	184	78,41	78,08	-	102,5	298-370
90	AlCl ₃ (k)	-697,4	167,0	55,44	117,15	-	89,1	273-453
91	AlF ₃ - α	-1488	66,48	72,26	45,86	-9,62	75,10	298-727
92	Al ₂ O ₃	-1675	50,94	114,56	12,89	-34,31	79,0	298-1800
93	Al ₂ (SO ₄) ₃ (k)	-3434	239,2	366,3	62,6	-111,6	259,3	298-1100
94	AsCl ₃ (d)	-299,2	327,2	82,1	1,00	-5,94	75,7	298-2000
95	As ₂ O ₃ (k)	(-656,8)	107,1	35,02	203,3	-	95,65	273-548
96	As ₂ O ₃ (k)	-918,0	105,4	-	-	-	117,5	298
97	BCl ₃ (d)	-395,4	289,8	70,54	11,97	-10,21	62,63	298-1000
98	BF ₃ (d)	-1110	254,2	52,05	28,03	-8,87	50,53	298-1000
99	B ₂ O ₃ (k)	-1264	53,85	36,53	106,3	-5,48	62,97	298-723
100	BaCO ₃ (k)	-1202	112,1	86,90	49,0	-11,97	85,35	273-1040
101	BaCl ₂ (k)	-859,8	125,5	71,13	13,97	-	75,3	273-1198
102	Ba(NO ₃) ₂ (k)	-991,6	213,7	125,7	149,4	-16,78	150,9	298-850
103	BaO(k)	-556,6	70,3	53,30	4,35	-8,30	47,23	298-1270
104	Ba(OH) ₂ (k)	-946,1	103,8	70,7	91,6	-	97,9	298-680
105	BaSO ₄ (k)	-1465	131,8	141,4	-	-35,27	101,8	273-1300
106	BeO(k)	(-598,7)	14,10	35,36	16,74	-13,26	25,4	273-1175
107	BeSO ₄ (k)	-1196	90,0	-	-	-	88	298
108	Bi ₂ O ₃ (k)	-578,0	151,2	103,51	33,47	-	113,5	298-800
109	CO(d)	-110,54	197,4	28,41	4,10	-0,46	29,15	298-2500
110	CO ₂ (d)	-393,52	213,6	44,14	9,04	-8,53	37,13	298-2500
111	COCl ₂ (d)	-223,0	289,2	67,16	12,11	-9,03	60,67	298-1000
112	COS(d)	-137,2	231,5	48,12	8,45	-8,20	41,63	298-1800
113	CS ₂ (sk)	8,78	151,0	-	-	-	75,65	298
114	CS ₂ (d)	113,07	237,8	52,09	6,69	-7,53	45,65	298-1800
115	CaC ₂ - α	-62,7	70,3	68,62	11,88	-8,66	62,34	298-720
116	CaCO ₃	-1206,9	92,9	104,5	21,92	-25,94	81,85	298-1200
117	CaCl ₂ (k)	(-785,8)	113,8	71,88	12,72	-2,5	72,61	298-1055
118	CaF ₂ - α	-1214	68,87	59,83	30,47	1,96	67,03	298-1000
119	Ca(NO ₃) ₂ (k)	-936,9	193,2	122,9	154	-17,28	149,4	298-800
120	CaO(k)	-635,1	39,7	49,63	4,52	-6,95	42,80	298-1800
121	Ca(OH) ₂ (k)	-986,2	(83,4)	105,2	12,0	-19,0	87,5	298-600
122	CaHPO ₄ (k)	-1820	88	-	-	-	-	-
123	CaHPO ₄ ·2H ₂ O(k)	-2409	167	-	-	-	97,1	293
124	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (k)	-3114,5	189,5	-	-	-	-	-
125	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	-3418	(259,8)	-	-	-	259,2	298
126	Ca ₃ (PO ₄) ₂ - α	-41,25	240,9	201,8	166	-20,92	231,6	298-1373
127	CaS(k)	-478,3	56,5	42,68	15,90	-	47,40	273-1000
128	CaSO ₄	-1424	106,7	70,21	98,74	-	99,66	299-1400
129	CdCl ₂ (k)	-389,0	115,3	61,25	40,17	-	73,22	273-841

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	Šiluminė talpa J/(molK)				Temperatūros inter- valas K
				Lygties $C_p^{\circ} = \varphi(T)$ koeficientai			$C_{p,298}^{\circ}$	
				a	b (10^3)	c' (10^{-5})		
130	CdO(k)	-256,1	54,8	40,38	8,70	-	43,43	273-1200
131	CdS(k)	-144,3	71,0	54,0	3,8	-	55,2	273-1273
132	CdSO ₄ (k)	-925,9	(123,1)	77,32	77,40	-	99,60	298-1273
133	Cl ₂ O(d)	75,7	266,3	53,18	3,35	-7,78	45,6	298-2000
134	ClO ₂ (d)	104,6	251,3	48,28	7,53	-7,74	41,8	298-1500
135	CoCl ₂ (k)	-325,4	106,6	60,29	61,09	-	78,6	298-1000
136	CoSO ₄ (k)	-867,9	113,3	125,9	41,51	-	138	298-700
137	CrCl ₃ (k)	-554,8	122,9	81,34	29,41	-	91,8	286-319
138	CrO ₃ (k)	-594,5	72	-	-	-	-	-
139	Cr ₂ O ₃ (k)	-1141	81,1	119,4	9,20	-15,65	1004,6	350-1800
140	CsCl(k)	-432,9	100,0	49,79	9,54	-	52,63	298-918
141	CsI(k)	-336,7	130	48,53	11,21	-	51,87	298-894
142	CsOH(k)	-406,5	77,8	-	-	-	-	-
143	CuCl(k)	-134,7	91,6	43,9	40,6	-	56,1	273-695
144	CuCl ₂ (k)	-205,9	113	64,52	50,21	-	79,5	273-773
145	CuO(k)	-162	42,64	38,79	20,08	-	44,78	298-1250
146	CuS(k)	-48,5	66,5	42,05	11,05	-	47,82	273-1273
147	CuSO ₄ (k)	-770,9	113,3	78,53	71,96	-	100,0	298-900
148	Cu ₂ O(k)	-167,36	93,93	62,34	23,85	-	63,64	298-1200
149	Cu ₂ S(k)	-82,01	119,24	39,24	30,54	-	76,24	298-376
150	D ₂ O(d)	-249,20	198,40	-	-	-	34,27	298
151	D ₂ O(sk)	-294,61	72,36	-	-	-	82,42	298
152	FeCO ₃ (k)	-747,68	92,88	48,66	112,13	-	82,13	298-855
153	FeO(k)	-263,68	58,79	52,80	6,24	-3,19	48,12	298-1600
154	Fe ₂ O ₃ (k)	-822,16	89,96	97,74	72,13	-12,89	103,70	298-1000
155	FeS- α	-95,40	67,36	21,71	110,50	-	50,54	298-411
156	FeSO ₄ (k)	-922,57	107,53	-	-	-	100,54	298
157	FeS ₂ (k)	-177,40	53,14	74,81	5,52	-12,76	61,92	298-1000
158	Ga ₂ O ₃ (k)	-1077,38	84,64	-	-	-	92,05	298
159	GeO ₂ (k)	-539,74	52,30	46,86	30,0	-	52,09	298-1300
160	HBr(d)	-36,44	198,40	26,15	5,86	1,09	29,16	298-1600
161	HCN(d)	130,54	201,79	39,37	11,30	-6,02	35,90	298-2500
162	HCl(d)	-92,31	186,70	26,53	4,60	1,09	29,16	298-2000
163	HNO ₃ (sk)	-173,0	156,16	-	-	-	109,87	300
164	HNO ₃ (d)	-133,90	266,39	-	-	-	58,58	300
165	HF(d)	-272,55	173,51	27,70	2,93	-	29,16	298-2000
166	HI(d)	-26,34	206,30	26,32	5,94	0,92	29,16	298-1000
167	H ₂ O(d)	-241,84	188,74	30,00	10,71	0,33	33,56	298-2500
168	H ₂ O(sk)	-285,84	69,96	-	-	-	75,31	298
169	H ₂ O(k)	-291,85	(39,33)	-0,197	140,16	-	-	≤273
170	H ₂ O ₂ (sk)	-187,02	105,86	53,60	117,15	-	88,41	298-450
171	H ₂ S(d)	-20,42	205,64	29,37	15,40	-	33,93	298-1800
172	H ₂ SO ₄ (sk)	-811,30	156,90	-	-	-	137,57	298
173	H ₃ PO ₄ (sk)	(-1271,9)	200,83	-	-	-	106,10	298
174	H ₃ PO ₄ (k)	-1283,65	176,15	-	-	-	-	-
175	HgBr ₂ (k)	-169,45	162,76	-	-	-	-	-
176	Hg ₂ Br ₂ (k)	-206,77	212,97	-	-	-	-	-
177	HgCl ₂ (k)	-230,12	144,35	64,02	43,10	-	76,60	273-553
178	Hg ₂ Cl ₂ (k)	-264,85	195,81	92,47	30,96	-	101,67	273-798

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	Šiluminė talpa J/(molK)				Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^{\circ} = \varphi(T)$ koeficientai			$C_{p,298}^{\circ}$	
				a	$b (10^3)$	$c' (10^{-5})$		
179	HgI ₂ -α	-105,44	176,36	72,84	16,74	-	77,82	273-403
180	HgO	-90,37	73,22	-	-	-	45,73	278-371
181	HgS	-58,16	81,59	45,61	15,27	-	50,21	278-853
182	Hg ₂ SO ₄ (k)	-742,0	200,83	-	-	-	131,80	273-307
183	In ₂ O ₃ (k)	-926,76	112,97	-	-	-	93,72	273-373
184	In ₂ (SO ₄) ₃ (k)	-2907,88	280,75	-	-	-	280,33	298-373
185	KAl(SO ₄) ₂ (k)	-2465	204,50	234,1	82,34	-58,41	193,00	298-1000
186	KBr(k)	-392,04	96,65	48,37	13,89	-	53,62	298-543
187	KCl(k)	-435,85	82,68	41,38	21,76	3,22	51,49	298-1000
188	KClO ₃ (k)	-391,20	142,97	-	-	-	100,25	289-371
189	KI(k)	-327,61	104,35	50,63	8,16	-	55,06	273-955
190	KMnO ₄ (k)	-813,37	171,71	-	-	-	119,25	287-318
191	KNO ₃ -α	-492,71	132,93	60,88	118,83	-	96,27	273-401
192	KOH(k)	-425,93	59,41	-	-	-	-	-
193	K ₂ CrO ₄ (k)	-1383	200,0	-	-	-	146,0	298
194	K ₂ Cr ₂ O ₇ (k)	-2033	291,21	179,08	171,54	-	219,70	298-671
195	K ₂ SO ₄ (k)	-1433,44	175,73	120,37	99,58	-17,82	129,90	287-371
196	Li ₂ CO ₃ (k)	-1215,87	90,37	-	-	-	97,40	298
197	LiCl(k)	-408,78	58,16	46,02	14,18	-	51,0	273-887
198	LiOH(k)	-487,80	42,81	50,17	34,48	-9,5	49,58	298-700
199	LiNO ₃ (k)	-482,33	105,44	38,37	150,62	-	80,12	273-523
200	MgCO ₃ (k)	-1096,21	65,69	77,91	57,74	-17,41	75,52	298-750
201	MgCl ₂ (k)	-641,83	89,54	79,08	5,94	-8,62	71,03	298-900
202	MgO(k)	-601,24	26,94	42,59	7,28	-6,19	37,41	298-1100
203	Mg(OH) ₂ (k)	-924,66	63,14	54,56	66,11	-	76,99	298-600
204	MgSO ₄ ·6H ₂ O(k)	-3083	352,0	-	-	-	348,1	298
205	MnCO ₃ (k)	-894,96	85,77	92,01	38,91	-19,62	81,5	298-700
206	MnCl ₂ (k)	-468,61	117,15	75,48	13,22	-5,73	72,86	273-923
207	MnO(k)	-384,93	60,25	46,48	8,12	-3,68	44,83	298-2000
208	MnO ₂ (k)	-520,49	53,14	69,45	10,21	-16,23	54,02	273-773
209	Mn ₂ O ₃ (k)	-959,81	110,46	103,50	35,06	-13,51	107,70	273-1000
210	Mn ₂ O ₄ (k)	1386,58	148,53	144,90	45,27	-9,2	139,70	298-1350
211	MnS(k)	-205,02	78,23	47,70	7,53	-	49,96	298-1800
212	NH ₃ (d)	-45,90	192,50	29,80	25,48	-1,67	35,65	298-1800
213	NH ₃ (sk)	-69,87	-	-	-	-	80,75	298
214	NH ₄ Cl-β	-315,39	94,56	49,37	133,89	-	84,10	298-458
215	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (k)	-2347	216,20	-	-	-	226,40	298
216	(NH ₄) ₂ SO ₄ (k)	-1179,30	220,30	103,64	281,16	-	187,07	275-600
217	NH ₄ NO ₃ (k)	-365,10	150,60	-	-	-	139,30	298
218	NO(d)	90,29	210,62	29,58	3,85	-0,59	29,83	298-2500
219	NO ₂ (d)	33,10	240,45	42,93	8,54	-6,74	37,11	298-2000
220	N ₂ O(d)	82,05	220,0	45,69	8,62	-8,53	38,71	298-2000
221	N ₂ O ₄ (d)	9,08	304,3	83,89	39,65	-14,9	78,99	298-1000
222	NOCl(d)	52,59	263,5	44,89	7,7	-6,95	39,37	298-2000
223	NaAlO ₂ (k)	-1133,0	70,71	87,95	17,7	-17,74	73,3	298-1900
224	NaBr(k)	-359,8	83,7	49,66	8,79	-	52,3	298-550
225	NaC ₂ H ₃ O ₂ (k)	-710,4	123,1	-	-	-	80,33	298

