

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ»

## МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ТА САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ  
ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ 6.051301 –  
„ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ” З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ».

РОЗДІЛИ «ТЕРМОДИНАМІКА», «ХІМІЧНА ТА  
ФАЗОВА РІВНОВАГА», «РОЗЧИНИ», «ЕЛЕКТРОХІМІЯ»

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії.  
Протокол № 4 від 04.12.2014.

Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи студентів з розділів "Хімічна термодинаміка", "Хімічна та фазова рівновага", "Розчини" курсу "Фізична хімія" для студентів-бакалаврів напряму підготовки 6.051301 / Укл.: Д.В. Гиренко, О.І. Касьян, Б.В. Мурашевич. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. – 68 с.

Укладачі: Д.В. Гиренко, кандидат хім. наук  
О.І. Касьян, кандидат хім. наук  
Б.В. Мурашевич, кандидат хім. наук

Відповідальний за випуск О.Б. Веліченко, доктор хім. наук

#### Навчальне видання

Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи студентів з розділів "Хімічна термодинаміка", "Хімічна та фазова рівновага", "Розчини" курсу "Фізична хімія" для студентів-бакалаврів напряму підготовки 6.051301

Укладачі: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович  
КАСЬЯН Ольга Іванівна  
МУРАШЕВИЧ Богдан Валерійович

Редактор Л.М. Тонкошкур  
Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 17.12.14. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов. друк. арк. 3,09. Обл.-вид. арк. 3,13. Тираж 100 прим. Зам. № 62. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

---

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

---

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

## ЗМІСТ

	Стор.
1. Вступ	4
2. Домашні та практичні завдання	5
Домашнє завдання № 1. Варіант 1. Термохімія. Розрахунок теп- лового ефекту реакції	5
Домашнє завдання № 1 (Підвищеної складності). Варіант 2	7
Практичні завдання 1	8
Практичні завдання 2	10
Практичні завдання 3	11
Домашнє завдання № 2. Хімічна рівновага	12
Практичні завдання 4	15
Домашнє завдання № 3. Фазова рівновага в однокомпонентних системах	17
Домашнє завдання № 4. Властивості розчинів	25
Індивідуальні розрахунково-графічні завдання (ІРГЗ)	29
ІРГЗ 1 (ДЗ № 5) Варіант 1. Рівновага рідина-пара	29
Пояснення і приклад розв'язання завдання	34
ІРГЗ 1 (ДЗ № 5) Варіант 2. Аналіз діаграм плавкості	39
Пояснення і приклад розв'язання завдання	45
Домашнє завдання № 6. Гальванічний елемент	54
3. Перелік контрольних запитань	57
3.1. Перелік запитань для самоконтролю	57
3.2. Питання до екзаменаційних білетів	58
4. Список рекомендованої літератури	67
Перелік позначень	68

## 1. ВСТУП

### *1.1. Предмет і мета дисципліни "Фізична хімія"*

*Предмет навчальної дисципліни "Фізична хімія"* полягає у встановленні взаємозв'язку хімічних і фізичних явищ в різних системах.

*Мета навчальної дисципліни* – надати майбутнім інженерам-технологам теоретичні знання основних закономірностей, які визначають напрямки хімічних процесів, їх швидкість, вплив різних чинників на хімічну і фазову рівновагу, умови отримання максимального виходу необхідного продукту; сформувати навички застосування фізико-хімічних методів дослідження для вирішення основних задач хімічної технології.

## 2. ДОМАШНІ ТА ПРАКТИЧНІ ЗАВДАННЯ

### Домашнє завдання №1

#### Варіант 1

*(Термохімія. Розрахунок теплового ефекту реакції.)*

Для заданої хімічної реакції, яка перебігає в газовій фазі:

1. Розрахуйте стандартний тепловий ефект хімічної реакції ( $\Delta H_{298}^0$ );
2. Знайти зміну коефіцієнтів **a**, **b**, **c**, **c'** для заданої реакції ( $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$ );
3. Записати аналітичну залежність теплового ефекту реакції від температури  $\Delta H = f(T)$ ;
4. Розрахуйте тепловий ефект при заданій температурі T;
5. Встановіть, як відрізняється теплові ефекти при сталому тиску та об'єму.
6. \* Розрахуйте теплові ефекти при температурах  $T_1+100$ ;  $T_1+200$ ;  $T_1+300$ ;  $T_1+400$ K; Побудуйте графічну залежність теплового ефекту реакції від температури  $\Delta H = f(T)$ ;

№	Реакція	T, K	№	Реакція	T, K
1	$\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$	800	16	$\text{CHCl}_3 + 2\text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{Cl}_2$	500
2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1000	17	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	600
3	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	600	18	$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	700
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	700	19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	800
5	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	900	20	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	900
6	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	1000	21	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = \text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	1000
7	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	800	22	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	1200
8	$2\text{NH}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2$	1200	23	$2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	600
9	$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	1300	24	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	500
10	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1000	25	$2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	700
11	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1200	26	$\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$	1100
12	$\text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + 2\text{HCl}$	600	27	$\text{CH}_4 + \text{I}_2 = \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$	500
13	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{H}_2 + \text{CO}$	500	28	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	900
14	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	700	29	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	800
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2$	1100	30	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	500

### Приклад розв'язування домашньої задачі

Дано:  $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$

Знайти:  $\Delta H_T^0 = f(T)$ ;  $\Delta H_{700}^0 - ?$

Заносимо в таблицю термодинамічні дані для учасників реакції  
[МВ №1395 або Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с]:

Речовина	$\Delta H_{f,298,i}^0$ , кДж/моль	$C_p^0 = f(T)$ , Дж/(моль · К)				Температурний інтервал, К
		$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^5$	
$\text{CO}_2$	-393,51	44,14	9,04	-	-8,54	298 – 2000
$\text{S}_2$	128,37	36,11	1,09	-	-3,51	298 – 2000
$\text{SO}_2$	-296,9	46,19	7,87	-	-7,70	298 – 2500
$\text{CO}$	-110,53	28,41	4,10	-	-0,46	298 – 2500

1. Визначаємо ізобарний тепловий ефект реакції при стандартних умовах, беручи до уваги слідство із закону Геса:

$$\Delta H_{298}^0 = (4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) + \Delta H_{f,298}^0(\text{S}_2)) - (4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_2)) = (4 \cdot (-393,51) + 128,37) - (4 \cdot (-110,53) + 2 \cdot (-296,9)) = -409,75 \text{ кДж.}$$

2. Розраховуємо зміну емпіричних коефіцієнтів багаточленів  $C_p^0 = f(T)$  для продуктів реакції та вихідних речовин. За їх значенням розраховуємо коефіцієнти в рівнянні  $\Delta C_p^0 = f(T)$ .

$$\Delta a = (4 \cdot a(\text{CO}_2) + a(\text{S}_2)) - (4 \cdot a(\text{CO}) + 2 \cdot a(\text{SO}_2)) = (4 \cdot 44,14 + 36,11) - (4 \cdot 28,41 + 2 \cdot 46,19) = 6,65$$

$$\Delta b = (4 \cdot b(\text{CO}_2) + b(\text{S}_2)) - (4 \cdot b(\text{CO}) + 2 \cdot b(\text{SO}_2)) = 5,11 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = (4 \cdot c(\text{CO}_2) + c(\text{S}_2)) - (4 \cdot c(\text{CO}) + 2 \cdot c(\text{SO}_2)) = 0$$

$$\Delta c' = (4 \cdot c'(\text{CO}_2) + c'(\text{S}_2)) - (4 \cdot c'(\text{CO}) + 2 \cdot c'(\text{SO}_2)) = -20,43 \cdot 10^5$$

Інтервал температур, в якому справедливі розраховані коефіцієнти, визначаємо за найменшим з усіх температурних інтервалів для реагуючих речовин.

Тоді, для даної реакції в інтервалі температур 298 – 2000 К отримаємо:

$$\Delta C_p^0 = 6,65 + 5,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 20,43 \cdot 10^5 / T^2$$

3. Залежність  $\Delta H_T^0 = f(T)$  визначається за законом Кирхгоффа:

$$\left(\frac{d\Delta H^0}{dT}\right) = \Delta C_p^0$$

$$\Delta C_p^0 = \sum n_i C_{p, \text{прод}}^0 - \sum n_i C_{p, \text{вих}}^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

Підставивши в попереднє рівняння значення ізобарного теплового ефекту при стандартних умовах  $\Delta H_{298}^0$  та коефіцієнтів  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  та  $\Delta c'$ , отримаємо аналітичну залежність  $\Delta H_T^0 = f(T)$  для даної реакції:

$$\Delta H_T^0 = -409750 + 6,65 \cdot (T - 298) + \frac{5,11 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + 20,43 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

4. Підставивши  $T = 700 \text{ K}$ , визначаємо тепловий ефект реакції  $\Delta H_{700}^0$ :

$$\Delta H_{700}^0 = -409750 + 6,65 \cdot (700 - 298) + \frac{5,11 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (700^2 - 298^2) + 20,43 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{298}\right) = -409999 \text{ Дж}$$

5. Тепловий ефект при постійному тиску дорівнює:  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , а для ідеальних газів:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

де  $\Delta n$  – зміна кількості молів газоподібних речовин під час проходження реакції.

