

Определение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для гексана и гексадекана в полиэтиленгликоле – жидкой фазе хроматографической колонки.

Прокопенко Илья Андреевич

студент ТулГУ, Россия, г.Тула

E-mail:vio4774@mail.ru

Научный руководитель: **Арляпов В.А.**

к.х.н., кафедра Химии ТулГУ

Россия, г.Тула

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами, с последующим определением разделённых веществ. Такие достоинства как универсальность, экспрессность и чувствительность делают её важнейшим аналитическим методом. [1]

Исследования проводили на капиллярном газовом хроматографе «Хроматек Кристалл 5000.2», колонка – SGE Analytical Science forte GC Capillary Column BP1 J08 30м*0,3мм*0,53мкм с пламенно-ионизационным детектированием.

Цели и задачи: В данной работе мы определяли энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для гексана и гексадекана в полиэтиленгликоле – жидкой фазе хроматографической колонки.

Мы работали с 5% раствором гексадекана в гексане, пробы брали по 1 мл и далее определяли время удерживания. Зная время удерживания, для гексана и гексадекана по следующим формулам мы рассчитывали удерживаемый объем и коэффициент распределения:

$$V_R = t_R \cdot F,$$

где F – объёмная скорость элюента, V_R - удерживаемый объём, t_R - временем удерживания.

$$K = V_g \rho T / 273,15$$

где K- коэффициент распределения, ρ - плотность неподвижной фазы. [2]

Посчитав удерживаемый объем и коэффициент распределения, мы рассчитали энтальпию, энтропию и энергию свободную энергию Гиббса. Расчет энтальпии производился графически, свободную энергию Гиббса и энтропию считали по следующим формулам:

Из данных о коэффициенте распределения определяли свободную энергию ΔG по формуле:

$$\Delta G_S = -2,30RT \log K_B$$

где K_B - коэффициент распределения Бунзена, определяющейся выражением $K_B = 273K/T$, где K-коэффициент распределения.

Таблица 1

Свободная энергия для гексана и гексадекана.

Т, К	Дж/мол*К (Гексан)	(Дж/мол*К) Гексадекан
473	-16000±300	-18300±200
498	-16900±300	-18800±200
523	-18000±200	-19200±500
548	-19000±600	-19700±200
573	-20000±400	-20400±400

Расчет энтальпии растворения велся при том, что ΔH_S не зависит от температуры. Логарифм удерживаемого объема линейно зависит от обратной температуры:

$$\lg V_g = -\Delta H / 2,3RT + \Delta S / 2,3R.$$

Т.е. зависимость $\lg V_g$ от обратной температуры линейна:

$$y = a + bx \text{ (стандартное уравнение прямой).}$$

Энтальпию растворения ($Q_S = -\Delta H_S$) можно вычислить из углового коэффициента прямой при обратной температуре. Построив графики зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры $\lg V_g = f(1/T)$ для гексана и гексадекана в полиэтиленгликоле для гелия, вычисляли энтальпию растворения ΔH_S . Угловым коэффициентом b прямой, построенной в координатах относительно $1/T$, равен:

$$b = -\Delta H_S / 2,3R = \frac{\Delta \lg V_g}{\Delta(1/T)} \quad \text{и} \quad b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Откуда $\Delta H_S = -2,3Rb$

Величина $\Delta \lg V_g$ представляет собой разность логарифмов удельных удерживаемых объемов, измеренных при двух температурах хроматографической колонки T_1 и T_2 . Угловым коэффициентом b можно определить по отношению катетов треугольника, если размерность катетов та же, что и величин, нанесенных на ось ординат ($\lg V_g$) и на ось абсцисс ($1/T$ или $1000/T$).

Таблица 2

Полученные значения энтальпий

Вещество	ΔH , кДж/моль
Гексан	-3000±100
Гексадекан	-8400±300

Вычисление энтропии растворения (ΔS) проводили, используя формулу:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ и } \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

ΔH и ΔG определяли описанными выше методами, при этом пренебрегали зависимостью энтальпии от температуры. Расчет энтропии производили для пяти указанных температур и выводили средний результат для каждого вещества. [1]

Таблица 3

Зависимость энтропии от температуры для гексана и гексадекана

T, K	Дж/моль*К (Гексан)	Дж/моль*К (Гексадекан)
473	40,25±0,03	20,92±0,05
498	40,05±0,07	20,87±0,03
523	40,07±0,02	20,72±0,08
548	40,09±0,03	20,69±0,01
573	40,10±0,06	20,94±0,04

Для гексана и для гексадекана была посчитана энтальпия (для гексана -3000±100 Дж/моль, для гексадекана -8400±300 Дж/моль), энергии Гиббса и энтропия растворения в подвижной фазе колонки. Показано, что величины свободной энергии Гиббса незначительно изменяются с ростом температуры для одного и того же вещества.

Литература

1. Вигдергауз М.С Расчёты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978 г.- 249с.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1 Общие вопросы. Методы разделения. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 1999 г. – 351 с.
3. Готлиб Д.М. Модифицированные Эдосом вододисперсионные лакокрасочные и клеющие материалы на основе поливинилацетата. Автореферат диссертации к. т. н., Пенза, 2001, 23 с.
4. Никольский Б. Н. Справочник химика. Том второй. Изд.: Химия. 1964. с.5
5. Понаморева О.Н., Решетиллов А.Н., Решетилова Т.А., Шкидченко А.Н., Кошелева И.А., Иванова Е.С., И.В. Блохин И.В. Биотехнология защиты окружающей среды. Издательство ТулГУ – Тула: 2006, с. 47-51.
6. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1978. – 288с.