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	Šiluminė talpa J/(molK)				Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^{\circ} = \varphi(T)$ koeficientai			$C_{p,298}^{\circ}$	
				a	$b (10^3)$	$c' (10^{-5})$		
226	NaCl(k)	-410,9	72,36	45,94	16,32	-	50,79	298-1073
227	NaF(k)	-570,3	51,3	43,51	16,23	-1,38	46,82	298-1265
228	NaHCO ₃ (k)	-947,4	102,1	-	-	-	87,72	298
229	NaI(k)	-287,9	91,2	52,30	6,78	-	54,31	298-935
230	NaNO ₃ - α	-466,5	116,3	25,69	225,94	-	93,05	298-550
231	NaOH- α	-426,6	64,18	7,34	125,0	13,38	59,66	298-566
232	Na ₂ B ₄ O ₇ (k)	-3290	189,5	-	-	-	186,8	298
233	Na ₂ CO ₃ - α	-1129	136,0	70,63	135,6	-	110,0	298-723
234	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	-4077	2172	-	-	-	536	298
235	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	-5297	-	-	-	-	557,0	298
236	Na ₂ O(k)	-430,6	71,1	65,69	22,59	-	72,43	298-1100
237	Na ₂ O ₂ (k)	-510,9	93,3	69,87	65,26	-	89,33	298-865
238	Na ₂ S(k)	-389,1	94,1	82,88	68,61	-	103,22	298-1000
239	Na ₂ SO ₃ (k)	-1090	146,0	-	-	-	120,1	298
240	Na ₂ SO ₄ - α	-1384	149,4	65,0	220,9	-	130,8	298-518
241	Na ₂ S ₂ O ₃ - α	-1117	-	-	-	-	146,0	298
242	Na ₂ SiF ₆ (k)	-2847,9	214,64	-	-	-	-	-
243	Na ₂ SiO ₃ (k)	-1518	113,8	130,3	40,17	-27,02	777,8	298-1360
244	Na ₂ Si ₂ O ₅ (k)	-2398	164,8	185,69	70,54	-44,64	156,6	298-1148
245	Na ₃ AlF ₆ - α	-3283,6	238,5	192,25	123,46	-11,63	215,9	298-845
246	Na ₃ PO ₄ (k)	-192,5	224,7	-	-	-	-	-
247	NiO- α	-239,7	38,07	-20,88	157,23	16,28	44,27	298-523
248	NiS(k)	92,88	67,36	38,70	53,56	-	54,68	298-600
249	NiSO ₄ (k)	-889,1	97,1	125,9	41,58	-	138,3	298-1200
250	PCl ₃ (d)	-277,0	311,7	80,12	3,1	-7,99	72,05	298-1000
251	PCl ₅ (d)	-369,45	362,9	129,5	2,92	-16,4	111,9	298-1500
252	P ₄ O ₁₀ (k)	-3096	280	70,08	451,9	-	204,8	298-631
253	PbBr ₂ (k)	-277,0	161,4	77,78	9,2	-	80,54	298-643
254	PbCO ₃ (k)	-700	130,96	51,84	119,7	-	87,51	286-800
255	PbCl ₂ (k)	-359,1	136,4	66,78	33,47	-	76,78	298-700
256	PbI ₂ (k)	-175,1	176,4	75,31	19,66	-	81,16	298-685
257	PbO	-217,86	67,4	37,87	26,78	-	45,86	298-1000
258	PbO ₂ (k)	-176,6	76,44	53,14	32,64	-	62,89	298-1000
259	Pb ₃ O ₄ (k)	-734,5	211,3	-	-	-	147,0	298
260	PbS(k)	-94,28	91,20	37,32	-	-2,05	35,02	298-900
261	PbSO ₄ (k)	-918,1	147,28	45,86	129,70	17,57	104,3	298-1000
262	PtCl ₂ (k)	-118	130	-	-	-	-	-
263	PtCl ₄ (k)	-226	209	-	-	-	-	-
264	SO ₂ (d)	-296,84	248,1	42,55	12,55	-5,65	39,87	298-1800
265	SO ₂ Cl ₂ (sk)	-389,1	217,2	-	-	-	131,8	219-342
266	SO ₂ Cl ₂ (d)	-358,7	311,3	53,72	79,5	-	77,4	298-500
267	SO ₃ (d)	-395,76	256,23	57,32	26,86	-13,05	50,63	298-1200
268	SbCl ₃ (k)	-382,2	186,2	43,1	213,8	-	106,7	273-346
269	Sb ₂ O ₃ (k)	-700	123,0	79,91	71,55	-	101,25	273-930
270	Sb ₂ O ₅ (k)	-880	125,1	-	-	-	117,7	298
271	Sb ₂ S ₃	-160	166,6	101,3	55,20	-	117,75	273-821
272	SiCl ₄ (sk)	-671,4	239,7	-	-	-	145,3	298-331
273	SiF ₄ (d)	-1548	281,6	91,46	13,26	-19,66	73,37	298-1000

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^0$ kJ/mol	S_{298}^0 J/(molK)	Šiluminė talpa J/(molK)			$C_{p,298}^0$	Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^0 = \varphi(T)$ koeficientai				
				a	$b (10^3)$	$c' (10^{-5})$		
274	SiO ₂ (kvarcas α)	-859,3	42,09	46,94	34,31	-11,3	44,48	298-848
275	SiO ₂ (tridimitas α)	-856,9	43,93	13,68	103,8	-	44,68	298-390
276	SiO ₂ (kristobalitas α)	-857,7	43,26	17,91	88,12	-	44,18	298-500
277	SnCl ₂ (k)	-349,6	136,0	67,78	38,74	-	79,4	298-520
278	SnCl ₄ (sk)	-544,9	258,5	-	-	-	165,2	298-388
279	SnO(k)	-286	56,74	39,96	14,64	-	44,31	298-1273
280	SnO ₂ (k)	-580,78	52,34	73,89	10,04	-21,59	52,59	273-1500
281	SnS(k)	-101,8	77,0	35,69	31,30	3,77	49,25	298-875
282	SrSO ₄ (k)	-1444	121,7	91,2	55,65	-	107,8	288-1500
283	TeCl ₄ (k)	-323,0	217,5	-	-	-	138,5	298-497
284	TeO ₂ (k)	-325,5	73,7	57,95	28,74	-	66,48	298-1000
285	Th(OH) ₄ (k)	-1763,6	133,9	-	-	-	-	-
286	ThO ₂ (k)	-1231	65,24	66,27	12,05	-6,69	62,34	298-1800
287	TiCl ₄ (sk)	-800	249	-	-	-	156,9	285-410
288	TiCl ₄ (d)	-759,8	352	106,5	1,0	-9,87	95,69	298-2000
289	TiO ₂ (rutilas)	-943,9	50,23	71,71	4,1	-14,64	56,44	298-1800
290	TiO ₂ (anastazas)	-	49,90	72,01	4,52	-15,02	56,45	298-1300
291	TiCl(k)	-204,97	111,2	50,21	8,37	-	52,72	298-700
292	TiCl(d)	-68,41	255,6	37,4	-	-1,05	36,23	298-2000
293	Tl ₂ O(k)	-178	99,5	-	-	-	-	-
294	UF ₄ (k)	-1854	151,2	-	-	-	117,6	298
295	UF ₆ (k)	-2163	227,8	-	-	-	166,75	298
296	UF ₆ (d)	-2113	379,7	149,0	8,45	-19,37	129,7	298-1000
297	UO ₂ (k)	-1084,5	77,95	80,33	6,78	-16,56	63,76	298-1500
298	U ₃ O ₈ (k)	-3583,6	281,8	-	-	-	237,9	373-593
299	ZnCO ₃ (k)	-810,7	82,4	38,9	138,0	-	80,18	293-573
300	ZnO(k)	-350,62	43,5	48,99	5,10	-9,12	40,25	273-1573
301	ZnS(k)	-201	57,7	50,88	5,19	-5,69	46,02	298-2000
302	ZnSO ₄ (k)	-978,2	124,6	71,42	87,03	-	97,35	298-1000
303	ZrCl ₄ (k)	-982,0	186,1	133,6	-	-12,18	119,9	298-550
304	ZrO ₂ - α	-1094	50,32	69,62	7,53	-14,06	56,04	298-1478

2 lentelė. Organinių junginių termodinaminių funkcijų vertės

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° (J/molK)	Šiluminė talpa (J/molK)				Temperatūros intervalas K	
				Lygties $C_p^{\circ} = \varphi(T)$ koeficientai					
				a	b (10 ³)	c (10 ⁵)	d (10 ⁸)		
Anglijavandentliai									
1	CH ₄ (d) metanas	-74,85	186,2	17,45	60,46	1,117	-7,20	35,79	298-1500
2	C ₂ H ₂ (d) etinas	226,75	200,8	23,46	85,77	-58,34	15,87	43,93	298-1500
3	C ₂ H ₄ (d) etanas	52,28	219,4	4,196	154,59	-81,09	16,82	43,63	298-1500
4	C ₂ H ₆ (d) etanas	-84,67	229,5	4,494	182,26	-74,86	10,8	52,70	298-1500
5	C ₃ H ₄ (d) propadienas	192,1	234,9	13,07	175,3	-71,17	-	58,99	298-1500
6	C ₃ H ₆ (d) propanas	20,41	226,9	3,305	235,86	-117,6	22,68	63,89	298-1500
7	C ₃ H ₈ (d) propanas	-103,9	269,9	-4,80	307,3	-160,16	32,75	73,51	298-1500
8	C ₄ H ₆ (d) 1,3-butadienas	111,9	278,7	-2,96	340,08	-223,7	56,53	79,54	298-1500
9	C ₄ H ₈ (d) 1-butenas	1,17	307,4	2,54	344,9	-191,28	41,66	89,33	298-1500
10	C ₄ H ₈ (d) <i>cis</i> -2-butenas	-5,70	300,8	-2,72	307,1	-111,3	-	78,91	298-1000
11	C ₄ H ₈ (d) <i>trans</i> -2-butenas	-10,06	296,5	8,38	307,54	-148,26	27,28	87,82	298-1500
12	C ₄ H ₈ (d) 2-metilpropanas	-13,99	293,6	7,08	321,63	-166,07	33,50	89,12	298-1500
13	C ₄ H ₁₀ (d) butanas	-124,7	310,0	0,469	385,38	-198,88	39,97	97,78	298-1500
14	C ₄ H ₁₀ (d) izobutanas	-131,6	294,6	-6,84	409,64	-220,55	45,74	96,82	298-1500
15	C ₅ H ₁₀ (d) ciklopentanas	-77,24	292,9	-54,39	545,8	-307,7	66,59	82,93	298-1500
16	C ₅ H ₁₀ (sk) ciklopentanas	-105,9	204,1	-	-	-	-	126,73	298
17	C ₅ H ₁₂ (d) pentanas	-146,4	348,4	1,44	476,5	-250,4	51,24	122,6	298-1500
18	C ₅ H ₁₂ (d) 2-metilbutanas	-154,5	343,0	-9,29	517,7	-292,9	64,78	120,6	298-1500
19	C ₅ H ₁₂ (sk) 2-metilbutanas	-179,3	260,4	-	-	-	-	164,9	298
20	C ₅ H ₁₂ (d) 2,2-dimetilpropanas	-166,0	306,4	-15,10	548,6	-322,9	73,54	121,63	298-1500
21	C ₆ H ₆ (d) benzenas	82,93	269,2	-33,90	471,87	-298,34	70,84	81,67	298-1500
22	C ₆ H ₆ (sk) benzenas	49,04	173,2	59,50	255,02	-	-	136,1	281-353
23	C ₆ H ₁₂ (d) cikloheksanas	-123,1	298,2	-51,72	598,8	-230,0	-	106,3	298-1500
24	C ₆ H ₁₄ (d) heksanas	-167,2	386,8	3,08	565,8	-300,4	62,06	146,7	298-1500

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	Šiluminė talpa (J/molK)						Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^\circ = \varphi(T)$ koeficientai						
				a	b (10 ³)	c (10 ⁶)	d (10 ⁹)	$C_{p,298}^\circ$		
25	C ₆ H ₁₄ (sk) heksanas	-198,8	296,0	-	-	-	-	-	195,0	298
26	C ₇ H ₈ (d) toluenas	50,0	319,7	-33,88	557,0	-342,4	79,87	-	103,8	298-1500
27	C ₇ H ₈ (sk) toluenas	8,08	219,0	-	-	-	-	-	166	298
28	C ₇ H ₁₆ (d) heptanas	-187,8	425,3	5,02	653,76	-348,7	72,32	-	170,8	298-1500
29	C ₇ H ₁₆ (sk) heptanas	-224,4	328,0	-	-	-	-	-	224,7	298
30	C ₈ H ₁₀ (d) 1,2-dimetilbenzenas	19,0	352,8	-14,81	591,1	-339,6	74,70	-	133,3	298-1500
31	C ₈ H ₁₀ (sk) 1,2-dimetilbenzenas	-24,4	246,0	-	-	-	-	-	188,8	298
32	C ₈ H ₁₀ (d) 1,3-dimetilbenzenas	17,24	357,2	-27,38	620,9	-363,9	81,38	-	127,6	298-1500
33	C ₈ H ₁₀ (sk) 1,3-dimetilbenzenas	-25,42	252,2	-	-	-	-	-	183,2	298
34	C ₈ H ₁₀ (d) 1,4-dimetilbenzenas	17,95	352,4	-25,92	609,7	-350,6	76,88	-	126,9	298-1500
35	C ₈ H ₁₀ (d) 1,4-dimetilbenzenas	-24,34	247,4	-	-	-	-	-	183,8	298
36	C ₈ H ₁₈ (d) oktanas	-208,4	463,7	6,91	741,9	-397,3	82,64	-	194,9	298-1500
37	C ₁₀ H ₈ (k) naftalenas	75,44	167,4	-	-	-	-	-	165,7	298
38	C ₁₃ H ₁₀ (k) difenilas	96,65	206	-	-	-	-	-	195	298
39	C ₁₄ H ₁₀ (k) antracenas	128,0	207,5	-	-	-	-	-	209	298
40	C ₁₄ H ₁₀ (k) fenantrenas	113,0	211,7	-	-	-	-	-	231	298
Deguoniniai junginiai										
41	CH ₂ O(d) metanalis	-115,9	218,8	18,82	58,38	-15,61	-	-	35,34	298-1500
42	C ₂ H ₂ O ₂ (sk) metano rūgštis	-422,8	129,0	-	-	-	-	-	99,0	298
43	C ₂ H ₂ O ₂ (d) metano rūgštis	-376,7	251,6	19,4	112,8	-47,5	-	-	48,7	298-1000
44	CH ₄ O(sk) metanolis	-238,7	126,7	-	-	-	-	-	81,6	298
45	CH ₄ O(d) metanolis	-201,2	239,7	15,28	105,2	-31,04	-	-	43,9	298-1000
46	C ₂ H ₂ O ₄ (k) oksalo rūgštis	-826,8	120,1	-	-	-	-	-	109	298
47	C ₂ H ₄ O(d) etanolis	-166,0	264,2	13,0	153,5	-53,7	-	-	54,64	298-1000