Тоді, різниця теплових ефектів хімічної реакції в ізобарному та ізохорному процесах визначається наступним чином:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT.$$

Визначаємо  $\Delta n$  для заданої реакції  $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$  з урахуванням того, що всі речовини – гази:

$$\Delta n = (1 + 4) - (4 + 2) = -1, \text{ тоді}$$

$$\Delta H - \Delta U = -1 \text{ моль } 8,314 \text{ Дж/мольК } 700 \text{ K} = -5819,8 \text{ Дж}$$

### Домашнє завдання №1 (Підвищеної складності)

#### Варіант 2

*(Термохімія. Розрахунок теплового ефекту реакції.)*

Хімічна реакція перебігає при постійному тиску:

1. Вивести аналітичну залежність теплового ефекту реакції від температури;
2. Знайти температуру ( $T_{кр}$ ), при якій спостерігається екстремальне значення  $\Delta H_T^0$  (максимальний або мінімальний тепловий ефект) даної реакції;
3. Побудувати графічну залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури в інтервалі температур від ( $T_{кр} - 300 \text{ K}$ ) до ( $T_{кр} + 300 \text{ K}$ ) по 6-8 точкам; Проаналізувати одержану залежність;
4. Визначити, як відрізняється  $\Delta H$  від  $\Delta U$  при температурі  $T_{кр}$ .

Термодинамічні данні для вирішення задачі взяти в довіднику.

№	Хімічна реакція	№	Хімічна реакція
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{r})$	7	$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$
2	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	8	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$
3	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	9	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3(\text{r}) + 3\text{O}_2$	10	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2$	10	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	12	$\text{CH}_4 + \text{I}_2 = \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$

### Пояснення до розв'язування задачі

1. Для заданої реакції треба виразити аналітичну залежність зміни ізобарної теплоємності  $\Delta C_p$  і ізобарного теплового ефекту  $\Delta H^0_T$  від температури  $T$  (дивись приклад розв'язування ДЗ №1 п.2 і п.3).
2. Якщо залежність теплового ефекту реакції від температури має екстремальний характер, тобто перебігає через максимум, або мінімум, то при критичній температурі  $T_{кр}$  зміна теплоємності буде дорівнювати нулю ( $\Delta C_p = 0$ ). Вирішуємо рівняння і знаходимо критичну температуру.
3. Припустимо, що знайдена  $T_{кр}=973K$ . Тоді розраховуємо ізобарні теплові ефекти  $\Delta H^0_T$  при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200K.
4. Будуємо графічну залежність  $\Delta H^0_T = f(T)$ .
5. Визначаємо, як відрізняється  $\Delta H$  від  $\Delta U$  при температурі  $T_{кр}$ .

### Практичне завдання 1

(Друге начало термодинаміки. Ентропія.)

1. Обчисліть зміну ентропії при нагріванні (охолодженні) 4 кг речовини А від  $T_1$  до  $T_2$ , якщо відомі температури його плавлення та кипіння, теплоємності в рідкому, твердому та газоподібному стані, теплоти плавлення й випаровування.

2. Обчисліть зміну ентропії, енергії Гіббса, енергії Гельмгольца, внутрішньої енергії, роботи розширення, якщо 50 моль речовини, пари котрої підпорядковуються законам ідеальних газів, переходить при нормальній температурі кипіння з рідкого в газоподібний стан.

№	Речовина	Формула	$T_1$ °C	$T_2$ °C	$T_{пл}$ °C	$T_{кип}$ °C	$\Delta H_{пл}$ , кДж моль	$\Delta H_{вип}$ , кДж моль	Теплоємність, кДж/кг·К		
									$C_p^{тв}$	$C_p^{ж}$	$C_p^g$
1	Бензол	$C_6H_6$	-10	100	5,5	80,1	9,95	30,76	1,468	1,734	1,422
2	Толуол	$C_6H_5CH_3$	-100	120	-95	110,6	6,62	37,99	0,921	1,69	1,281
3	Бензиловий спирт	$C_6H_5CH_2OH$	-15,3	215	-15,3	204,7	8,97	50,48	–	2,014	1,36
4	Плюмбум(II) хлорид	$PbCl_2$	400	1000	495	953	23,85	128,9	0,277	0,375	0,199
5	1,4-діоксан	$C_4H_8O_2$	11,8	120	11,8	101,3	12,85	35,77	–	1,735	1,25
6	Етилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	-83,6	90	-83,6	77,2	10,48	32,26	–	1,928	1,3
7	Діетиловий етер	$C_2H_5OC_2H_5$	-120	50	-116,3	34,6	7,537	26,6	1,256	2,321	1,93
8	Бутанол	$C_4H_9OH$	-79,9	150	-79,9	117,5	9,28	52,3	–	2,435	1,6
9	Піридин	$C_5H_5N$	-50	130	-41,8	115,3	–	35,54	0,8	1,714	1,4
10	Бром	$Br_2$	-20	79	-7,1	59,2	10,551	20,73	0,674	0,461	0,225
11	Вода	$H_2O$	-20	100	0	100	6,009	42,7	0,570	4,187	1,92
12	Ртуть	$Hg$	-40	360	-38,89	356,66	2,30	59,23	0,141	0,14	0,104
13	Трихлорметан	$CHCl_3$	-63,5	90	-63,5	61,3	9,211	31,42	–	0,963	0,545
14	Етанол	$C_2H_5OH$	-15,6	115	-15,6	78,5	5,02	42,30	–	2,453	1,399
15	Ацетон	$CH_3OCH_3$	-100	70	-95,35	56,24	5,69	29,67	2,261	2,177	1,129

16	н-Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	-129,7	50	-129,7	36,074	8,42	26,43	–	1,666	1,2
17	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,554	81,40	6,554	81,40	2,63	33,03	–	1,810	–
18	Мурашина кислота	HCOOH	0	130	8,2	100,7	12,687	23,112	1,620	2,135	1,058
19	о-Ксилол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-25,17	160	-25,17	144,41	11,282	367,3	–	1,717	1,891
20	Фосген	COCl <sub>2</sub>	-118	25	-118	8,3	5,74	24,39	–	1,024	0,988
21	Хлор	Cl <sub>2</sub>	-100,7	-20	-100,7	-33,8	6,406	20,41	–	0,5	0,471
22	Калій	K	10	900	63,55	791	2,38	79,2	0,754	1,2	0,9
23	Аміак	NH <sub>3</sub>	-77,7	-10	-77,7	-33,6	5,655	23,33	–	4,742	2,065
24	Натрій	Na	50	1000	97,9	886	2,64	90,1	1,225	1,3	0,904
25	Фосфор трихлорид	PCl <sub>3</sub>	-93,7	100	-93,7	75,3	–	30,5	–	0,957	0,540
26	Етилен-гліколь	OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-12,6	250	-12,6	197,85	11,23	65,58	–	2,433	1,503
27	Пропанол	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-126,2	120	-126,2	97,2	5,19	48,12	–	2,388	1,789
28	Тетрахлор-метан	CCl <sub>4</sub>	-22,9	100	-22,9	76,8	2,512	30,021	–	0,846	0,543
29	Цинк	Zn	300	419,5	419,5	906,2	7,24	115,3	0,384	–	–
30	Оцтова кислота	CH <sub>3</sub> COOH	-10	120	16,8	118,1	11,53	23,36	2,039	2,01	1,197

### Приклад розв'язування задачі

Речовина: CH<sub>3</sub>–OH; g = 25 кг.;

T<sub>1</sub> = 175,3 К; T<sub>2</sub> = 400 К;

T<sub>пл</sub> = 175,3 К; ΔH<sub>пл</sub> = 3,17·10<sup>3</sup> Дж/моль;

T<sub>кип</sub> = 337,9 К; ΔH<sub>вип</sub> = 35,296·10<sup>3</sup> Дж/моль;

C<sub>p</sub><sup>рід</sup> = 2,512·10<sup>3</sup> Дж/кг·К; C<sub>p</sub><sup>газ</sup> = 1,371·10<sup>3</sup> Дж/кг·К.