Eil. Nr.	Medžiaga (būsena)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	Šiluminė talpa J/(molK)						Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^\circ = \varphi(T)$ koeficientai		$d(10^5)$		C_p° 298		
				a	b (10 ³)	c (10 ⁶)	d (10 ⁹)			
48	C ₂ H ₆ O(d) eteno oksidas	-51,0	243,7	-9,60	232,1	-140,5	32,90	48,5	298-1000	
49	C ₂ H ₄ O ₂ (sk) etano (acto) rūgštis	-484,9	159,8	-	-	-	-	123,4	298	
50	C ₂ H ₄ O ₂ (d) etano (acto) rūgštis	-434,88	282,5	5,56	243,5	-151,9	36,8	66,5	298-1500	
51	C ₂ H ₆ O(sk) etanolis	-277,6	160,7	-	-	-	-	111,4	298	
52	C ₂ H ₆ O(d) etanolis	-235,3	282,0	19,07	212,7	-108,6	21,9	73,6	298-1500	
53	C ₂ H ₆ O(d) dimetiloeteris	-185,4	266,6	-	-	-	-	65,94	298	
54	C ₂ H ₆ O(sk) 1,2-etandiolis	-454,9	179,5	-	-	-	-	151	298	
55	C ₂ H ₆ O(d) 1,2-etandiolis	-397,9	323,5	-	-	-	-	-	-	
56	C ₃ H ₈ O(sk) acetonas	-247,7	200	-	-	-	-	-	-	
57	C ₃ H ₈ O(d) acetonas	-217,57	294,9	22,47	201,8	-63,5	-	125	298	
58	C ₃ H ₈ O(sk) propanolis	-306,6	192,9	-	-	-	-	74,9	298-1500	
59	C ₃ H ₈ O(d) propanolis	-260,4	317,6	-	-	-	-	148,6	298	
60	C ₃ H ₈ O(sk) izopropanolis	-318,7	180	-	-	-	-	-	-	
61	C ₃ H ₈ O ₃ (sk) 1,2,3-propantriolis	-659,4	207,9	-	-	-	-	153,4	298	
62	C ₄ H ₁₀ O ₄ (k)	-787,8	159	-	-	-	-	223,0	298	
	<i>cis</i> buteno1,3-dirūgštis	-	-	-	-	-	-	137	298	
63	C ₄ H ₈ O ₄ (k)	-811,0	166	-	-	-	-	142	298	
	<i>trans</i> buteno1,3-dirūgštis	-	-	-	-	-	-	-	-	
64	C ₄ H ₈ O ₂ (sk) butano rūgštis	-524,3	255	-	-	-	-	178	298	
65	C ₅ H ₁₀ O (sk) ciklopentanolis	-300,2	206	-	-	-	-	184	298	
66	C ₅ H ₁₂ O (sk) pentanolis	-360,1	254,8	-	-	-	-	209,2	298	
67	C ₆ H ₆ O (k) fenolis	-162,8	142	-	-	-	-	134,7	298	
68	C ₇ H ₆ O ₂ (k) benzenkarboksirūgštis	-385,2	167,6	-	-	-	-	146,8	298	
69	C ₇ H ₈ O (sk) fenilmetanolis	-161,0	216,7	-	-	-	-	217,8	298	
70	C ₈ H ₈ O ₄ (k) ftalio rūgštis	-781,9	207,9	-	-	-	-	188,2	298	
71	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (k) sacharozė	-2221	360	-	-	-	-	425	298	

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	Šiluminė talpa (J/molK)					$C_p^{298}^\circ$	Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^\circ = \varphi(T)$ koeficientai						
				a	b (10 ³)	c (10 ⁶)	d (10 ⁹)	e (10 ¹²)		
Halogenų dariniai										
72	CH ₃ F(d) fluormetanas	-247	222,8	9,75	97,3	-29,10	-	37,40	298-1500	
73	CH ₃ Cl(d) chlormetanas	-82,0	233,5	15,57	92,74	-28,31	-	40,71	298-1500	
74	CH ₃ Br(d) brommetanas	-35,6	245,8	18,53	89,40	-27,28	-	42,4	298-1500	
75	CH ₃ I(isk) jodmetanas	-8,4	162,7	-	-	-	-	127,2	298	
76	CH ₃ I(d) jodmetanas	20,5	253,0	19,67	92,67	-32,28	-	44,1	298-1000	
77	CH ₂ F ₂ (d) difluormetanas	-441,6	246,0	11,39	118,2	-46,0	-	43,0	298-1000	
78	CH ₂ Cl ₂ (sk) dichlormetanas	-117,1	178,6	-	-	-	-	100,0	298	
79	CH ₂ Cl ₂ (d) dichlormetanas	-87,9	270,2	16,10	144,4	-98,60	25,2	51,1	298-1000	
80	CHF ₃ (d) trifluormetanas	-680,3	259,5	18,80	127,9	-55,78	-	51,09	298-1000	
81	CHCl ₃ (sk) trichlormetanas	-131,8	202,9	-	-	-	-	116,3	298	
82	CHCl ₃ (d) trichlormetanas	-101,26	295,6	81,38	16,0	-18,7	-	65,7	298-1000	
83	CF ₄ (d) tetrafluormetanas	-908	262,0	85,67	15,9	-26,3	-	61,2	298-1000	
84	CCl ₄ (sk) tetrachlormetanas	-101,42	214,4	-	-	-	-	131,7	298	
85	CCl ₄ (d) tetrachlormetanas	-106,7	309,7	97,65	9,62	-15,06	-	83,4	298-1000	
86	C ₂ H ₅ F(d) fluorietanas	-297	364,8	8,39	190,2	-67,83	-	58,6	298-600	
87	C ₂ H ₅ Cl(d) chlorietanas	-105,0	274,8	13,07	188,5	-71,94	-	62,3	298-700	
88	C ₆ H ₅ F(sk) fluorbenzenas	-145,4	205,9	-	-	-	-	146,4	298	
89	C ₆ H ₅ F(d) fluorbenzenas	-109,7	323,5	-34,2	532,0	-375,8	98,0	94,4	298-1500	
90	C ₆ H ₅ Cl(sk) chlorbenzenas	10,65	194,1	-	-	-	-	150,1	298	
91	C ₆ H ₅ Cl(d) chlorbenzenas	52,13	313,2	-33,9	358,0	-445,2	139,4	97,1	298-1000	

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_s H_{298}^\circ$ kJ/mol	S_{298}° (J/molK)	Šiluminė talpa (J/molK)				$C_{p,298}^\circ$	Temperatūros intervalas K
				Lygties $C_p^\circ = \varphi(T)$ koeficientai					
				a	$b (10^3)$	$c (10^6)$	$d (10^9)$		
Azoto dariniai									
92	CH ₅ N(d) metilaminas	-28,3	241,6	16,34	130,6	-38,45	-	51,7	298-1500
93	CH ₂ N ₂ (d) diazometanas	192	238,7	54,02	31,5	-13,16	-	48,85	298-1000
94	CH ₆ N ₄ (sk) metilhidrazinas	-	165,9	-	-	-	-	134,9	298
95	CH ₆ N ₂ (d) metilhidrazinas	-	278,7	25,30	179,0	-56,4	-	71,13	298-1500
96	C ₂ H ₇ N(d) dimetilaminas	-18,83	273,1	-3,1	283,1	-152,2	32,0	69,04	298-1500
97	C ₃ H ₉ N(d) trimetilaminas	-46,02	288,8	-11,95	414,2	-245,8	56,8	91,76	298-1500
98	C ₃ H ₅ N(sk) piridinas	99,95	177,9	-	-	-	-	132,7	298
98	C ₃ H ₃ N(d) piridinas	140,16	282,8	-38,60	479,5	-326,6	83,1	78,12	298-1500
100	C ₆ H ₇ N(sk) anilinas	29,7	192	-	-	-	-	191	298
101	C ₆ H ₇ N(d) anilinas	86,86	301	-	-	-	-	-	-
102	CH ₄ ON ₂ (k) karbamidas	-333,51	104,6	-	-	-	-	93,14	298
103	C ₂ H ₅ O ₂ N(k) aminoetano rūgštis (Gly)	-524,9	109,2	-	-	-	-	100,3	298
104	C ₆ H ₅ O ₂ N(sk) nitrobenzenas	11,2	224,3	-	-	-	-	187,3	298

3 lentelė. Organinių junginių degimo šilumos vertės standartinėmis sąlygomis

Galutiniai degimo produktai: CO₂(d), H₂O(sk), N₂(d), SO₂(d).

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	$\Delta_d H_{298}^0$ kJ/mol
Angliavandeniliai		
1	CH ₄ (d) metanas	-890,31
2	C ₂ H ₂ (d) etinas	-1299,63
3	C ₂ H ₄ (d) etenas	-1410,97
4	C ₂ H ₆ (d) etanas	-1559,88
5	C ₃ H ₆ (d) propenas	-2058,53
6	C ₃ H ₈ (d) propanas	-2220,03
7	C ₄ H ₁₀ (d) butanas	-2878,38
8	C ₄ H ₁₀ (d) izobutanas	-2871,69
9	C ₅ H ₁₂ (d) pentanas	-3536,15
10	C ₆ H ₆ (d) benzenas	-3301,59
11	C ₆ H ₆ (sk) benzenas	-3267,70
12	C ₆ H ₁₂ (sk) cikloheksanas	-3919,91
13	C ₇ H ₈ (sk) toluenas	-3910,28
14	C ₈ H ₁₀ (sk) 1,2-dimetilbenzenas	-4552,86
15	C ₁₀ H ₈ (k) naftalenas	-5156,78
16	C ₁₄ H ₁₀ (k) fenantrenas	-7049,87
Deguniniai junginiai		
17	CH ₄ O(sk) metanolis	-726,64
18	CH ₂ O(d) metanalis	-563,58
19	CH ₂ O ₂ (sk) metano (skruzdžių) rūgštis	-256,48
20	C ₂ H ₆ O(sk) etanolis	-1366,91
21	C ₂ H ₄ O(d) etanalis	-1192,44
22	C ₂ H ₆ O ₂ (sk) etilenglikoliss	-1192,86
23	C ₂ H ₄ O ₂ (d) etano (acto) rūgštis	-873,79
24	C ₂ H ₄ O ₄ (k) etanodirūgštis (oksalo r.)	-246,02
25	C ₃ H ₆ O(sk) acetonas	-1789,79
26	C ₃ H ₈ O ₃ (sk) 1,2,3-propantriolis	-1664,40
27	C ₄ H ₈ O ₂ (sk) etilacetatas	-2254,21
28	C ₄ H ₁₀ O(sk) dietilo eteris	-2730,90
29	C ₆ H ₆ O(k) fenolis	-3063,52
30	C ₆ H ₁₂ O ₆ (k) gliukozė	-2815,8
31	C ₇ H ₆ O ₂ (k) benzenkarboksirūgštis	-3227,54
32	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (k) sacharozė	-5648

3 lentelė

Eil. Nr.	Medžiaga (būsena)	$\Delta_d H_{298}^{\circ}$ kJ/mol
Halogenų dariniai		
33	CH ₃ Cl(d) chlormetanas	-689,1
34	CHCl ₃ (sk) trichlormetanas	-373,20
35	CCl ₄ (sk) tetrachlormetanas	-156,10
36	C ₆ H ₅ Cl(sk) chlorbenzenas	-3140,90
Sieros dariniai		
37	COS(d) angliesoksisulfidas	-553,10
38	CS ₂ (sk) anglies disulfidas	-1075,0
Azoto dariniai		
39	C ₅ H ₅ N(sk) piridinas	-2755,20
40	CH ₄ ON ₂ (k) karbamidas	-634,3
41	C ₃ H ₅ O ₃ N ₃ (sk) nitroglicerinas	-1541,4
42	C ₆ H ₅ O ₂ N(sk) nitrobenzenas	-3091,2
43	C ₆ H ₃ O ₆ N ₃ (k) trinitrobenzenas	-2778,2
44	C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (k) pikro rūgštis (2, 4, 6-trinitrofenolis)	-2560,2

4 lentelė. Jonų vandeniniuose tirpaluose termodinaminių funkcijų vertės

Eil. Nr.	Jonas	$\Delta_s H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° J/(molK)	C_p° J/(molK)
1	Ag ⁺	105,9	73,93	21,8
2	Al ³⁺	-524,7	-313,4	-
3	AsO ₄ ³⁻	-870,3	-144,8	-
4	Ba ²⁺	-538,36	13	-
5	Br ⁻	-120,92	80,71	-141,8
6	BrO ₃ ⁻	-40,2	45,6	-
7	CH ₃ COO ⁻	-488,87	-	-
8	CN ⁻	151,0	92,0	-
9	CO ₃ ²⁻	-676,26	-53,1	-
10	C ₂ O ₄ ²⁻	-824,2	51,0	-
11	Ca ²⁺	-542,96	-55,2	-
12	Cd ²⁺	-72,38	-61,1	-
13	Cl ⁻	-167,46	55,10	-136,4
14	ClO ⁻	-107,65	47,53	-
15	ClO ₃ ⁻	-98,32	163,2	-
16	ClO ₄ ⁻	-131,42	180,7	-
17	Co ²⁺	-67,4	-111,7	-
18	CrO ₄ ²⁻	-863,2	38,5	-
19	Cs ⁺	-247,7	133,1	-10,5
20	Cu ⁺	71,5	39,3	-
21	Cu ²⁺	64,39	-98,7	-
22	F ⁻	-329,11	-9,6	-106,7
23	Fe ²⁺	-87,9	-113,4	-
24	Fe ³⁺	-47,7	-293,3	-
25	H ⁺	0	0	0
26	HCOO ⁻	-410,0	91,6	-
27	HCO ₃ ⁻	-691,11	95,0	-
28	Hg ²⁺	174,01	-22,6	-
29	Hg ₂ ²⁺	168,2	74,1	-
30	HPO ₄ ²⁻	-1298,7	-36,0	-
31	H ₂ PO ₄ ⁻	-1302,5	89,1	-
32	HS ⁻	-17,66	61,1	-
33	HSO ₃ ⁻	-627,98	132,38	-
34	HSO ₄ ⁻	-885,75	126,86	-84
35	I ⁻	-55,94	109,37	-142,3
36	IO ₃ ⁻	-230,1	115,9	-
37	K ⁺	-251,21	102,5	21,8
38	Li ⁺	-278,46	14,2	68,6
39	Mg ²⁺	-461,96	-118,0	-
40	Mn ²⁺	-218,8	-79,9	-
41	MnO ₄ ⁻	-518,4	190,0	-
42	NH ₄ ⁺	-132,8	112,84	79,9

4 lentelė

Eil. Nr.	Jonas	$\Delta_s H_{298}^0$ kJ/mol	S_{298}^0 J/(molK)	$C_{p,298}^0$ J/(molK)
43	NO_2^-	-106,3	125,1	-
44	NO_3^-	-206,57	146,4	-86,6
45	Na^+	-239,66	60,2	46,4
46	Ni^{2+}	-64,0	-123,0	-
47	OH^-	-229,94	-10,54	-148,5
48	PO_4^{3-}	-1284,1	-218	-
49	Pb^{2+}	1,63	21,3	-
50	Rb^+	-246,4	124,3	-
51	S^{2-}	41,8	-26,8	-
52	SO_4^{2-}	-907,51	17,2	-293
53	Sr^{2+}	-545,51	-26,4	-
54	Zn^{2+}	-152,42	-106,48	46

5 lentelė. Vieninių medžiagų ir neorganinių junginių vidutinės šiluminės talpos vertės intervale nuo 298 K iki nurodytos temperatūros vertės

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	Vidutinė šiluminė talpa J/(molK), kai temperatūra K								
		500	600	700	800	900	1000	1200	1500	2000
I. Vieninės medžiagos										
1	Ag(k)	25,94	26,23	26,48	26,78	27,07	27,32	27,87	–	–
2	Al(k)	25,65	26,23	26,86	27,49	28,07	–	–	–	–
3	As(k)	25,61	26,07	26,53	26,99	27,45	27,91	–	–	–
4	Au(k)	25,77	26,02	26,28	26,53	26,82	27,07	27,57	–	–
5	B(k)	13,81	14,73	15,65	16,57	17,49	18,41	20,25	–	–
6	Ba- α	27,78	28,46	–	–	–	–	–	–	–
7	Be(k)	20,25	21,05	21,59	22,43	23,01	23,60	–	–	–
8	Bi(k)	27,78	–	–	–	–	–	–	–	–
9	Br ₂ (d)	38,37	38,74	39,08	39,37	39,66	40,00	40,50	41,34	–
10	C(deimantas)	10,25	11,63	12,76	13,81	14,77	16,07	17,32	–	–
11	C(grafitas)	13,01	14,23	15,10	15,82	16,44	16,99	17,91	19,04	20,59
12	Ca- α	27,78	28,45	29,16	–	–	–	–	–	–
13	Cd- α	27,07	–	–	–	–	–	–	–	–
14	Cl(d)	22,22	22,30	22,34	22,38	22,38	22,38	22,34	22,30	22,22
15	Cl ₂ (d)	35,44	35,77	36,02	36,23	36,40	36,53	36,78	37,07	–
16	Co- α	26,48	27,32	–	–	–	–	–	–	–
17	Cr	25,90	26,82	27,61	28,33	29,00	29,62	30,84	32,47	–
18	Cu	25,15	25,46	25,77	26,09	26,40	26,72	27,34	–	–
19	F ₂ (d)	33,18	33,68	34,02	34,31	34,52	34,73	35,15	35,61	36,28
20	Fe- α	27,20	28,28	29,71	30,88	32,55	35,15	–	–	–
21	Ge(k)	30,50	31,34	32,22	33,05	33,89	34,73	36,40	–	–
22	H ₂ (d)	27,54	27,84	28,09	28,33	28,55	28,77	29,17	29,74	30,66
23	I ₂ (d)	37,15	37,28	37,36	37,45	37,49	37,53	37,66	37,79	37,95
24	Mg(k)	26,26	26,84	27,40	27,96	28,51	–	–	–	–
25	Mn- α	28,45	29,33	30,17	30,96	31,76	32,51	–	–	–
26	Mo(k)	25,10	25,37	25,64	25,92	26,19	26,46	27,00	27,82	–
27	N ₂ (d)	29,58	29,79	30,00	30,21	30,42	30,63	31,05	31,71	32,76
28	Ni- α	28,74	30,22	–	–	–	–	–	–	–
29	O ₂ (d)	30,29	30,88	31,34	31,76	32,09	32,43	32,97	33,68	34,73
30	O ₃ (d)	44,13	45,54	46,66	47,60	48,43	49,16	–	–	–
31	P(raud.)	26,34	27,16	27,97	28,79	–	–	–	–	–
32	P ₂ (d)	33,85	34,31	34,69	34,94	35,19	35,40	35,69	36,07	36,59
33	Pb(k)	27,41	27,87	–	–	–	–	–	–	–
34	Pt(k)	26,26	26,54	26,82	27,10	27,38	27,66	28,22	29,06	–
35	S ₂ (d)	34,18	34,64	34,98	35,23	35,48	35,65	35,94	36,32	36,78
36	Sb(k)	26,00	26,37	26,73	27,10	27,46	–	–	–	–
37	Si(k)	22,22	22,84	23,30	23,68	24,02	24,27	–	–	–
38	Sn(balt.)	29,00	–	–	–	–	–	–	–	–
39	Sr(k)	25,73	–	–	–	–	–	–	–	–
40	Te(k)	26,32	26,63	–	–	–	–	–	–	–
41	Th(k)	29,25	30,20	31,15	32,10	33,05	34,00	35,90	38,74	–
42	Ti(k)	26,11	26,61	27,11	27,61	28,12	28,62	–	–	–
43	Tl- α	27,78	–	–	–	–	–	–	–	–
44	U(k)	29,58	30,92	32,34	33,85	35,40	–	–	–	–
45	W(k)	25,28	25,44	25,62	25,78	25,95	26,07	26,40	26,87	27,66
46	Zn(k)	26,39	26,89	–	–	–	–	–	–	–
47	Zr- α	27,91	28,53	29,08	29,54	29,83	30,33	–	–	–

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	Vidutinė šiluminė talpa J/(molK), kai temperatūra K									
		500	600	700	800	900	1000	1200	1500	2000	
II. Neorganiniai junginiai											
48	AgBr(k)	58,95	62,17	–	–	–	–	–	–	–	–
49	AgCl(k)	56,40	57,86	58,95	–	–	–	–	–	–	–
50	Ag ₂ O(k)	67,14	–	–	–	–	–	–	–	–	–
51	Ag ₂ SO ₄ (k)	143,3	149,2	–	–	–	–	–	–	–	–
52	AlF _{3-α}	84,10	87,47	90,53	–	–	–	–	–	–	–
53	Al ₂ O ₃	96,68	101,2	104,6	107,2	109,5	111,4	115,0	118,5	–	–
54	Al ₂ (SO ₄) ₃ (k)	315,8	331,5	343,7	353,4	361,8	369,1	–	–	–	–
55	AsCl ₃ (d)	78,50	79,22	79,75	80,15	80,46	80,75	81,18	81,66	82,44	–
56	As ₂ O ₃ (k)	116,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
57	BCl ₃ (d)	68,47	70,21	71,62	72,82	73,90	74,88	–	–	–	–
58	BF ₃ (d)	57,28	59,68	61,80	63,72	65,52	67,28	–	–	–	–
59	B ₂ O ₃ (k)	75,26	81,20	86,95	–	–	–	–	–	–	–
60	BaCO ₃ (k)	98,41	102,2	105,6	108,7	111,8	114,6	–	–	–	–
61	BaCl ₂ (k)	76,69	77,40	78,12	78,78	79,50	80,21	81,59	–	–	–
62	Ba(NO ₃) ₂ (k)	174,0	183,4	192,1	200,7	–	–	–	–	–	–
63	BaO(k)	49,50	50,63	51,51	52,22	52,80	53,35	54,27	–	–	–
64	Ba(OH) ₂ (k)	107,3	111,8	–	–	–	–	–	–	–	–
65	BaSO ₄ (k)	117,8	121,8	124,6	126,7	128,4	129,6	131,6	–	–	–
66	BeO(k)	33,18	35,52	37,40	39,04	40,50	41,84	–	–	–	–
67	Bi ₂ O ₃ (k)	116,9	118,6	120,2	121,9	–	–	–	–	–	–
68	CO(d)	29,74	30,00	30,23	30,47	30,69	30,92	31,35	31,99	33,05	–
69	CO ₂ (d)	42,05	43,47	44,60	45,56	46,44	47,15	48,53	50,38	53,14	–
70	COCl ₂ (d)	65,98	67,57	68,87	70,04	71,04	72,01	–	–	–	–
71	COS(d)	46,02	47,40	48,41	49,33	50,17	50,88	52,22	53,93	–	–
72	CS ₂ (d)	49,75	50,92	51,84	52,63	53,35	53,93	55,02	56,44	–	–
73	CaC ₂ (k)	67,57	69,16	70,42	–	–	–	–	–	–	–
74	CaCO ₃	95,98	100,0	103,1	105,4	108,1	110,2	113,8	–	–	–
75	CaCl ₂ (k)	75,31	76,23	77,07	77,82	78,58	79,29	–	–	–	–
76	CaF ₂ (k)	73,30	74,60	75,98	77,40	78,83	80,25	–	–	–	–
77	Ca(NO ₃) ₂ (k)	172,7	182,3	191,4	200,2	–	–	–	–	–	–
78	CaO(k)	46,78	47,78	48,53	49,20	49,75	50,21	51,09	52,13	–	–
79	Ca(OH) ₂ (k)	97,24	99,96	–	–	–	–	–	–	–	–
80	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (k)	262,5	264,8	274,9	284,5	293,7	302,8	320,6	–	–	–
81	CaS(k)	49,04	49,83	50,63	51,42	52,22	53,01	–	–	–	–
82	CaSO ₄	109,6	114,6	119,5	124,4	129,4	134,3	144,2	–	–	–
83	CdCl ₂ (k)	77,28	79,29	81,30	83,30	–	–	–	–	–	–
84	CdO(k)	43,85	44,27	44,73	45,19	45,61	46,02	46,90	–	–	–
85	CdS(k)	55,48	55,69	55,86	56,07	56,23	56,40	56,78	–	–	–
86	CdSO ₄ (k)	108,2	112,1	115,9	119,8	123,7	127,6	135,3	–	–	–
87	Cl ₂ O(d)	49,29	50,33	51,13	51,76	52,30	52,76	53,51	54,43	55,73	–
88	ClO ₂ (d)	46,11	47,32	48,33	49,16	49,92	50,58	51,76	53,35	–	–
89	CoCl ₂ (k)	84,64	87,70	90,75	93,81	96,86	99,87	–	–	–	–
90	CoSO ₄ (k)	142,5	144,5	146,6	–	–	–	–	–	–	–
91	CsCl(k)	53,64	54,07	54,56	55,04	55,52	–	–	–	–	–
92	CsI(k)	53,01	53,56	54,14	54,68	–	–	–	–	–	–
93	CuCl(k)	60,12	62,17	–	–	–	–	–	–	–	–
94	CuCl ₂ (k)	84,55	87,06	89,57	–	–	–	–	–	–	–
95	CuO(k)	46,82	47,82	48,83	49,83	50,84	51,84	53,85	–	–	–
96	CuS(k)	48,74	49,33	49,87	50,42	50,96	51,55	52,63	–	–	–
97	CuSO ₄ (k)	107,2	110,8	114,4	118,0	121,6	–	–	–	–	–
98	Cu ₂ O(k)	71,88	72,97	74,30	75,48	76,65	77,82	80,25	–	–	–