1. Змінення ентропії 25 кг CH<sub>3</sub>–OH при нагріві від T<sub>1</sub> = 175,3 К до T<sub>2</sub> = 400 К дорівнює сумі ΔS для кількох стадій:

I - плавлення CH<sub>3</sub>–OH при T<sub>пл</sub> = 175,3 К ΔS<sub>1</sub>,

II - нагрів CH<sub>3</sub>–OH<sub>(рід)</sub> від T<sub>пл</sub> = 175,3 К до T<sub>кип</sub> = 337,9 К ΔS<sub>2</sub>,

III - кипіння CH<sub>3</sub>–OH при T<sub>кип</sub> = 337,9 К ΔS<sub>3</sub>,

IV - нагрів CH<sub>3</sub>–OH<sub>(г)</sub> від T<sub>кип</sub> = 337,9 К до T<sub>2</sub> = 400 К ΔS<sub>4</sub>.

Сумарна зміна ентропії буде складати: ΔS<sub>Σ</sub> = ΔS<sub>1</sub> + ΔS<sub>2</sub> + ΔS<sub>3</sub> + ΔS<sub>4</sub>,

де ΔS<sub>2</sub>, ΔS<sub>4</sub> – зміна ентропії при нагріві рідкого та газоподібного CH<sub>3</sub>–OH відповідно;

ΔS<sub>1</sub>, ΔS<sub>3</sub> – зміна ентропії при плавленні та кипінні.

$$\text{Знаходимо кількість речовини } n = \frac{g}{M} = \frac{25000 \text{ г}}{32 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 781,25 \text{ моль}.$$

$$\Delta S_1 = n \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 781,25 \cdot \frac{3,17 \cdot 10^3}{175,3} = 14127,56 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_3 = n \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T_{\text{кип}}} = 781,25 \cdot \frac{35,296 \cdot 10^3}{337,9} = 81611,6 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_2 = g \cdot C_p^{\text{рід}} \cdot \ln \frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{пл}}} = 25 \cdot 2,512 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{337,9}{175,3} = 41320 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_4 = g \cdot C_p^{\text{газ}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип}}} = 25 \cdot 1,371 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{400}{337,9} = 5782,7 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_{\Sigma} = 14127,56 + 81611,6 + 41320 + 5782,7 = 142841,86 \text{ Дж/К}.$$

2. Зміна ентальпії при випаровуванні 50 молей метанолу дорівнює:  
 $\Delta H = n \Delta H_{\text{вип}} = 50 \cdot 35,296 \cdot 10^3 = 1764800 \text{ Дж} = 1764,8 \text{ кДж}.$

Зміну енергії Гіббса розраховують за формулою:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = n \Delta H_{\text{кип}} - T_{\text{кип}} \frac{n \Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = 50 \cdot 35,296 \cdot 10^3 - 337,9 \cdot \frac{50 \cdot 35,296 \cdot 10^3}{337,9} = 0.$$

Для процесу випаровування, що відбувається за сталих тиску і температури, зміну енергії Гельмгольца можна розрахувати таким чином:

$$\Delta A = \Delta G - nRT = 0 - 50 \cdot 8,31 \cdot 337,9 = -140397,5 \text{ Дж}.$$

Робота розширення в ізобарно-ізотермічних умовах

$$W = nRT = 140397,5 \text{ Дж}.$$

За цих умов зміна внутрішньої енергії пов'язана зі зміною ентальпії рівнянням

$$\Delta H = \Delta U + nRT, \text{ звідки знаходимо:}$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT = 1764800 - 50 \cdot 8,31 \cdot 337,9 = 1624402,6 \text{ Дж}.$$

### **Практичне завдання 2** (Хімічна рівновага.)

Газоподібні речовини **A** і **B** реагують за наведеним рівнянням з утворенням газоподібної речовини **C**.

1. Виразіть константи рівноваги  $K_p$  і  $K_c$  реакції через рівноважну кількість речовини **C**, яка дорівнює  $x$ , якщо вихідні речовини взято в стехіометричних кількостях, рівноважний тиск в системі складає **P**, а температура **T**.

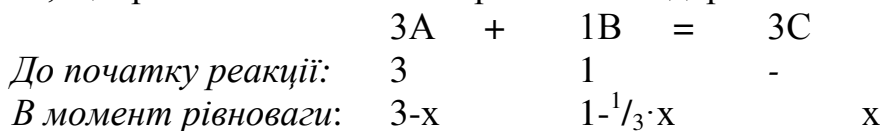
2. Розрахуйте величини  $K_p$  і  $K_c$  за  $T=700 \text{ К}$ , якщо  $P = 100 \text{ Па}$ , а  $x = 0,25$ .

Варіант	Реакція	Варіант	Реакція
1	$A + B = 1/2C$	11	$2A + 1/2 B = 3C$
2	$1/2A + B = 2C$	12	$2A + 3B = 2C$
3	$3A + B = C$	13	$3A + 1/2 B = 3C$
4	$2A + 3B = 3C$	14	$3A + 1/2 B = 2C$
5	$2A + 1/2 B = 2C$	15	$1/2A + 1/2B = 2C$
6	$3A + 1/2 B = C$	16	$1/2A + 1/2B = 3C$
7	$A + 2B = C$	17	$A + 3B = 3C$
8	$A + B = 3C$	18	$3A + B = C$
9	$1/2A + B = 2C$	19	$A + 2B = 2C$
10	$1/2 A + B = 3C$	20	$A + 2B = 4C$

## Приклад розв'язування задачі

Дана реакція:  $3A + B = 3C$

За умовами задачі речовини А та В взяли у стехіометричних кількостях, тобто  $n_{0A} = 3$  моль і  $n_{0B} = 1$  моль. Виражаємо рівноважні кількості А та В, прийняв, що рівноважна кількість речовини С дорівнює  $x$ .



Запишемо константу рівноваги  $K_n$  для заданої реакції:  $K_n = \frac{\bar{n}_C^3}{\bar{n}_A^3 \cdot \bar{n}_B}$

де  $\bar{n}_i$  - рівноважна кількість речовин.

Тоді:

$$K_n = \frac{x^3}{(3-x)^3 \cdot (1-\frac{1}{3}x)}$$

$K_n$  пов'язана з  $K_p$  і  $K_c$  наступним співвідношенням:

$$K_p = K_n \cdot \left(\frac{P}{\sum n}\right)^{\Delta n}; \quad K_p = K_c(RT)^{\Delta n};$$

Кількість речовини в рівноважній суміші складає:

$$\sum n = 3 - x + 1 - \frac{1}{3}x + x = 4 - \frac{1}{3}x,$$
$$\Delta n = 3 - (3 + 1) = -1 \text{ моль.}$$

Оскільки  $\Delta n = -1$  моль, то запишемо  $K_p$ , через рівноважну кількість речовини С ( $x$ ) та рівноважний тиск  $P$ :

$$K_p = \frac{x^3}{(3-x)^3 \cdot (1-\frac{1}{3}x)} \cdot \left(\frac{P}{4-\frac{1}{3}x}\right)^{-1}$$

### *Практичне завдання 3 (Хімічна рівновага.)*

Хімічна реакція  $A = B + C$  перебігає в газовій фазі за температури  $T$ .

1. Виразити склад рівноважної газової суміші, якщо вихідні речовини реагують у стехіометричних кількостях, а рівноважна кількість одного із продуктів дорівнює  $x$ ;
2. Розрахувати склад рівноважної суміші та вихід продукту (ВП), якщо рівноважний тиск в системі  $P$ , а константа рівноваги за температури  $T$  дорівнює  $K_p$ .
3. Розрахувати константу рівноваги  $K_c$ .

№	T, K	P, Па	K <sub>p</sub>	№	T, K	P, Па	K <sub>p</sub>
1	500	100	10	16	500	400	900
2	550	120	50	17	550	420	950
3	600	140	100	18	600	440	1000
4	650	160	150	19	650	460	10
5	700	180	200	20	700	480	50
6	750	200	250	21	750	500	100
7	800	220	300	22	800	100	150
8	850	240	350	23	850	120	200
9	900	260	400	24	900	140	250
10	950	280	450	25	950	160	300
11	1000	300	500	26	1000	180	350
12	1050	320	550	27	1050	200	400
13	1100	340	600	28	1100	220	450
14	1150	360	700	29	1150	240	500
15	1200	380	800	30	1200	260	550

**Домашнє завдання №2**  
**(Хімічна рівновага)**

Хімічна реакція перебігає в газовій фазі за температури **T**.