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	Vidutinė šiluminė talpa J/(molK), kai temperatūra K								
		500	600	700	800	900	1000	1200	1500	2000
99	FeCO ₃ (k)	93,35	99,12	104,7	110,3	–	–	–	–	–
100	FeO(k)	53,18	53,85	54,43	54,94	55,40	55,81	56,57	57,70	–
101	Fe ₂ O ₃ (k)	118,0	123,01	127,7	132,0	136,2	140,3	–	–	–
102	FeS ₂ (k)	68,24	70,17	71,30	72,55	73,39	74,14	–	–	–
103	GeO ₂ (k)	58,57	60,38	61,88	63,35	64,85	66,33	69,33	–	–
104	HBr(d)	29,20	29,37	29,58	29,83	30,08	30,33	30,83	31,46	–
105	HCN(d)	39,87	41,09	42,17	43,10	43,93	44,73	46,19	48,20	51,38
106	HCl(d)	29,12	29,20	29,33	29,50	29,71	29,87	30,29	30,92	32,00
107	HF(d)	28,87	29,00	29,16	29,29	29,46	29,62	29,87	30,33	31,05
108	HI(d)	29,33	29,50	29,71	29,96	30,21	30,46	–	–	–
109	H ₂ O(d)	34,48	34,98	35,52	36,02	36,57	37,07	38,12	39,66	42,34
110	H ₂ S(d)	35,52	36,32	37,07	37,82	38,62	39,41	40,92	43,22	–
111	Hg ₂ Cl ₂ (k)	105,5	107,13	108,8	110,4	–	–	–	–	–
112	HgS	51,71	52,47	53,14	53,97	–	–	–	–	–
113	KAl(SO ₄) ₂ (k)	228,1	238,74	247,5	255,1	261,9	268,2	–	–	–
114	KBr(k)	53,93	–	–	–	–	–	–	–	–
115	KCl(k)	52,23	52,69	53,77	54,69	55,66	56,62	–	–	–
116	KI(k)	53,89	54,31	54,73	55,15	55,65	–	–	–	–
117	K ₂ Cr ₂ O ₇ (k)	247,7	253,55	–	–	–	–	–	–	–
118	LiCl(k)	51,71	51,88	53,14	53,85	–	–	–	–	–
119	LiOH(k)	57,66	60,42	62,89	–	–	–	–	–	–
120	MgCO ₃ (k)	89,41	94,22	98,49	–	–	–	–	–	–
121	MgCl ₂ (k)	75,81	76,99	77,91	78,83	79,50	–	–	–	–
122	MgO(k)	41,34	42,43	43,26	43,60	44,64	45,27	–	–	–
123	Mg(OH) ₂ (k)	80,17	84,31	–	–	–	–	–	–	–
124	MnCO ₃ (k)	94,47	98,62	102,1	–	–	–	–	–	–
125	MnCl ₂ (k)	76,99	78,24	79,37	80,37	81,31	–	–	–	–
126	MnO(k)	47,28	48,07	48,79	49,41	50,00	50,54	51,55	52,97	55,19
127	MnO ₂ (k)	62,63	64,98	66,78	–	–	–	–	–	–
128	Mn ₂ O ₃ (k)	108,5	111,75	114,6	117,1	119,6	121,8	–	–	–
129	Mn ₃ O ₄ (k)	156,9	160,16	163,1	165,9	168,6	171,3	176,31	–	–
130	MnS(k)	50,71	51,04	51,46	51,84	52,01	52,59	53,26	54,43	–
131	NH ₃ (d)	38,91	40,17	41,71	43,22	44,43	45,35	48,37	52,55	–
132	NO(d)	30,54	30,79	31,04	31,30	31,51	31,71	32,13	32,76	33,72
133	NO ₂ (d)	41,92	43,05	43,93	44,89	45,60	46,32	47,53	49,20	51,76
134	N ₂ O(d)	43,41	44,78	45,9	46,84	47,67	48,41	47,53	51,53	54,16
135	N ₂ O ₄ (d)	89,75	93,40	96,58	99,45	102,1	104,7	–	–	–
136	NOCl(d)	43,3	44,46	45,40	46,20	46,91	47,55	48,71	50,26	52,57
137	NaAlO ₂ (k)	83,11	85,98	88,28	90,22	91,93	93,48	96,24	99,89	–
138	NaBr(k)	53,18	–	–	–	–	–	–	–	–
139	Na ₂ CO ₃ –α	124,7	131,5	138,9	–	–	–	–	–	–
140	NaCl(k)	52,45	53,27	54,08	54,90	55,71	56,53	–	–	–
141	NaF(k)	49,06	50,03	50,95	51,84	52,72	53,58	55,28	–	–
142	NaI(k)	55,0	55,34	55,68	56,02	56,30	–	–	–	–
143	NaNO ₃ (k)	115,9	–	–	–	–	–	–	–	–
144	Na ₂ O ₂ (k)	95,91	99,17	102,4	105,7	–	–	–	–	–

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	Vidutinė šiluminė talpa J/(molK), kai temperatūra K								
		500	600	700	800	900	1000	1200	1500	2000
145	NaOH(k)	66,19	–	–	–	–	–	–	–	–
146	Na ₂ S(k)	110,3	113,69	117,1	120,6	124	127,4	–	–	–
147	Na ₂ SO ₄ (k)	153,2	–	–	–	–	–	–	–	–
148	Na ₂ SiO ₃ (k)	128,2	133,21	137,4	141,0	144,3	147,3	152,8	–	–
149	Na ₂ Si ₂ O ₃ (k)	183,8	192,41	199,5	205,7	211,7	216,5	–	–	–
150	NiO-α	52,76	–	–	–	–	–	–	–	–
151	NiS(k)	60,07	62,75	–	–	–	–	–	–	–
152	NiSO ₄ (k)	142,5	144,56	146,65	148,7	150,8	152,9	157,0	–	–
153	PCl ₃ (d)	76,0	77,04	77,84	78,47	79,00	79,45	–	–	–
154	PCl ₅ (d)	119,7	121,64	77,84	124,3	125,1	125,9	127,1	128,5	–
155	P ₄ O ₁₀ (k)	250,4	272,98	–	–	–	–	–	–	–
156	PbBr ₂ (k)	81,45	81,91	–	–	–	–	–	–	–
157	PbCO ₃ (k)	99,60	105,58	111,6	117,6	–	–	–	–	–
158	PbCl ₂ (k)	80,14	81,81	83,48	–	–	–	–	–	–
159	PbI ₂ (k)	83,16	84,14	–	–	–	–	–	–	–
160	PbO	48,56	49,86	51,24	52,57	53,91	55,25	–	–	–
161	PbO ₂ (k)	66,16	67,79	69,43	71,06	72,68	74,31	–	–	–
162	PbS(k)	35,95	36,19	36,34	36,46	36,56	–	–	–	–
163	PbSO ₄ (k)	109,4	113,92	119,0	124,4	130,1	135,9	–	–	–
164	SO ₂ (d)	43,78	45,03	46,11	47,07	47,96	48,8	50,37	52,57	–
165	SO ₂ Cl ₂ (d)	85,45	–	–	–	–	–	–	–	–
166	SO ₃ (d)	59,28	62,08	64,48	66,55	68,54	70,37	73,78	–	–
167	Sb ₂ O ₃ (k)	108,5	112,10	115,6	119,2	122,8	–	–	–	–
168	Sb ₂ S ₃	123,3	126,08	128,8	131,6	–	–	–	–	–
169	SiF ₄ (d)	83,56	86,41	88,65	90,49	92,07	93,46	–	–	–
170	SiO ₂ -α	53,05	56,02	58,64	61,03	–	–	–	–	–
171	SnCl ₂ (k)	83,24	–	–	–	–	–	–	–	–
172	SnO(k)	45,80	46,56	47,26	48,00	48,73	49,46	50,92	–	–
173	SnO ₂ (k)	63,40	66,33	68,55	70,35	71,85	73,17	75,37	78,09	–
174	SnS(k)	50,70	51,86	53,12	54,46	–	–	–	–	–
175	SrSO ₄ (k)	113,4	116,06	119,0	121,8	124,6	127,4	132,9	141,3	–
176	TeO ₂ (k)	69,43	70,86	72,29	73,74	75,17	76,62	–	–	–
177	ThO ₂ (k)	66,59	67,94	69,07	70,07	71,00	71,85	73,42	75,60	–
178	TiCl ₄ (d)	100,3	101,43	102,3	102,8	103,4	103,8	104,5	105,2	105,9
179	TiO ₂ (rutilas)	63,52	65,36	66,74	67,92	68,71	69,46	70,68	72,10	–
180	TiCl(k)	53,55	53,97	54,39	–	–	–	–	–	–
181	TiCl(d)	36,70	36,81	36,90	36,96	37,00	37,05	37,10	37,17	37,23
182	UF ₆ (d)	139,4	141,96	143,9	145,5	146,8	147,9	–	–	–
183	UO ₂ (k)	71,91	74,11	75,77	77,10	78,22	79,17	80,78	82,71	–
184	ZnCO ₃ (k)	94,01	–	–	–	–	–	–	–	–
185	ZnO(k)	44,90	46,18	47,16	47,97	48,65	49,24	50,26	51,54	–
186	ZnS(k)	49,13	50,00	50,75	51,35	51,87	52,34	53,18	–	–
187	ZnSO ₄ (k)	106,1	110,48	114,8	119,2	123,5	127,9	–	–	–
188	ZrO ₂ (k)	63,18	65,14	66,64	67,86	68,89	69,79	71,33	–	–

6 lentelė. Organinių junginių vidutinės šiluminės talpos vertės intervale nuo 298 K iki nurodytos temperatūros vertės

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	Vidutinė šiluminė talpa J/(molK), kai temperatūra K								
		500	600	700	800	900	1000	1200	1500	2000
Angliavandeniliai										
1	CH ₄ (d) metanas	41,27	44,10	46,87	49,56	52,16	54,66	59,31	65,27	–
2	C ₂ H ₂ (d) etinas	49,29	51,42	53,30	54,98	56,44	57,82	60,12	63,10	–
3	C ₂ H ₄ (d) etenas	53,85	58,36	62,48	66,28	69,77	72,98	78,63	85,54	–
4	C ₂ H ₆ (d) etanas	65,79	71,78	77,36	82,27	87,46	92,00	100,00	110,20	–
5	C ₃ H ₄ (d) propadienas	71,46	76,91	81,86	86,37	90,39	93,94	–	–	–
6	C ₃ H ₆ (d) propenas	79,86	86,92	93,41	99,41	104,9	110,00	119,00	130,00	–
7	C ₃ H ₈ (d) propanas	94,04	103,00	111,20	118,20	125,8	132,20	143,60	157,20	–
8	C ₄ H ₆ (d) 1,3-butadienas	100,20	107,70	116,20	122,90	129,0	134,30	143,50	154,50	–
9	C ₄ H ₈ (d) 1-butenas	111,90	121,60	130,50	138,60	146,0	152,70	164,50	178,80	–
10	C ₄ H ₈ (d) <i>cis</i> -2-butenas	101,70	111,90	121,30	130,00	137,9	145,10	–	–	–
11	C ₄ H ₈ (d) <i>trans</i> -2-butenas	108,90	118,20	126,90	134,90	142,3	149,10	161,10	175,90	–
12	C ₄ H ₈ (d) 2-metilpropenas	110,70	120,20	128,80	136,80	144,2	150,90	162,80	177,20	–
13	C ₄ H ₁₀ (d) butanas	124,60	136,00	146,30	155,90	164,7	172,80	187,00	204,20	–
14	C ₄ H ₁₀ (d) izobutanas	123,90	135,60	146,30	156,10	165,0	173,20	187,50	204,70	–
15	C ₅ H ₁₀ (d) ciklopentanas	117,90	133,10	146,80	159,40	170,8	181,10	199,10	220,60	–
16	C ₅ H ₁₂ (d) pentanas	154,40	168,20	180,90	192,60	203,2	213,00	230,20	251,10	–
17	C ₅ H ₁₂ (d) 2-metilbutanas	154,10	168,50	181,50	193,50	204,3	214,20	231,40	252,30	–
18	C ₅ H ₁₂ (d) 2,2-dimetilpropanas	156,30	171,20	184,50	196,70	207,7	217,60	234,90	255,50	–
19	C ₆ H ₆ (d) benzenas	110,70	122,70	133,50	143,20	151,8	159,50	172,50	187,80	–
20	C ₆ H ₁₂ (d) cikloheksanas	149,90	169,10	186,70	202,90	217,5	230,60	–	–	–
21	C ₆ H ₁₄ (d) heksanas	184,30	200,60	215,50	229,30	241,8	253,30	273,50	298,00	–
22	C ₆ H ₅ CH ₃ (d) toluenas	138,20	152,80	165,80	177,50	188,1	197,60	213,80	233,00	–
23	C ₇ H ₁₆ (d) heptanas	214,20	233,00	250,20	266,00	280,4	293,70	316,90	345,00	–
24	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (d) <i>o</i> -ksilenas	171,00	187,20	201,80	215,20	227,3	238,20	257,20	279,80	–
25	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (d) <i>m</i> -ksilenas	166,80	183,60	198,70	212,50	225,0	236,20	255,70	278,80	–
26	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (d) <i>p</i> -ksilenas	165,60	182,30	197,40	211,20	223,6	234,90	254,40	277,50	–
27	C ₈ H ₁₈ (d) oktanas	243,80	265,10	284,40	302,20	318,4	333,10	358,80	389,30	–