1. Розрахувати стандартний тепловий ефект реакції ( $\Delta H^0_{298}$ );
2. Розрахувати стандартну зміну ентропії реакції ( $\Delta S^0_{298}$ );
3. Знайти зміну коефіцієнтів **a, b, c, c'** для заданої реакції ( $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ );
4. Виписати із довідника або розрахувати коефіцієнти  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$  рівняння Темкіна-Шварцмана;
5. Знайти зміну стандартної енергії Гіббса (стандартну спорідненість) реакції ( $\Delta G^0_T$ );
6. Розрахувати стандартну константу рівноваги реакції  $K^0$ ;
7. Розрахувати константу рівноваги реакції  $K_p$ ;
8. Виразіть склад рівноважної газової суміші через рівноважну кількість продукту, яка дорівнює **x**, якщо вихідні речовини взяті у **стехіометричних кількостях**,
9. Розрахувати склад рівноважної суміші, знайти вихід продукту, якщо рівноважний тиск в системі дорівнює  $P = 10^5$  Па.

№	Реакція	T, K	№	Реакція	T, K
1	$C_2H_5OH = CH_3COH + H_2$	500	18	$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$	1100
2	$CH_4 + CO = CH_3CHO$	600	19	$CH_3COH + H_2 = C_2H_5OH$	1200
3	$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	700	20	$CH_3CHO = CH_4 + CO$	1300
4	$CHON + H_2 = CH_3OH$	800	21	$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$	1400

5	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	900	22	$CH_3OH = CHOH + H_2$	1500
6	$C_2H_5COH + H_2 = C_3H_7OH$	1000	23	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	1000
7	$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$	1100	24	$C_3H_7OH = C_2H_5COH + H_2$	1100
8	$C_3H_6 + H_2O = C_3H_7OH$	1200	25	$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$	1200
9	$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$	1300	26	$C_3H_6 + H_2O = C_3H_7OH$	1300
10	$C_3H_4 + H_2 = C_3H_6$	1400	27	$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$	1400
11	$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	1500	28	$C_3H_4 + H_2 = C_3H_6$	1500
12	$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$	500	29	$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	1000
13	$(CH_3)_2CO = C_2H_6 + CO$	600	30	$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$	1100
14	$C_4H_8 + H_2O = C_4H_9OH$	700	31	$C_2H_6 = C_2H_2 + 2H_2$	950
15	$C_5H_{11}OH = C_5H_{10} + H_2O$	800	32	$CO + 2H_2 = CH_3OH$	1050
16	$C_2H_6 + C_3H_6 = C_5H_{12}$	900	33	$CH_4 + I_2 = CH_3I + HI$	850
17	$C_2H_6 + C_2H_4 = C_4H_{10}$	1000	34	$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$	800

### Приклад розв'язування домашньої задачі № 2

Для хімічної реакції:  $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$ , розрахуйте склад рівноважної газової суміші та вихід продукту ВП( $C_4H_8$ ) за  $T = 600$  К, якщо рівноважний тиск складає  $P = 10^3$  Па.

Речовина	$\Delta H_{f,298,i}^0$ , кДж/моль	$S_{298,i}^0$ , Дж/мольК	$C_p^0 = f(T)$ , Дж/(моль · К)			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$C_4H_{10}$	-126,15	310,12	18,23	303,56	-92,65	-
$C_4H_8$	-0,13	305,6	21,47	258,4	-80,84	-
$H_2$	0	130,52	27,28	3,26	-	0,5

1) Стандартну спорідненість (стандартну зміну енергії Гібса) при температурі  $T$  розраховуємо за методом Тьомкіна – Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \cdot (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_2).$$

2) Визначаємо тепловий ефект реакції при 298 К:

$$\Delta H_{298}^0 = (1\Delta H_{f,298}^0(C_4H_8) + 1\Delta H_{f,298}^0(H_2)) - 1\Delta H_{f,298}^0(C_4H_{10}) =$$

$$= (1\text{ моль} \cdot (-0,13\text{ кДж/моль}) + 0) - 1\text{ моль} \cdot (-126,15) = +126,02 \text{ кДж} = 126020 \text{ Дж}.$$

3) Обчислюємо зміну ентропії при 298 К:

$$\Delta S_{298}^0 = (1S_{298}^0(C_4H_8) + 1S_{298}^0(H_2)) - 1S_{298}^0(C_4H_{10}) = (1\text{ моль} \cdot 305,6$$

$$\text{ Дж/мольК} + 1\text{ моль} \cdot 130,52\text{ Дж/мольК}) - 1\text{ моль} \cdot 310,12 \text{ Дж/мольК} = 126 \text{ Дж/К}.$$

4) Розраховуємо коефіцієнти в рівнянні  $\Delta C_p^0 = f(T)$ .

$$\Delta a = (a(C_4H_8) + a(H_2)) - a(C_4H_{10}) = 21,47 + 27,28 - 18,23 = 30,52$$

$$\Delta b = (b(C_4H_8) + b(H_2)) - b(C_4H_{10}) = (258,4 + 3,26 - 303,56) \cdot 10^{-3} = -41,9 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = (c(C_4H_8) + c(H_2)) - c(C_4H_{10}) = (-80,84 + 0 - (-92,56)) \cdot 10^{-6} = 11,72 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta c' = (c'(C_4H_8) + c'(H_2)) - c'(C_4H_{10}) = (0 + 0,5 - 0) \cdot 10^{-5} = 0,5 \cdot 10^{-5}$$

Для  $T = 600$  К згідно з довідником :  $M_0 = 0,1962$ ;  $M_1 = 0,0759 \cdot 10^3$ ;

$M_2 = 0,0303 \cdot 10^6$ ;  $M_2 = 0,1423 \cdot 10^{-5}$ .

Тоді, стандартна зміна енергії Гібса при 600 К складає:

$$\Delta G_{600}^0 = 126020 - 600 \cdot (126) - 600 \cdot [30,52 \cdot 0,1962 + (-41,9 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,0759 \cdot 10^3 + 11,72 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0303 \cdot 10^6 + 0,5 \cdot 10^5 \cdot 0,1423 \cdot 10^{-5}] = 48,479 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

5) Розрахуємо стандартну константу рівноваги:

$$K_T^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{48,479 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 600 \text{ К}}\right) = e^{-9,7} = 6 \cdot 10^{-5}$$

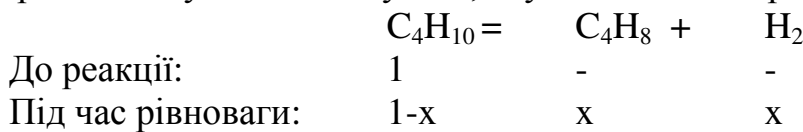
6) Розрахуємо константу рівноваги  $K_P$ :

$$K_P = K^0 (101325 \text{ Па})^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (1+1) - 1 = +1$$

$$K_P = 6 \cdot 10^{-5} (101325 \text{ Па})^{+1} = 6,1 \text{ Па}$$

7) Виразимо склад рівноважної газової суміші для заданої реакції через рівноважну кількість бутена, яку позначимо через  $x$ .



Знайдемо сумарну кількість газоподібних речовин в рівноважній суміші:

$$\Sigma n = 1 - x + x + x = 1 + x$$

Застосуємо закон Дальтона, і виразимо парціальні тиски газоподібних учасників реакції, враховуючи, що тиск в системі дорівнює  $P$ .