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	Vidutinė šiluminė talpa J/(molK), kai temperatūra K									
		500	600	700	800	900	1000	1200	1500	2000	
Deguoniniai junginiai											
28	CH ₂ O(d) metanalis	39,58	41,77	43,86	45,84	47,72	49,50	52,74	56,81	–	
29	CH ₂ O ₂ (d) metano rūgštis	56,70	60,13	63,23	66,02	68,50	70,66	–	–	–	
30	CH ₄ O(d) metanolis	52,51	56,03	59,64	63,04	66,23	69,22	–	–	–	
31	C ₂ H ₄ O(d) etanolis	65,52	70,69	75,50	79,96	84,06	87,79	–	–	–	
32	C ₂ H ₄ O(d) eteno oksidas	62,38	68,54	74,12	79,10	83,64	87,70	–	–	–	
33	C ₂ H ₄ O ₂ (sk) etano (acto) rūgštis	80,51	86,52	92,54	97,63	102,20	106,40	113,50	122,10	–	
34	C ₂ H ₆ O(d) etanolis	87,76	94,06	99,88	105,20	110,10	114,60	122,60	132,50	–	
35	C ₃ H ₆ O(d) acetonas	92,66	99,80	106,50	112,80	118,60	124,10	133,70	144,90	–	
Halogenų dariniai											
36	CH ₃ F(d) fluormetanas	43,84	47,35	50,66	53,79	56,71	59,45	64,33	70,20	–	
37	CH ₃ Cl(d) chlormetanas	48,47	51,29	54,42	57,35	60,11	62,77	67,23	72,65	–	
38	CH ₃ Br(d) brommetanas	49,75	52,96	55,98	58,81	61,47	63,94	68,34	73,57	–	
39	CH ₃ I(d) jodmetanas	51,40	54,43	57,44	60,20	62,62	64,89	–	–	–	
40	CH ₂ F ₂ (d) difluormetanas	50,07	54,84	58,29	61,45	64,30	66,83	–	–	–	
41	CH ₂ Cl ₂ (d) dichlormetanas	59,39	62,85	64,86	68,63	71,02	73,14	–	–	–	
42	CHF ₃ (d) trifluormetanas	60,76	64,56	67,98	71,04	73,71	76,02	–	–	–	
43	CHCl ₃ (d) trichlormetanas	75,21	78,11	80,40	82,31	83,98	85,48	–	–	–	
44	CF ₄ (d) tetrafluormetanas	74,36	78,11	81,00	83,35	85,38	87,15	–	–	–	
45	CCl ₄ (d) tetra- chlormetanas	91,38	93,55	95,24	96,60	97,79	98,83	–	–	–	
46	C ₂ H ₅ F(d) fluoretanas	73,54	79,60	–	–	–	–	–	–	–	
47	C ₂ H ₅ Cl(d) chloretanas	76,48	82,66	88,25	–	–	–	–	–	–	
48	C ₆ H ₅ F(d) fluorbenzenas	123,50	135,90	146,80	156,30	164,70	172,00	184,10	198,1	–	
49	C ₆ H ₅ Cl(d) chlorbenzenas	125,80	137,60	147,90	156,80	164,70	171,70	–	–	–	
50	C ₇ H ₅ F ₃ (d) fenil- trifluormetanas	167,40	182,90	196,50	208,30	218,60	227,60	242,30	259,2	–	

6 lentelė

Eil. Nr.	Medžiaga (būseną)	Vidutinė šiluminė talpa J/(molK), kai temperatūra K								
		500	600	700	800	900	1000	1200	1500	2000
Azoto dariniai										
51	CH ₂ N ₂ (d) diazometanas	57,76	60,80	63,44	65,78	67,68	70,04	–	–	–
52	CH ₃ N(d) metilaminas	62,60	66,94	71,42	75,64	79,65	83,35	90,01	98,08	–
53	CH ₆ N ₂ (d) metilhidrazinas	87,55	93,87	99,82	105,40	110,60	115,40	123,90	133,80	–
54	C ₂ H ₇ N(d) dimetilaminas	87,27	94,49	102,90	109,60	115,90	121,60	131,60	143,70	–
55	C ₃ H ₉ N(d) trimetilaminas	117,20	128,30	138,50	147,60	155,80	163,30	176,20	191,90	–
56	C ₅ H ₅ N(d) piridinas	105,20	116,80	127,00	136,00	143,90	151,00	162,80	176,60	–

7 lentelė. Vieninių medžiagų ir neorganinių junginių entalpijos ($H_T^o - H_{298}^o$) aukštos temperatūros dedamųjų vertės

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta(H_T^o - H_{298}^o)$$

Eil. Nr.	Medžiaga	$(H_T^o - H_{298}^o)$ kJ/mol, kai temperatūra T K								
		400	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
I. Vieninės medžiagos										
1	Al(k)	2,552	–	7,950	13,876 ₁	30,949	37,300	43,647	49,999	56,346
2	B(k)	1,347	–	5,038	9,489	14,330	19,447	24,811	30,422	36,271
3	Br ₂ (d)	3,711	7,401	11,117	18,598	26,125	33,677	41,254	48,254	56,476
4	C(grafitas)	1,025	–	3,958	7,686	11,837	16,259	20,899	25,715	30,644
5	Ca- α	2,757 _{pv}	–	8,594	16,104	23,451 ₁	39,597	45,70	51,982 _v	–
6	Cl ₂ (d)	3,535	7,104	10,740	18,121	25,585	33,104	40,660	48,250	55,565
7	Cr(k)	2,473	–	7,828	13,682	19,882	26,619	34,066	42,175	50,995
8	Cu(k)	2,544	–	7,770	13,217	18,845	24,627 ₁	43,882	50,158	56,434
9	F ₂ (d)	3,280	6,657	10,138	17,322	24,690	32,175	39,748	47,388	55,087
10	Fe- α	2,665	–	8,606	15,552	24,351	35,041	42,012	49,317	59,241 ₁
11	H ₂ (d)	2,958	5,883	8,811	14,703	20,686	26,794	33,062	39,522	46,815
12	I ₂ (d)	3,778	7,510	11,263	18,795	26,363	33,962	41,581	49,225	56,894
13	Mg(k)	2,615	–	8,100	14,033 ₁	29,430	36,246 _v	170,540	174,699	178,858
14	Mn- α	2,778	–	8,303	15,498 _{pv}	24,962	32,581 _{pv}	42,665 _{pv,1}	62,775	74,940
15	N ₂ (d)	2,971	5,912	8,891	15,076	21,460	28,108	34,936	41,908	48,982
16	Ni- α	2,787	–	9,017	15,418	21,820	28,602	35,727	42,956 ₁	62,182
17	O ₂ (d)	3,029	6,088	9,247	15,841	22,707	29,765	36,966	44,279	51,689
18	S ₂	4,640	8,565	12,150	73,341	77,019	–	–	–	–
19	Sn(k)	2,845 ₁	–	15,732	21,464	27,196	38,928	38,928	44,392	50,124
20	Zn(k)	2,636	–	8,117 ₁	21,548	27,824 _v	–	–	–	–
II. Neorganiniai junginiai										
21	Al ₂ O ₃ (k)	8,983	–	30,096	53,463	78,006	103,24	129,11	155,87	182,52
22	Be ₂ O ₃ (k)	6,861	–	24,518 ₁	70,333	95,855	121,378	146,90	172,423	197,945
22	CO(d)	2,975	5,929	8,941	15,175	21,686	28,426	35,338	42,384	49,522
24	CO ₂ (d)	4,002	8,314	12,916	22,818	33,405	44,484	55,907	67,580	79,442
25	COCl ₂ (d)	6,234	12,845	19,790	34,434	49,706	–	–	–	–
26	CS ₂ (d)	4,845	9,937	15,267	26,426	38,016	49,869	61,898	74,040	86,266
27	CaCO ₃ (k)	9,288	–	30,125	52,969	77,111	102,717	–	–	–
28	CaO(k)	4,602	–	14,226	24,351	34,602	45,187	56,191	67,362	78,576
29	Cr ₂ O ₃ (k)	11,464	–	35,062	59,538	84,684	110,583	136,691	162,841	189,033
30	CuO(k)	4,644	–	14,477	25,104	36,317	48,534	–	–	–
31	CuSO ₄ (k)	17,506	–	33,263	59,204	–	–	–	–	–
32	FeO(k)	5,188	–	15,866	27,091	38,756	50,802	63,195	75,873 ₁	113,361
33	Fe ₂ O ₃ (k)	11,506	–	37,698	67,488	100,50 _{pv}	129,160	157,528	186,355	217,066
34	Fe ₃ O ₄ (k)	16,694	–	54,673	101,504 _{pv}	147,904	188,071	228,237	268,404	303,570
35	HBr(d)	2,971	5,904	8,870	14,958	21,297	27,874	34,652	41,593	48,664
36	HCl(d)	2,971	5,891	8,837	14,837	21,046	27,485	34,121	40,932	47,886
37	HF(d)	2,967	5,882	8,807	14,667	20,644	26,757	33,037	39,484	46,087

Eil. Nr.	Medžiaga	$(H_T^o - H_{298}^o)$ kJ/mol, kai temperatūra T K								
		400	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
38	HI(d)	2,975	5,929	8,929	15,146	21,640	28,380	35,309	42,388	49,590
39	H ₂ O(d)	3,452	6,912	10,498	17,991	25,978	34,476	43,447	52,884	62,609
40	H ₂ S(d)	3,552	7,188	10,996	19,142	27,978	37,418	47,329	57,622	68,212
41	MgO(k)	4,092	–	13,129	22,840	32,916	43,275	59,806	64,471	75,262
42	MgSO ₄ (k)	10,535	–	34,380	61,224	90,462	121,791	169,612	201,610	233,41
43	MnO(k)	4,728	–	14518	29,686	35,271	46,443	57,907	69,413	80,96
44	MnO ₂ (k)	6,046	–	19,602	34,246	–	–	–	–	–
45	Mn ₂ O ₃ (k)	10,669	–	33,639	56,743	85,437	113,60	–	–	–
46	NO(d)	3,042	6,058	9,146	15,548	22,230	29,121	36,166	43,321	50,559
47	N ₂ O(d)	4,151	8,581	13,297	23,384	34,112	45,275	56,743	68,421	80,257
48	NO ₂ (d)	3,929	8,100	12,556	22,138	32,342	42,949	53,810	64,848	76,011
49	N ₂ O ₃ (d)	7,058	14,027	22,698	39,991	58,329	77,341	96,793	116,541	136,503
50	N ₂ O ₄ (d)	8,464	17,769	27,845	49,668	72,982	97,219	122,047	147,281	172,799
51	N ₂ O ₅ (d)	10,586	22,221	34,719	61,354	89,249	117,805	146,762	175,895	205,351
52	NH ₃ (d)	3,778	7,811	12,171	21,820	32,604	44,317	50,886	70,144	83,956
53	NH ₄ Cl	9,68	23,47	33,09	–	–	–	–	–	–
54	Na ₂ CO ₃	11,996	26,295	40,593	74,630	107,872	–	–	–	–
55	NaOH	6,350	13,300	34,200	51,296	68,157	–	–	–	–
56	NiO- α	4,874 ₁	–	16,485	27,196	37,949	48,953	60,459	72,383	84,768
57	SO ₂ (d)	4,251	8,757	13,544	23,719	34,392	45,463	56,718	68,124	79,642
58	SO ₃ (d)	5,531	11,581	18,108	32,162	47,062	62,467	78,191	94,127	110,206
59	SnO ₂ (k)	6,318	–	20,00	35,104	51,087	67,823	85,103	–	–
60	ZnO(k)	4,477	–	14,016	24,016	34,392	45,187	56,275	67,613	79,119

Fazinis virsmas pažymėtas raidėmis: **pv** – polimorfinis virsmas, **l** – lydymasis, **v** – virimas. Raidės rašomos prie skaičiaus, atitinkančio temperatūros intervalo, kuriame vyksta atitinkamas fazinis virsmas, pradžia.

8 lentelė. Organinių junginių entalpijos ($H_T^o - H_{298}^o$) aukštos temperatūros dedamųjų vertės

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta(H_T^o - H_{298}^o)$$

Eil. Nr.	Medžiaga	$(H_T^o - H_{298}^o)$ kJ/mol, kai temperatūra T K								
		400	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
1	CH ₄ metanas	3,862	8,242	13,134	24,677	38,183	53,271	69,605	86,918	104,960
2	C ₂ H ₂ etinas	4,841	10,042	15,841	28,242	41,886	56,647	72,341	88,688	105,357
3	C ₂ H ₄ etenas	4,489	10,878	17,343	32,849	50,668	70,249	91,190	115,165	135,955
4	C ₃ H ₆ propenas	7,369	16,108	26,234	49,915	77,237	–	–	–	–
5	C ₃ H ₈ propanas	8,577	18,954	31,087	59,664	92,759	–	–	–	–
6	C ₆ H ₆ benzenas	9,916	22,426	37,196	72,048	112,006	–	–	–	–
7	C ₆ H ₁₂ cikloheksanas	13,096	30,125	50,961	101,713	161,586	–	–	–	–
8	C ₇ H ₈ toluenas	12,468	28,075	46,568	90,249	140,562	–	–	–	–
9	CH ₄ O metanolis	4,853	10,418	16,736	31,464	48,409	–	–	–	–
10	C ₂ H ₆ O etanolis	7,489	16,318	26,485	49,999	76,902	–	–	–	–
11	C ₃ H ₈ O propanolis	9,958	21,799	35,438	67,195	103,680	–	–	–	–
12	C ₃ H ₈ O izopropanolis	10,251	22,594	36,736	69,496	106,776	–	–	–	–
13	C ₃ H ₆ O acetonas	8,535	18,577	30,125	57,112	88,199	–	–	–	–
14	C ₂ H ₄ O ₂ etano (acto) rūgštis	7,573	16,401	26,401	49,256	74,810	–	–	–	–
15	CHCl ₃ tri-chlormetanas	7,196	14,979	23,305	41,087	59,831	–	–	–	–
16	CCl ₄ tetra-chlormetanas	8,996	18,493	28,409	48,995	70,116	–	–	–	–
17	C ₂ H ₇ N dimetilaminas	7,991	17,615	28,786	54,978	85,270	–	–	–	–
18	C ₄ H ₁₁ N dietilaminas	13,347	27,372	49,949	91,379	141,336	–	–	–	–
19	C ₃ H ₉ N trimetilaminas	10,711	23,640	38,702	74,015	114,558	–	–	–	–
20	C ₆ H ₁₃ N trietilaminas	18,619	41,003	67,028	127,821	197,610	–	–	–	–
21	C ₅ H ₅ N piridinas	9,456	21,297	35,313	68,241	105,855	–	–	–	–
22	C ₆ H ₇ N anilinas	12,887	28,619	46,819	88,827	136,231	–	–	–	–
23	CH ₃ NO ₂ nitrometanas	6,527	14,142	22,845	42,803	65,312	–	–	–	–

9 lentelė. Svarbiausių dujų reakcijų pusiausvyros termodinaminių konstantų priklausomybė nuo temperatūros