Закон Дальтона: парціальний тиск газу в газовій суміші дорівнює добутку

його мольної частки на загальний тиск ( $P_i = \frac{n_i}{\Sigma n} P$ )

$$P(C_4H_8) = \frac{x}{1+x} P, \quad P(H_2) = \frac{x}{1+x} P, \quad P(C_4H_{10}) = \frac{1-x}{1+x} P,$$

Запишемо вираз константи швидкості, вираженої через рівноважні тиску газоподібних речовин  $K_P$ :

$$K_P = \frac{P(C_4H_8) \cdot P(H_2)}{P(C_4H_{10})}$$

Підставимо вирази для парціальних тисків газів у вираз для константи рівноваги і спростимо:

$$K_P = \frac{xx(1+x)P^2}{(1+x)(1+x)(1-x)P} = \frac{x^2 P}{1-x^2}$$

Підставимо в отриманий вираз задані в умові завдання величини  $K_P$ ,  $P=10^3 \text{ Па}$  і знайдемо рівноважну кількість  $C_4H_8$ :

$$\frac{x^2 \cdot 10^3}{1-x^2} = 6,1$$

Вирішимо рівняння і знайдемо  $x$ .

$$x^2 \cdot 10^3 = 6,1 \cdot (1 - x^2)$$

$$x^2 \cdot 10^3 - 6,1 \cdot x^2 = 6,1$$

$$993,9 \cdot x^2 = 6,1$$

$$x^2 = \frac{6,1}{993,9} = 6,14 \cdot 10^{-3}$$

$$x = \sqrt{6,14 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{ моль}$$

Таким чином, склад рівноважної газової суміші буде таким:



Під час рівноваги:  $1-x$                        $x$                        $x$   
 0,922 моль    0,078 моль    0,078 моль

Розрахуємо вихід бутена ( $C_4H_8$ ):

$$VP(C_4H_8) = \frac{x}{\Sigma x} \cdot 100\% = \frac{0,078}{1+0,078} \cdot 100\% = 7,24\%$$

#### **Практичне завдання 4**

#### **(Фазова рівновага в однокомпонентних системах.)**

Задана рідина кипить при температурі  $T_1$  та стандартному тиску ( $P_1=101325\text{Па}$ ). За тиску  $P_2$  рідина кипить при температурі  $T_2$ . С допомогою рівняння Клапейрона-Клаузіуса для двох температур:

1. Розрахувати молярну та питому теплоту випаровування рідини;
2. Розрахувати температуру кипіння рідини за тиску  $P_3$ ;
3. Розрахувати тиск ( $P_4$ ), при якому температура кипіння зросте на  $20^\circ\text{C}$  відносно  $T_1$ .
4. Яку кількість теплоти треба надати 100 г. (0,1 кг) рідини, щоб перетворити її в пар? Вважати, що рідина знаходиться при температурі кипіння.

Варіант	Рідина	Формула	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$P_2, \text{Па}$	$P_3, \text{Па}$
1	Анілін	$C_6H_5NH_2$	184,4	192,6	125000	185000
2	Ацетон	$CH_3COCH_3$	56,24	64,5	132000	190000
3	Бензол	$C_6H_6$	80,1	93,8	150000	200000
4	Бензол	$C_6H_6$	80,1	93,8	150000	200000
5	Бутанол	$C_4H_9OH$	117,5	122,7	125000	205000
6	Вода	$H_2O$	100	120,7	202000	215000
7	Гексан	$C_6H_{12}$	68,95	86,2	165000	120000
8	Дібромметан	$CH_2Br_2$	97	118,9	195000	250000
9	Дібутиловий етер	$C_3H_7OC_3H_7$	142	160,5	160000	125000

10	Діхлорметан	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	55,8	170000	130000
11	Діетиловий етер	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34,6	51,7	175000	135000
12	Ізобутиловий спирт	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	107,2	126,2	195000	155000
13	Масляна кислота	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	163,2	190,3	200000	160000
14	Мурашина кислота	HCOOH	100,7	139,8	205000	165000
15	Нітрометан	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	101,2	128,9	215000	170000
16	н-Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	36,1	41,3	120000	224000
17	Піридин	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	115,3	124,3	130000	125000
18	Пропанол	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	97,2	104,1	135000	132000
19	Тетрахлорметан	CCl <sub>4</sub>	76,54	87,8	140000	145000
20	Толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110,6	122,5	145000	150000
21	Трихлорметан	CHCl <sub>3</sub>	61,3	73,3	150000	125000
22	Трихлороцтова кислота	CCl <sub>4</sub> COOH	195	209,2	155000	205000
23	Оцтова кислота	CH <sub>3</sub> COOH	118,1	129,9	125000	125000
24	Фосген	COCl <sub>2</sub>	8,3	21,2	160000	165000
25	Хлорбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	131,7	151,2	165000	160000
26	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	81,4	98,6	170000	170000
27	Циклопентан	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	49,3	76,6	224000	175000
28	Етанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,3	90,3	180000	140000
29	Етилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,2	97,3	185000	145000
30	Етиленгліколь	ОНС <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ОН	197,3	216,2	190000	150000

### Приклад розв'язування задачі.

Дано: Рідина – Бром (Br<sub>2</sub>); T<sub>1</sub> = 59,2; T<sub>2</sub> = 77,5; P<sub>2</sub> = 150000 Па; P<sub>3</sub> = 200000 Па

Для розв'язання задачі скористуємось рівнянням Клапейрона-Клаузіуса в інтегральному вигляді:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \text{ або } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1. Розрахуємо молярну теплоту випаровування (кипіння) рідини:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1},$$

Перерахуємо значення температур до абсолютної шкали:

$$T_1 = 59,2 + 273 = 332,2\text{K}; T_2 = 77,5 + 273 = 350,5\text{K}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 332,2\text{К} \cdot 350,5\text{К}}{350,5\text{К} - 332,2\text{К}} \ln \frac{150000}{101325} = 20,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Знайдемо питому теплоту випаровування бромю, для цього спочатку розрахуємо його молекулярну масу  $M(\text{Br}_2) = 160 \text{ г/моль} = 0,16 \text{ кг/моль}$ :

$$\Delta H_{\text{уд}} = \frac{\Delta H_{\text{мол}}}{M} = \frac{20,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{0,16 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 129,37 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

2. Розрахуємо температуру кипіння бромю ( $T_3$ ) за тиску  $P_3$ .

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} = \frac{R}{\Delta H_{\text{исп}}} \ln \frac{P_3}{P_1}; \quad \frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{\text{исп}}} \ln \frac{P_3}{P_1}$$

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{332,2\text{К}} - \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}{20700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}} \ln \frac{200000 \text{ Па}}{101325 \text{ Па}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{К}}$$

$$T_3 = \frac{1}{2,74 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}} = 365,3\text{К}$$

3. Розрахуємо тиск ( $P_4$ ) за якого температура кипіння бромю буде дорівнювати  $T_4 = T_1 + 20\text{К} = 332,2\text{К} + 20\text{К} = 352,2\text{К}$ :

$$\ln P_4 = \ln P_1 + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{T_4 - T_1}{T_4 \cdot T_1} \right)$$

$$\ln P_4 = \ln 101325 \text{ Па} + \frac{20700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} \left( \frac{352,2\text{К} - 332,2\text{К}}{352,2\text{К} \cdot 332,2\text{К}} \right) = 11,95$$

Коли тиск становитиме  $P_4 = e^{11,95} = 154817 \text{ Па}$  бром буде кипіти при  $352,2\text{К}$ .

4. Для того, щоб перевести  $0,1 \text{ кг}$  бромю в пару при температурі кипіння необхідно надати тепла:

$$Q = \Delta H_{\text{пит}} \cdot m = 129,37 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot 0,1 \text{ кг} = 12,94 \text{ кДж}$$

### Домашнє завдання №3

**(Фазові рівноваги в однокомпонентних системах.)**

За залежністю тиску насиченої пари від температури і густини речовини  $A$  у твердому і рідкому станах ( $d_{\text{ТВ}}$  і  $d_{\text{Рід}}$  в  $\text{кг/м}^3$ ) в потрібній точці:

- 1) побудуйте графік залежності  $\ln p$  від  $1/T$ ;
- 2) визначить за графіком координати потрібної точки;
- 3) розрахуйте середню теплоту випаровування і сублімації;
- 4) визначить теплоту плавлення речовини при температурі потрібної точки;
- 5) обчисліть  $dT/dp$  для процесу плавлення при температурі потрібної точки;

- 6) обчисліть температуру плавлення речовини при тиску  $P$ ;  
 7) обчисліть зміну ентропії, енергії Гіббса, енергії Гельмгольца, ентальпії і внутрішньої енергії для процесу сублімації 100 моль речовини в потрійної точці;

варіант	Стан				Додаткові умови
	твердий		рідкий		
	T, К	P, Па	T, К	$P_{0,1}$ , Па	
1	268	277	270	398	$M_1 = 18$ г/моль $P = 40,5 \cdot 10^5$ Па $d_{ТВ} = 918$ $d_{P_{ід}} = 1000$
	269	310	273	498	
	270	350	274	536	
	272	431	277	671	
	273	498	280	837	
			283	1000	
		288	1400		
2	250	7674	260	23327	$M_1 = 27$ г/моль $P = 800 \cdot 10^5$ Па $d_{ТВ} = 718$ $d_{P_{ід}} = 709$
	254	12438	265	27190	
	257	16250	270	31860	
	259	19995	278	40290	
	260	23327	282	46201	
3	55	1636	60	10533	$M_1 = 28$ г/моль $P = 500 \cdot 10^5$ $d_{ТВ} = 1026$ $d_{P_{ід}} = 808$
	58	3800	64	17329	
	60	7223	66	22394	
	62	11766	68	27993	
	64	17329	69	31993	
			71	39990	
4	100	4132	109	23000	$M_1 = 30$ г/моль $P = 900 \cdot 10^5$ Па $d_{ТВ} = 1272$ $d_{P_{ід}} = 1260$
	104	8531	112	29653	
	107	13679	114	34738	
	109	18736	115	37809	
	111	24981	116	41527	
	112	29653	117	46018	
5	229	133	273	4786	$M_1 = 32$ г/моль $P = 300 \cdot 10^5$ Па $d_{ТВ} = 837$ $d_{P_{ід}} = 825$
	248	695	283	6665	
	257	1333	298	12154	
	267	2966	307	16396	
	273	4786	313	18929	
			317	21328	
6	173	7330	190	30130	$M_1 = 34$ г/моль $P = 450 \cdot 10^5$ Па
	178	11600	195	35092	

	183 187 190	16795 23235 30130	201 208 215 222	43038 52697 64265 76422	$d_{TB} = 1010$ $d_{P_{ид}} = 980$
7	196 203 213 220	101325 190461 402360 648480	213 220 228 236 241 245	577714 648480 740942 851668 943210 1020620	$M_1 = 44 \text{ г/моль}$ $P = 750 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{TB} = 1542$ $d_{P_{ид}} = 1510$
8	277 278 279 280 281	1550 1706 1879 2044 2250	278 279 281 283 285 288	1870 1992 2250 2569 2932 3537	$M_1 = 46 \text{ г/моль}$ $P = 950 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{TB} = 1240$ $d_{P_{ид}} = 1230$
9	232 234 237 240 243 245 246	26493 31617 39577 49403 62500 72400 78647	240 246 248 249 253 254	64751 78647 83979 86645 96942 100508	$M_1 = 52 \text{ г/моль}$ $P = 350 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{TB} = 3010$ $d_{P_{ид}} = 2955$
10	378 381 383 386 389 392	7120 8169 9033 10397 11997 13997	382 388 392 395 398 401	10000 12205 13997 15290 16975 18800	$M_1 = 254 \text{ г/моль}$ $P = 200 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{TB} = 3960$ $d_{P_{ид}} = 3900$
11	261 265 271 278 285 293	2002 2900 5250 9574 16247 26660	281 293 302 309 313 316	17300 26660 36637 46383 53428 60640	$M_1 = 58 \text{ г/моль}$ $P = 700 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{TB} = 822$ $d_{P_{ид}} = 812$
12	183 188 194 199	294 586,5 1509 3000	199 204 214 223	4571 5305 7570 10689	$M_1 = 64 \text{ г/моль}$ $P = 1000 \cdot 10^5$ $d_{TB} = 1600$ $d_{P_{ид}} = 1560$

	204	5305	230 243	13328 20676	
13	135 137 140 142 144 146	2000 2666 4200 5600 7650 10000	139 141 144 146 149 152	5600 6727 8665 10000 12663 15500	$M_1 = 68$ г/моль $P = 200 \cdot 10^5$ Па $d_{TB} = 1450$ $d_{P_{ид}} = 1434$
14	274 275 276 277 278	2780 3102 3524 3995 4514	276 278 281 283 287 290	4000 4514 5265 6000 7390 8930	$M_1 = 78$ г/моль $P = 900 \cdot 10^5$ Па $d_{TB} = 893$ $d_{P_{ид}} = 890$
15	177,3 180 182 184 185,5	15996 19995 23994 28659 32992	180 185,5 188 191 194 197	24390 32992 37363 43979 51987 59985	$M_1 = 81$ г/моль $P = 900 \cdot 10^5$ Па $d_{TB} = 893$ $d_{P_{ид}} = 890$
16	100 102 105 107 112 116	10675 13995 19876 26642 45846 68649	112 116 117 118 119 120	54000 68649 72782 77980 82646 87711	$M_1 = 83,5$ г/моль $P = 800 \cdot 10^5$ Па $d_{TB} = 3330$ $d_{P_{ид}} = 2150$
17	272 273 275 277 280 282	3322 3500 3875 4333 5100 5798	276 279 282 284 286 288	4620 5174 5798 6305 6830 7400	$M_1 = 84$ г/моль $P = 120 \cdot 10^5$ Па $d_{TB} = 796$ $d_{P_{ид}} = 788$
18	378 382 386 389 393	160 238 370 482 680	383 393 397 401 404 408	400 680 818 973 1133 1408	$M_1 = 122$ г/моль $P = 850 \cdot 10^5$ Па $d_{TB} = 1105$ $d_{P_{ид}} = 1095$
19	208 210	20296 23048	218 224	47264 59985	$M_1 = 127,5$ г/моль $P = 500 \cdot 10^5$ Па

	213	28303	227	66300	$d_{TB} = 2970$
	216	35991	230	74704	$d_{P_{ид}} = 2850$
	220	45988	233	83156	
	224	59985	235	90468	
20	335	267	348	1100	$M_1 = 128 \text{ г/МОЛЬ}$
	339	352	354	1266	$P = 180 \cdot 10^5 \text{ Па}$
	343	533	358	1400	$d_{TB} = 1145$
	348	733	364	1600	$d_{P_{ид}} = 982$
	353	1040	369	1800	
	358	1400	374	2050	
21	233	231	244	934	$M_1 = 154 \text{ г/МОЛЬ}$
	240	434	253	1319	$P = 60,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$
	246	721	270	2465	$d_{TB} = 1680$
	252	1213	282	3607	$d_{P_{ид}} = 1650$
	253	1319	290	4310	
			304	6336	
22	418	133	491	5332	$M_1 = 174 \text{ г/МОЛЬ}$
	447	667	505	8020	$P = 220 \cdot 10^5 \text{ Па}$
	460	1333	523	13300	$d_{TB} = 954$
	475	2666	541	20553	$d_{P_{ид}} = 948$
	491	5332	552	26593	
			565	36145	
23	252	10950	258	22112	$M_1 = 27 \text{ г/МОЛЬ}$
	255	14198	260	23327	$P = 500 \cdot 10^5 \text{ Па}$
	257	17344	263	25703	$d_{TB} = 718$
	260	23327	267	29095	$d_{P_{ид}} = 709$
			275	36810	
			281	45000	
24	106	12487	109	23000	$M_1 = 30 \text{ г/МОЛЬ}$
	108	17326	112	29653	$P = 500 \cdot 10^5 \text{ Па}$
	110	23000	113	32057	$d_{TB} = 1272$
	112	29653	114	35438	$d_{P_{ид}} = 1260$
			116	42067	
			117	46800	
25	180	13905	186	27117	$M_1 = 34 \text{ г/МОЛЬ}$
	185	21613	190	31192	$P = 500 \cdot 10^5 \text{ Па}$
	188	26874	195	37587	$d_{TB} = 1010$
	190	31192	202	47018	$d_{P_{ид}} = 980$
			209	59602	
26	279	1836	280	2200	$M_1 = 46 \text{ г/МОЛЬ}$

	280 281 282	2033 2234 2450	282 283 284 286	2450 2607 2754 3082	$P = 700 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\text{ТВ}} = 1240$ $d_{\text{Р ід}} = 1230$
27	275 280 288 293	7861 11570 19016 26660	287 293 300 305 310	21203 26660 33950 40987 48840	$M_1 = 58 \text{ г/моль}$ $P = 400 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\text{ТВ}} = 822$ $d_{\text{Р ід}} = 812$
28	142 143 145 146	5816 6671 8714 9997	143 145 146 148 150	7833 9243 9997 11758 13869	$M_1 = 68 \text{ г/моль}$ $P = 300 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\text{ТВ}} = 1450$ $d_{\text{Р ід}} = 1434$
29	61 62 63 64	8342 10818 13680 17329	62 64 65 67 68 70	13144 17329 19844 25583 28727 35436	$M_1 = 28 \text{ г/моль}$ $P = 300 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\text{ТВ}} = 1026$ $d_{\text{Р ід}} = 808$
30	1758 1788 1810 1835 1873	23 48 80 144 300	1832 1873 1905 1938 1956 1991 2040	219 300 387 486 573 720 957	$M_1 = 53 \text{ г/моль}$ $P = 500 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\text{ТВ}} = 6800$ $d_{\text{Р ід}} = 6750$