Cheminė reakcija	Konstantos K_f išraiška	$\lg K_a = \varphi(T)$
$2\text{H} \leftrightarrow \text{H}_2$	$K_f = \frac{f_{\text{H}_2}}{f_{\text{H}}^2}$	$\lg K_a = \frac{22547}{T} - 1,722 \lg T + 0,085 \cdot 10^{-3}T - 0,18$
$2\text{Cl} \leftrightarrow \text{Cl}_2$	$K_f = \frac{f_{\text{Cl}_2}}{f_{\text{Cl}}^2}$	$\lg K_a = \frac{12545}{T} - 1,153 \lg T + 0,062 \cdot 10^{-3}T - 2,32$
$2\text{Br}(d) \leftrightarrow \text{Br}_2(d)$	$K_f = \frac{f_{\text{Br}_2}}{f_{\text{Br}}^2}$	$\lg K_a = \frac{10024}{T} - 0,528 \lg T + 0,018 \cdot 10^{-3}T - 3,964$
$2\text{I}(d) \leftrightarrow \text{I}_2(d)$	$K_f = \frac{f_{\text{I}_2}}{f_{\text{I}}^2}$	$\lg K_a = \frac{7870,4}{T} - 0,333 \lg T - 0,02 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,043 \cdot 10^5}{T^2} - 4,34$
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$	$K_f = \frac{f_{\text{HCl}}^2}{f_{\text{H}_2} f_{\text{Cl}_2}}$	$\lg K_a = \frac{9411,7}{T} - 1,312 \lg T + 0,128 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^2} + 4,9$
$\text{H}_2 + \text{Br}_2(d) \leftrightarrow 2\text{HBr}$	$K_f = \frac{f_{\text{HBr}}^2}{f_{\text{H}_2} f_{\text{Br}_2}}$	$\lg K_a = \frac{5153}{T} - 1,465 \lg T + 0,203 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,075 \cdot 10^5}{T^2} + 5,31$
$\text{H}_2 + \text{I}_2(d) \leftrightarrow 2\text{HI}$	$K_f = \frac{f_{\text{HI}}^2}{f_{\text{H}_2} f_{\text{I}_2}}$	$\lg K_a = \frac{337,5}{T} - 1,45 \lg T + 0,21 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,053 \cdot 10^5}{T^2} + 5,267$
$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(d) \leftrightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2$	$K_f = \frac{f_{\text{HCl}}^4 f_{\text{O}_2}}{f_{\text{Cl}_2}^2 f_{\text{H}_2}^2}$	$\lg K_a = -\frac{6007}{T} + 0,505 \lg T - 0,045 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,13 \cdot 10^5}{T^2} + 5,407$
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2(d)$	$K_f = \frac{f_{\text{COCl}_2}}{f_{\text{CO}} f_{\text{Cl}_2}}$	$\lg K_a = \frac{6031}{T} + 0,247 \lg T + 0,18 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,158 \cdot 10^5}{T^2} - 7,86$
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(d)$	$K_f = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}^2}{f_{\text{H}_2}^2 f_{\text{O}_2}}$	$\lg K_a = \frac{24830}{T} - 3,13 \lg T + 0,3 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,09 \cdot 10^5}{T^2} + 4,39$
$2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$	$K_f = \frac{f_{\text{CO}_2}^2}{f_{\text{CO}}^2 f_{\text{O}_2}}$	$\lg K_a = \frac{29800}{T} + 0,17 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,323 \cdot 10^5}{T^2} - 9,477$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(d) \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$K_f = \frac{f_{\text{H}_2} f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg K_a = \frac{2486}{T} + 1,565 \lg T - 0,066 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,21 \cdot 10^5}{T^2} - 6,93$
$2\text{H}_2 + \text{S}_2(d) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{S}(d)$	$K_f = \frac{f_{\text{H}_2\text{S}}^2}{f_{\text{H}_2}^2 f_{\text{S}_2}}$	$\lg K_a = \frac{8364}{T} - 3,84 \lg T + 0,605 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,066 \cdot 10^5}{T^2} + 6,825$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	$K_f = \frac{f_{\text{SO}_3}^2}{f_{\text{SO}_2}^2 f_{\text{O}_2}}$	$\lg K_a = \frac{10493}{T} - 0,23 \lg T + 0,659 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,288 \cdot 10^5}{T^2} - 9,91$
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$	$K_f = \frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{N}_2} f_{\text{H}_2}^3}$	$\lg K_a = \frac{4216}{T} - 6,029 \lg T + 0,964 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,126 \cdot 10^5}{T^2} + 6,46$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$	$K_f = \frac{f_{\text{NO}_2}^2}{f_{\text{NO}}^2 f_{\text{O}_2}}$	$\lg K_a = \frac{5995}{T} - 0,574 \lg T + 0,158 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,223 \cdot 10^5}{T^2} - 6,28$
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$	$K_f = \frac{f_{\text{NO}}^2}{f_{\text{N}_2} f_{\text{O}_2}}$	$\lg K_a = -\frac{9490,7}{T} - 0,02 \lg T + \frac{0,068 \cdot 10^5}{T^2} + 1,43$
$2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	$K_f = \frac{f_{\text{N}_2\text{O}_4}}{f_{\text{NO}_2}^2}$	$\lg K_a = \frac{3094}{T} - 0,237 \lg T + 0,592 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,037 \cdot 10^5}{T^2} - 8,93$

10 lentelė. Funkcijos $-\frac{G_T - H_0}{T}$ vertės dujų reakcijų pusiausvyros konstantoms apskaičiuoti

Eil. Nr.	Medžiaga	$-\frac{G_T - H_0}{T}$ J/(molK)						H_0^0 kJ/mol
		298 K	500 K	800 K	1000 K	1500 K	2000 K	
I. Vieninės medžiagos								
1	Br	154,126	164,875	174,649	179,301	187,832	193,979	95,052
2	Br ₂	212,760	230,066	246,450	254,400	269,085	279,667	0
3	C (grafitas)	2,113	4,606	8,707	11,343	17,230	22,200	0
4	Cl	144,051	155,063	165,318	170,242	179,192	185,510	119,453
5	Cl ₂	192,200	208,568	224,254	231,944	246,266	256,663	0
6	F	136,783	148,164	158,527	163,414	172,222	178,414	77,404
7	F ₂	173,084	188,707	203,660	211,049	224,949	235,174	0
8	H	93,822	104,571	114,340	118,976	127,407	133,385	216,028
9	H ₂	102,182	116,922	130,482	136,963	148,904	157,603	0
10	I	159,895	170,640	180,410	185,050	193,481	199,476	74,383
11	I ₂	226,677	244,576	261,374	269,469	284,399	295,114	0
12	N ₂	162,423	177,473	191,276	197,932	210,392	219,567	0
13	O	138,394	149,923	160,264	165,100	173,799	179,925	246,802
14	O ₂	175,929	191,058	205,171	212,090	225,111	234,722	0
15	S ₂	201,832	216,204	230,597	237,814	251,479	261,588	0
II. Neorganiniai junginiai								
16	CO	168,469	183,527	197,368	204,079	216,643	225,907	-113,880
17	CO ₂	182,263	199,439	217,158	226,409	244,689	258,759	-393,229
18	COCl ₂	240,433	264,830	290,817	304,399	330,912	350,966	-215,932
19	CS ₂	202,016	221,890	242,492	253,111	273,667	289,098	-16,192
20	HBr	169,586	184,606	198,359	204,995	217,371	226,501	-51,584
21	HCl	157,812	172,816	186,523	193,108	205,347	214,345	-92,140
22	HF	144,837	159,783	173,418	179,929	191,900	200,619	-268,571
23	HI	177,448	192,481	206,300	212,999	225,547	234,819	-4,146
24	H ₂ O	155,507	172,770	188,845	196,744	211,853	223,392	-238,906
25	H ₂ S	172,310	189,778	206,351	214,656	230,819	243,287	-82,061
26	NH ₃	158,975	176,816	194,455	203,648	222,166	237,028	-39,221
27	NO	179,816	195,631	210,020	216,970	229,932	239,434	89,872
28	NO ₂	205,878	224,191	242,433	251,827	270,211	284,253	36,263
29	SO ₂	212,710	231,760	250,868	260,672	279,663	293,972	-358,937
30	SO ₃	217,777	240,057	264,065	276,838	302,168	321,595	-453,947

Eil. Nr.	Medžiaga	$-\frac{G_T - H_0}{T}$ J/(molK)						H_0^0 kJ/mol
		298 K	500 K	800 K	1000 K	1500 K	2000 K	
III. Organiniai junginiai								
31	CCl ₄ tetrachlormetanas	252,12	285,56	321,75	340,62	377,10	404,38	-101,286
32	CHCl ₃ trichlormetanas	248,245	275,52	305,43	321,41	353,09	377,52	-99,411
33	CH ₂ O metanalis	185,16	203,09	220,96	230,54	250,25	-	-112,143
34	CH ₃ Cl chlormetanas	199,45	218,66	239,53	251,04	275,18	294,89	-78,454
35	CH ₄ metanas	152,590	170,527	189,108	199,313	220,944	239,015	-66,965
36	CH ₃ O metanolis	201,376	222,34	244,97	257,65	-	-	-190,380
37	C ₂ H ₂ etinas	167,25	186,259	206,915	218,032	240,755	258,95	227,141
38	C ₂ H ₄ etenas	183,987	203,794	226,316	239,182	266,776	289,809	59,609
39	C ₂ H ₆ etanas	189,410	212,42	239,70	255,68	290,62	-	-69,316
40	C ₂ H ₆ O etanolis	227,065	256,98	292,21	312,34	355,31	-	-218,865
41	C ₃ H ₆ propenas	221,540	248,19	280,495	299,45	340,70	-	35,146
42	C ₃ H ₈ propanas	220,622	250,24	287,61	310,03	359,24	-	-79,555
43	C ₄ H ₆ 1,3-butadienas	227,860	258,95	298,07	321,00	370,37	-	125,95
44	C ₄ H ₈ 1-butenas	247,902	282,50	325,60	351,16	406,98	-	21,656
45	C ₄ H ₁₀ butanas	244,93	284,14	333,17	362,33	426,95	-	-97,981
46	C ₄ H ₁₀ izobutanas	234,64	271,75	319,87	348,86	412,71	-	-103,345
47	C ₅ H ₁₂ pentanas	269,95	317,73	377,86	413,67	492,54	-	-114,41
48	C ₆ H ₆ benzenas	221,46	252,04	294,30	320,37	378,44	-	99,910
49	C ₆ H ₁₂ cikloheksanas	298,23	373,38	483,88	583,21	690,79	-	-84,308
50	C ₆ H ₁₄ heksanas	295,47	351,92	423,17	465,72	559,15	-	-129,892
51	C ₇ H ₈ toluenas	259,32	297,90	350,06	382,96	455,01	-	72,63
52	C ₇ H ₁₆ heptanas	320,91	385,97	468,40	577,56	625,68	-	-144,829
53	C ₈ H ₁₈ oktanas	345,93	419,61	513,2	569,02	691,78	-	-160,602

11 lentelė. Kai kurių jonų molinis judrumas (298 K)

Eil. Nr.	Katijonas	$\lambda_{m,k}^0$ S·cm ² /mol	Anijonas	$\lambda_{m,a}^0$ S·cm ² /mol
1	H ⁺	349,8	HO ⁻	198,6
2	Li ⁺	38,6	F ⁻	55,0
3	Na ⁺	50,11	Cl ⁻	76,34
4	K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
5	Rb ⁺	77,8	I ⁻	76,8
6	NH ₄ ⁺	73,4	NO ₃ ⁻	71,44
7	Ag ⁺	61,9	ClO ₄ ⁻	67,0
8	Mg ²⁺	106,0	IO ₄ ⁻	55,0
9	Ca ²⁺	119,0	HCOO ⁻	55,0
10	Sr ²⁺	119,0	CH ₃ COO ⁻	41,0
11	Ba ²⁺	127,0	HCO ₃ ⁻	45,0
12	Fe ²⁺	108,0	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,0
13	Co ²⁺	106,0	SCN ⁻	66,0
14	Cu ²⁺	107,0	CO ₃ ²⁻	139,0
15	Zn ²⁺	106,0	SO ₄ ²⁻	160,0
16	Hg ²⁺	106,0	C ₂ O ₄ ²⁻	148,0
17	Pb ²⁺	139,0	CrO ₄ ²⁻	170,0
18	Fe ³⁺	204,0	PO ₄ ³⁻	210,0
19	La ³⁺	209,0	Fe(CN) ₆ ³⁻	303,0
20	Ce ²⁺	209,0	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	444,0

12 lentelė. Kai kurių elektrolitų aktyvumo koeficientai (298 K)