### Приклад розв'язання завдання

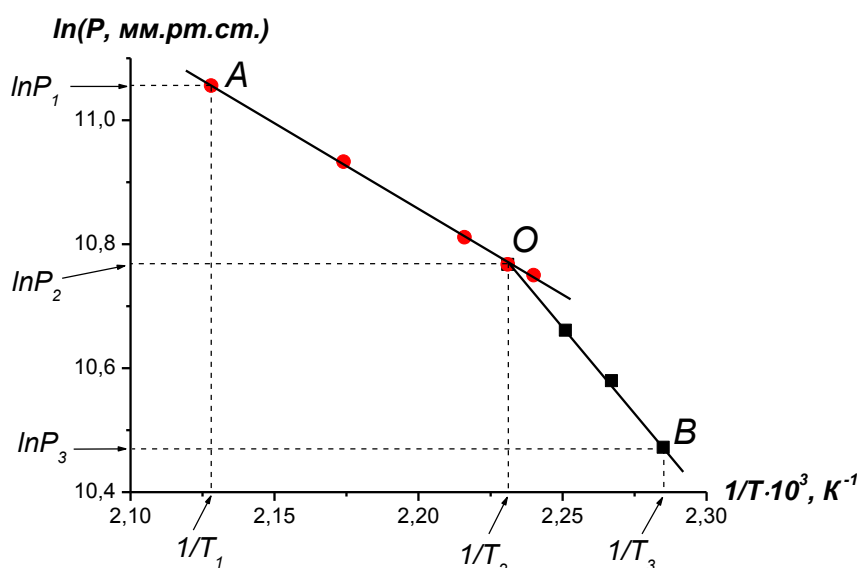
Надана залежність тиску насиченої пари від температури, густини речовини в твердому і рідкому станах ( $d_{\text{ТВ}}$  і  $d_{\text{Р ід}}$  в  $\text{кг/м}^3$ ) в потрійній точці.

Стан твердий		Стан рідкий		Умови
T, К	p, Па	T, К	p, Па	
437,7	35324	446,4	47000	$M_1 = 152$ $P = 300 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\text{ТВ}} = 985$ $d_{\text{Р ід}} = 977$
441,2	39323	<u>448,2</u>	<u>47454</u>	
444,2	42659	451,2	49563	
<u>448,2</u>	<u>47454</u>	460	55986	
		470	63317	

1. Побудуємо графік залежності  $\ln p$  від  $1/T$ .

Для креслення графіка перерахуємо  $p$  на  $\ln p$ , а  $T$  на  $1/T$ . Дані занесемо в допоміжну таблицю. Через точки, що характеризують твердий стан і через точки рідкого стану проводимо дві **прямі** лінії.

Стан			
твердий		рідкий	
$1/T \cdot 10^3$	$\ln p$	$1/T \cdot 10^3$	$\ln p$
2,285	10,4723	2,240	10,7580
2,267	10,5796	2,231	10,7675
2,251	10,6610	2,216	10,8110
2,231	10,7675	2,174	10,9329
		2,128	11,0559



2. Визначимо за графіком координати потрібної точки.

Точка перетину побудованих прямих є потрібна точка (т.  $O$ ).

Її координати:  $\ln p = 10,7675$  і  $1/T = 2,251 \cdot 10^{-3}$ , що відповідає:

тиску  $P_{\text{пт}} = 47454 \text{ Па}$  і температурі  $T_{\text{пт}} = 448,2 \text{ К}$ .

3. Обчислимо середню теплоту випаровування і сублімації.

Лінія  $AO$  є лінією випаровування, а лінія  $OB$  є лінією сублімації. Їх хід описується рівнянням Клапейрона-Клаузіуса у лінійному вигляді:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{Вип}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}; \quad \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{Субл}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

Графічним шляхом визначаємо кутові коефіцієнти побудованих прямих (похідну  $d \ln P / d \frac{1}{T}$ ). Для цього на прямих довільно обираємо по дві точки; із цих точок опускаємо проекції на осі, і знаходимо їх координати. Знайдені координати точок  $A$ ,  $O$  і  $B$  мають такі значення:

$$\ln P_1 = 11,054; \quad \frac{1}{T_1} = 2,127 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1};$$

$$\ln P_2 = 10,767; \frac{1}{T_2} = 2,231 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1};$$

$$\ln P_3 = 10,473; \frac{1}{T_3} = 2,285 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Знаходимо похідну лінії АО:

$$\frac{\Delta H_{\text{Вип}}}{R} = \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{11,054 - 10,767}{(2,231 - 2,127) \cdot 10^{-3}} = 2816,9 \text{ K}^{-1}.$$

Таким чином середня теплота випаровування дорівнює:

$$\Delta H_{\text{Вип}} = 8,314 \cdot 2816,9 = 23429,7 \text{ Дж/моль}.$$

Знаходимо похідну лінії АО:

$$\frac{\Delta H_{\text{Субл}}}{R} = \frac{\lg P_2 - \lg P_3}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}} = \frac{10,767 - 10,473}{(2,285 - 2,231) \cdot 10^{-3}} = 5365,85 \text{ K}^{-1}.$$

Розрахуємо середню теплоту сублимації.

$$\Delta H_{\text{Субл}} = 8,314 \cdot 5365,85 = 44611,7 \text{ Дж/моль}.$$

4. Визначимо теплоту плавлення речовини при температурі потрійної точки за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{Пл}} = \Delta H_{\text{Субл}} - \Delta H_{\text{Вип}} = 44611,7 - 23419,7 = 21192,0 \text{ Дж/моль}.$$

5. Обчислимо  $dT/dp$  для процесу плавлення при температурі потрійної точки.

Згідно з рівнянням Клапейрона – Клаузіуса

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{\text{ПТ}} \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{Пл}}},$$

де  $\Delta V = V_{\text{Рід}} - V_{\text{Тв}}$  є різниця мольних об'ємів речовини в рідкому і твердому станах відповідно. Мольні об'єми розрахуємо за даними густини речовини ( $d_{\text{Рід}}$  і  $d_{\text{Тв}}$ ) та її молярної маси ( $M = 152 \text{ г/моль}$ )

$$V_{\text{Рід}} = \frac{M}{d_{\text{Рід}}} \quad \text{і} \quad V_{\text{Тв}} = \frac{M}{d_{\text{Тв}}}.$$

$$\text{Тоді } \Delta V = M \left( \frac{1}{d_{\text{Рід}}} - \frac{1}{d_{\text{Тв}}} \right) = 152 \cdot 10^{-3} \left( \frac{1}{977} - \frac{1}{985} \right) = 1,264 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль},$$

$$\text{і} \quad \frac{dT}{dP} = \frac{448,2 \cdot 1,264 \cdot 10^{-6}}{21192,0} = 2,67 \cdot 10^{-8} \text{ K/Па}.$$

6. Обчислимо температуру плавлення речовини при тиску  $P = 300 \cdot 10^5 \text{ Па}$  допускаючи, що залежність  $T = f(P)$  має лінійний характер:

$$T = T_{\text{ПТ}} + \frac{dT}{dP} (P - P_{\text{ПТ}}),$$

$$T = 448,2 + 2,67 \cdot 10^{-8} (300 \cdot 10^5 - 47454) = 449,0 \text{ K}.$$

7. Обчислимо зміну ентропії, ентальпії, внутрішньої енергії, енергії Гіббса, енергії Гельмгольца в процесі сублімації для  $n = 100$  моль речовини в потрійній точці.

Для процесу сублімації в потрійній точці зміна ентропії 1 кмоль речовини дорівнює:

$$\Delta S = n \frac{\Delta H_{\text{Субл}}}{T_{\text{ПТ}}} = \frac{100 \text{ моль} \cdot 44611,7 \text{ Дж/моль}}{448,2 \text{ К}} = 9953,5 \text{ Дж/К}$$

Зміна ентальпії буде дорівнювати:

$$\Delta H = n \cdot \Delta H_{\text{Субл}} = 100 \text{ моль} \cdot 44611,7 \text{ Дж/моль} = 4461170 \text{ Дж}$$

Зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = \Delta H - nRT_{\text{ПТ}} = 4461170 \text{ Дж} - 100 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot 448,2 \text{ К} = 4088536 \text{ Дж}$$

Зміна енергії Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{ПТ}} \cdot \Delta S = 4461170 - 448,2 \cdot 9953,5 = 0$$

Зміна енергії Гельмгольца:

$$\Delta A = \Delta G - nRT_{\text{ПТ}} = 0 - 100 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot 448,2 \text{ К} = -372633,5 \text{ Дж}$$

#### Домашнє завдання №4

##### **(Властивості розчинів)**

При температурі  $T$  тиск пари розчину концентрації  $\omega$ , мас. % невідомої нелеткої речовини у рідкому розчиннику дорівнює  $P_1$ , Па; густина цього розчину  $d$ . Залежність тиску насиченої пари від температури над рідким і твердим чистим розчинником дана в Таблиці до ДЗ №3.