Eil. Nr.	Elektrolitas	Koncentracija mol/l									
		0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
1	AgNO ₃	–	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429	0,316
2	AlCl ₃	–	–	–	–	0,447	0,337	0,305	0,331	0,539	–
3	Al(ClO ₃) ₃	0,78	0,62	0,53	0,45	0,35	0,30	0,27	0,26	–	–
4	BaCl ₂	0,881	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395	–
5	Ba(OH) ₂	–	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	–	–	–
6	CaCl ₂	0,889	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500	0,792
7	Ca(NO ₃) ₂	0,88	0,77	0,71	0,64	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336	0,345
8	CdCl ₂	0,819	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,164	0,101	0,07	0,044
9	CdSO ₄	0,726	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041	0,032
10	CoCl ₂	–	–	–	–	–	0,522	0,479	0,462	0,531	0,860
1	Co(NO ₃) ₂	–	–	–	–	–	0,518	0,471	0,445	0,490	0,726
12	Cr ₂ (SO ₄) ₃	–	–	–	–	–	0,046	0,030	0,019	0,028	–
13	CsCl	–	0,92	0,90	0,86	0,809	0,756	0,694	0,606	0,544	0,495
14	CsI	–	–	–	–	–	0,754	0,692	0,599	0,533	0,470
15	CuCl ₂	0,888	0,763	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417	0,466
16	CuSO ₄	0,74	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043	–
17	FeCl ₂	0,89	0,80	0,75	0,70	0,62	0,52	0,47	0,45	0,51	0,79
18	HBr	0,966	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871	1,183
19	HCl	0,965	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009
20	HF	0,544	0,300	0,244	–	0,106	0,077	0,031	–	0,024	–
21	HNO ₃	0,965	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724	0,793
22	H ₂ SO ₄	0,830	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128
23	KBr	0,965	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593
24	KCl	0,965	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,619	0,604	0,573
25	KClO ₃	0,967	0,932	0,907	0,875	0,813	0,749	0,681	0,568	–	–
26	KF	–	–	–	–	–	0,775	0,727	0,670	0,645	0,658
27	K ₃ Fe(CN) ₆	–	–	–	–	–	0,268	0,212	0,155	0,128	–
28	K ₄ Fe(CN) ₆	–	–	–	–	0,19	0,139	0,100	0,062	–	–
29	KI	0,952	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676	0,645	0,637
30	KNO ₃	0,965	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333
31	KOH	–	–	–	–	0,824	0,798	0,760	0,732	0,756	0,888
32	LaCl ₃	0,790	0,636	0,560	0,438	0,388	0,314	0,274	0,266	0,342	0,825
33	LiCl	0,963	0,921	0,895	0,865	0,819	0,790	0,757	0,739	0,744	0,921
34	MgCl ₂	–	–	–	–	–	0,529	0,489	0,481	0,570	1,053
35	MgSO ₄	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068	0,049	0,042
36	NH ₄ Cl	–	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603	0,570
37	NH ₄ NO ₃	–	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504	0,419
38	NaBr	0,97	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782	0,741	0,697	0,687	0,731
39	NaCl	0,965	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657	0,744
40	NaClO ₃	0,965	0,928	0,904	0,873	0,822	0,775	0,720	0,645	0,589	0,538
41	NaF	–	–	–	–	–	0,765	0,710	0,632	0,573	–
42	NaH ₂ PO ₄	–	–	–	–	–	0,744	0,675	0,563	0,468	0,371
43	NaI	–	–	–	–	–	0,787	0,751	0,723	0,736	0,820
44	NaNO ₃	0,966	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478
45	NaOH	–	–	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678	0,709
46	Na ₂ SO ₄	0,887	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201	0,152
47	NiSO ₄	–	–	–	–	–	0,150	0,105	0,063	0,042	0,034

Eil. Nr.	Elektrolitas	Koncentracija mol/l									
		0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
48	Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	–
49	SnCl ₂	0,809	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233	–	–	–	–
50	ZnCl ₂	0,88	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289
51	ZnSO ₄	0,700	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043	0,035

13 lentelė. Standartiniai elektrodo potencialai vandeniniuose tirpaluose (298 K)

Eil. Nr.	Elektrodas	Reakcija	ϵ° V
Grižtamieji katijono atžvilgiu elektrodai			
1	Li^+ , Li	$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	-3,045
2	K^+ , K	$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	-2,925
3	Rb^+ , Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightarrow \text{Rb}$	-2,925
4	Cs^+ , Cs	$\text{Cs}^+ + e \rightarrow \text{Cs}$	-2,923
5	Ca^{2+} , Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,866
6	Na^+ , Na	$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	-2,714
7	Mg^{2+} , Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
8	Th^{4+} , Th	$\text{Th}^{4+} + 4e \rightarrow \text{Th}$	-1,899
9	Be^{2+} , Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Be}$	-1,847
10	Al^{3+} , Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1,662
11	Mn^{2+} , Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$	-1,180
12	Cr^{2+} , Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
13	Zn^{2+} , Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
14	Cr^{3+} , Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
15	Fe^{2+} , Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
16	Cd^{2+} , Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
17	In^{3+} , In	$\text{In}^{3+} + 3e \rightarrow \text{In}$	-0,343
18	Ti^+ , Ti	$\text{Ti}^+ + e \rightarrow \text{Ti}$	-0,336
19	Co^{2+} , Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	-0,277
20	Ni^{2+} , Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
21	Sn^{2+} , Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
22	Pb^{2+} , Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
23	Fe^{3+} , Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
24	H^+ , H_2	$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2\text{H}_2$	$\pm 0,000$
25	Cu^{2+} , Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
26	Cu^+ , Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
27	Hg_2^+ , Hg	$1/2 \text{Hg}_2^{2+} + e \rightarrow \text{Hg}$	+0,798
28	Ag^+ , Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
29	Hg^{2+} , Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
30	Au^{3+} , Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	+1,498
Grižtamieji anijono atžvilgiu elektrodai			
31	Se, Se^{2-}	$\text{Se} + 2e \rightarrow \text{Se}^{2-}$	-0,92
32	S, S^{2-}	$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,447
33	O_2 , OH^-	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,401
34	I_2 (k), I^-	$1/2\text{I}_2 + e \rightarrow \text{I}^-$	+0,536
35	Br_2 (sk), Br^-	$1/2\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Br}^-$	+1,065
36	Cl_2 (d), Cl^-	$1/2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$	+1,360
37	F_2 (k), F^-	$1/2\text{F}_2 + e \rightarrow \text{F}^-$	+2,87
Antrosios rūšies elektrodai			
38	Ag, AgCl, Cl^-	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
39	Hg, Hg_2Cl_2 , Cl^-	$1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+0,268
40	Hg, Hg_2Cl_2 , KCl sotusis		+0,2415
41	Hg, Hg_2Cl_2 , KCl 1 mol/l		+0,2812
42	Hg, Hg_2Cl_2 , KCl 0,1 mol/l		+0,3341
43	Hg, Hg_2SO_4 , SO_4^{2-}	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,615
44	Ag, Ag_2SO_4 , SO_4^{2-}	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,654

Eil. Nr.	Elektrodas	Reakcija	ε° V
Oksidacijos–redukcijos elektrodai			
45	H ₂ , OH ⁻ (Pt)	2H ₂ O+2e→H ₂ +2OH ⁻	-0,828
46	Cr ³⁺ , Cr ²⁺ (Pt)	Cr ³⁺ +e→Cr ²⁺	-0,408
47	H ⁺ , H ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₃ (Pt)	H ₃ PO ₄ +2H ⁺ +2e→H ₃ PO ₃ +H ₂ O	-0,276
48	V ³⁺ , V ²⁺ (Pt)	V ³⁺ +e→V ²⁺	-0,255
49	H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₆ ²⁻ (Pt)	2SO ₄ ²⁻ +4H ⁺ +2e→S ₂ O ₆ ²⁻ +2H ₂ O	-0,22
50	H ⁺ , HCOOH, CO ₂ (Pt)	CO ₂ +2H ⁺ +2e→HCOOH	-0,199
51	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , OH ⁻ (Pt)	NO ₃ ⁻ +H ₂ O+2e→NO ₂ ⁻ +2OH ⁻	+0,01
52	H ⁺ , HCOOH, HCOH (Pt)	HCOOH+2H ⁺ +2e→HCOH+2H ₂ O	+0,056
53	Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ (Pt)	Sn ⁴⁺ +2e→Sn ²⁺	+0,15
54	Cu ²⁺ , Cu ⁺ (Pt)	Cu ²⁺ +e→Cu ⁺	+0,153
55	ClO ₃ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , OH ⁻ (Pt)	ClO ₃ ⁻ +H ₂ O+2e→ClO ₂ ⁻ +2OH ⁻	+0,33
56	Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (Pt)	Fe(CN) ₆ ³⁻ +e→Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0,36
57	I ₃ ⁻ , I ⁻ (Pt)	I ₃ ⁻ +2e→3I ⁻	+0,536
58	H ⁺ , H ₃ AsO ₄ , HAsO ₂ (Pt)	H ₃ AsO ₄ +2H ⁺ +2e→HAsO ₂ +2H ₂ O	+0,560
59	ClO ₂ ⁻ , ClO ⁻ , OH ⁻ (Pt)	ClO ₂ ⁻ +H ₂ O+2e→ClO ⁻ +2OH ⁻	+0,66
60	PtCl ₆ ²⁻ , PtCl ₄ ²⁻ , Cl ⁻ (Pt)	PtCl ₆ ²⁻ +2e→PtCl ₄ ²⁻ +2Cl ⁻	+0,68
61	H ⁺ , H ₂ O ₂ , O ₂ (Pt)	O ₂ +2H ⁺ +2e→H ₂ O ₂	+0,682
62	H ⁺ , C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ (Pt)	C ₆ H ₄ O ₂ +2H ⁺ +2e→C ₆ H ₄ (OH) ₂	+0,699
63	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (Pt)	Fe ³⁺ +e→Fe ²⁺	+0,771
64	ClO ⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ (Pt)	ClO ⁻ +2H ₂ O+2e→Cl ⁻ +2OH ⁻	+0,89
65	H ⁺ , NO ₃ ⁻ , HNO ₂ (Pt)	NO ₃ ⁻ +3H ⁺ +2e→HNO ₂ +2H ₂ O	+0,94
66	H ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO (Pt)	NO ₃ ⁻ +4H ⁺ +4e→NO+2H ₂ O	+0,96
67	H ⁺ , HNO ₂ , NO (Pt)	HNO ₂ +H ⁺ +e→NO+H ₂ O	+1,00
68	H ⁺ , N ₂ O ₄ , HNO ₂ (Pt)	N ₂ O ₄ +2H ⁺ +2e→2HNO ₂	+1,07
69	ClO ₂ , ClO ₂ ⁻ (Pt)	ClO ₂ +e→ClO ₂ ⁻	+1,16
70	H ⁺ , ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ (Pt)	ClO ₄ ⁻ +2H ⁺ +2e→ClO ₃ ⁻ +2H ₂ O	+1,19
71	H ⁺ , JO ₃ ⁻ , I ₂ (Pt)	IO ₃ ⁻ +6H ⁺ +5e→1/2 I ₂ +3H ₂ O	+1,195
72	H ⁺ , O ₂ (Pt)	O ₂ +4H ⁺ +4e→2H ₂ O	+1,229
73	O ₃ , O ₂ , OH ⁻ (Pt)	O ₃ +H ₂ O+2e→O ₂ +2OH ⁻	+1,24
74	Tl ³⁺ , Tl ⁺ (Pt)	Tl ³⁺ +2e→Tl ⁺	+1,25
75	H ⁺ , ClO ₂ , HClO ₂ (Pt)	ClO ₂ +H ⁺ +e→HClO ₂	+1,275
76	H ⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ (Pt)	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +14H ⁺ +6e→2Cr ³⁺ +7H ₂ O	+1,33
77	H ⁺ , PbO ₂ , Pb ²⁺ (Pt)	PbO ₂ +4H ⁺ +2e→Pb ²⁺ +2H ₂ O	+1,455
78	H ⁺ , MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺ (Pt)	MnO ₄ ⁻ +8H ⁺ +5e→Mn ²⁺ +4H ₂ O	+1,51
79	Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ (Pt)	Ce ⁴⁺ +e→Ce ³⁺	+1,61
80	H ⁺ , HClO, Cl ₂ (Pt)	HClO+H ⁺ +e→1/2 Cl ₂ +H ₂ O	+1,63
81	PbO ₂ , H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , PbSO ₄ (Pt)	PbO ₂ +4H ⁺ +SO ₄ ²⁻ +2e→PbSO ₄ +2H ₂ O	+1,685
82	H ⁺ , MnO ₄ ⁻ , MnO ₂ (Pt)	MnO ₄ ⁻ +4H ⁺ +3e→MnO ₂ +2H ₂ O	+1,695
83	H ⁺ , H ₂ O ₂ (Pt)	H ₂ O ₂ +2H ⁺ +2e→2H ₂ O	+1,776
84	Co ³⁺ , Co ²⁺ (Pt)	Co ³⁺ +e→Co ²⁺	+1,81
85	S ₂ O ₈ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ (Pt)	S ₂ O ₈ ²⁻ +2e→2SO ₄ ²⁻	+2,01
86	H ⁺ , O ₃ , O ₂ (Pt)	O ₃ +2H ⁺ +2e→O ₂ +2H ₂ O	+2,07
87	H ⁺ , O (Pt)	O+2H ⁺ +2e→H ₂ O	+2,422

NAUDOTOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company, 1990.
2. MICKEVIČIUS, D. *Cheminės analizės metodai*, 2 dalis. Vilnius: „Žiburio leidykla“, 1999.
3. MICKEVIČIUS, D. *Fizikinė chemija (kinetika)*: mokojoji knyga. Kaunas: VDU leidykla, 2004.
4. WALLWORK, S. C.; GRANT, D. J. W. *Physical Chemistry*. London: Logman Group Ltd., 1977.
5. CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Weinheim*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
6. NIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. New York: Marcel Dekker Inc., 1997.
7. LESK, A. *Introduction to Physical Chemistry*. New York: Prentice-Hall Inc., 1982.
8. КУДРЯШОВ, И. В.; КАРЕТНИКОВ, Г. С. *Сборник примеров и задач по физической химии*. Москва: Высш. шк., 1991.
9. ВОЮЦКИЙ, С. С. *Курс коллоидной химии*. Москва: Химия, 1975.
10. *Chemijos terminų aiškinamasis žodynas*. Ats. red. Z. Mačionis. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 2003.
12. *Cheminė analizė. Terminai ir apibrėžimai*. Lietuvos standartizacijos departamentas LST 1386. Vilnius, 1995.

Ragelienė Lina, Mickevičius Donatas
Fizikinė chemija: mokomoji knyga / Ragelienė Lina, Mickevičius Donatas
Kaunas: VDU leidykla, 2011
ISBN 978-9955-12-751-2

Lina Ragelienė, Donatas Mickevičius

FIZIKINĖ CHEMIJA

Mokomoji knyga
elektroninis leidinys

Išleido Vytauto Didžiojo universiteto leidykla
S. Daukanto g. 27, LT-44249 Kaunas
Užsakymo Nr. K11-070