1. Обчислити молярну масу розчиненої речовини.
2. Визначити молярну і моляльну концентрації розчину.
3. Обчислити осмотичний тиск розчину.
4. Побудувати залежність тиску насиченої пари чистого розчинника над рідким та твердим станом від температури  $P_{0,1} = f(T)$  (таблиця до ДЗ №3)
5. Побудувати криву залежності тиску насиченої пари розчинника від температури над розчином  $P_1 = f(T)$ .
6. Визначити графічно підвищення температури кипіння при тиску  $P$  розчину заданої концентрації  $\omega_2$  (величину ебуліоскопічного ефекту).
7. Визначити зниження температури замерзання заданого розчину (величину криоскопічного ефекту).
8. Обчислити ебуліоскопічну та криоскопічну сталі.

№	$\omega_2$ , мас. %	$M_1$ , г/моль	$P_{0,1}$ , Па	$P_1$ , Па	$T$ , К	$d \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>
1	15	18	1400	1310	288	1
2	10	27	40290	38414	278	0,75
3	11	28	31993	30000	69	0,85

4	9	30	34738	32841	114	1,3
5	12	32	16396	15108	307	1,59
6	10	34	52697	49000	208	1,985
7	9	44	740942	694000	228	1,5
8	8	46	2569	2375	283	1,21
9	9	52	96942	91110	253	2,9
10	4	254	16975	15200	398	3,97
11	8	58	36637	33896	302	3,56
12	9	64	7570	7028	214	1,59
13	8	68	12663	11600	149	1,78
14	7	78	6000	5600	283	0,75
15	6	81	51987	48430	194	1,21
16	7	83,5	82646	77000	119	2,16
17	6	84	6305	5850	284	0,79
18	7	122	1133	1024	404	1,12
19	6	127,5	66300	59030	227	2,88
20	8	128	1400	1219	358	1,145
21	6	154	3607	3245	282	1,64
22	5	174	13300	12000	523	1,46
23	11	27	36810	34640	275	0,747
24	12	30	35438	33067	114	1,29
25	9	34	59602	56500	209	1,98
26	8	46	2450	2300	282	1205
27	8	58	40987	38000	305	3,565
28	9	68	11758	10700	148	1,78
29	11	28	28727	27000	68	0,86
30	10	53	720	660	1991	6,8

### Приклад розв'язування задачі.

**Умови задачі.** При температурі 1991 К тиск насиченої пари над розчинником складає  $P_{0,1}=720$  Па, а над 10 ваг.% розчином невідомої речовини складає  $P_1 = 676$  Па. Густина розчину  $680 \text{ кг/м}^3$ .

Твердий стан		Рідкий стан		Додаткові умови
T, К	p, Па	T, К	p, Па	
1758	23	1832	219	$M_1 = 52 \text{ г/моль}$ $\omega_2 = 15 \text{ ваг.}\%$ $\rho = 680 \text{ кг/м}^3$ $P_1 = 620 \text{ Па}$ $T_1 = 1991 \text{ К}$
1788	48	1873	300	
1810	80	1905	387	
1835	144	1938	486	
1873	300	1956	573	

		1991	720	
		2040	957	

1. Розрахуємо молекулярну масу розчиненої невідомої речовини. Для цього знайдемо мольну частку розчинника в розчині ( $x_1$ ) за законом Рауля:

$$x_1 = \frac{P_1}{P_{0,1}} = \frac{620 \text{ Па}}{720 \text{ Па}} = 0,86$$

Мольна частка розчинника - це відношення кількості моль розчинника до сумарної кількості речовин в розчині:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{g_1 / M_1}{g_1 / M_1 + g_2 / M_2}$$

Так як концентрація розчину становить  $\omega_2 = 15 \text{ мас.}\%$ , то  $g_2 = 15 \text{ г}$ , а  $g_1 = 100 - 15 = 85 \text{ г}$ .

З урахуванням того, що молярна маса розчинника  $M_1 = 52 \text{ г / моль}$ , розрахуємо молярну масу розчиненої речовини:

$$M_2 = \frac{x_1 \cdot g_2 \cdot M_1}{g_1 - g_1 \cdot x_1} = \frac{0,86 \cdot 15 \text{ г} \cdot 52 \text{ г/моль}}{85 \text{ г} - 85 \text{ г} \cdot 0,86} = 57 \text{ г/моль}$$

2. Розрахуємо молярну і молярну концентрації розчину.

Молярна концентрація - кількість речовини, розчиненої в 1 кг розчинника.

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1} = \frac{g_2 / M_2}{g_1} = \frac{15 \text{ г} / 57 \text{ г/моль}}{0,085 \text{ кг}} = 3,06 \text{ моль/кг}$$

Молярна концентрація - це кількість речовини, розчиненої в одному літрі або  $1 \text{ м}^3$  (в системі СІ) розчина.

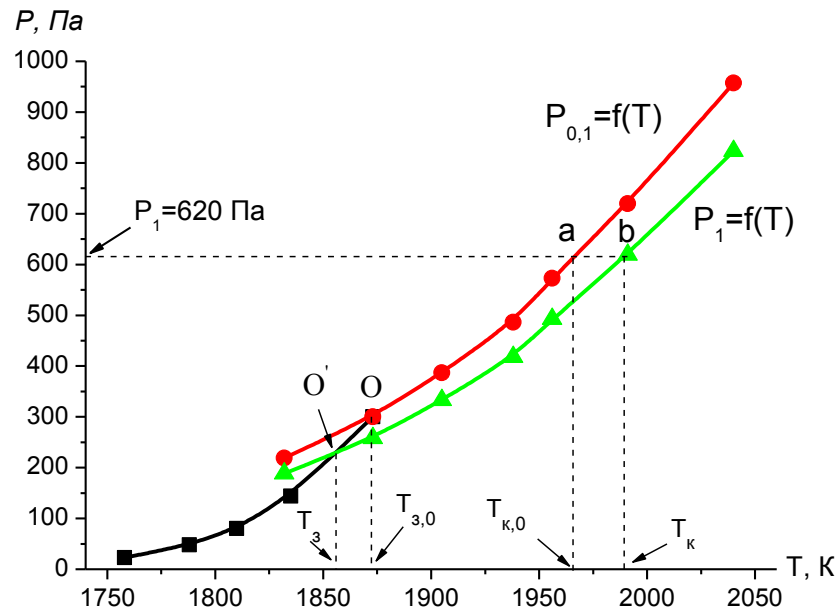
$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{розчину}}} = \frac{g_2 / M_2}{g_{\text{розчину}} / \rho} = \frac{15 \text{ г} / 57 \text{ г/моль}}{0,1 \text{ кг} / 680 \text{ кг/м}^3} = 1789 \text{ моль/м}^3$$

3. Розрахуємо осмотичний тиск цього розчину якщо  $T_1 = 1991 \text{ К}$  за рівнянням Вант-Гоффа.

$$\pi = C_2 \cdot R \cdot T = 1789 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 1991 \text{ К} = 29613628 \text{ Па}$$

4. Побудуємо графік залежності тиску насиченої пари над твердим та рідким розчинником від температури. Розрахуємо за законом Рауля ( $P_1 = P_{0,1} \cdot x_1$ ) тиск насиченої пари розчинника над розчином і нанесемо отримані значення на графік. (З'єднаємо нанесені точки усередненими плавними лініями).

T, К	1832	1873	1905	1938	1956	1991	2040
$P_{0,1}$ , Па	219	300	387	486	573	720	957
$P_1$ , Па	188,34	258	332,82	417,96	492,78	619,2	823,02



5. Знайдемо величину ебуліоскопічного ефекту для заданого розчину при тиску  $P_1=620$  Па. Для цього проведемо на графіку пунктирною лінією ізобару до перетину з кривими в точках **a** і **b**. З точки **a** опустимо проєкцію на вісь температур і знайдемо температуру кипіння чистого розчинника при 620 Па -  $T_{к,0} = 1965,5$  К. З точки **b** опустимо проєкцію на вісь температур і знайдемо температуру кипіння розчину  $T_{к} = 1989,3$  К.

Розрахуємо величину ебуліоскопічного ефекту:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{к} - T_{к,0} = 1989,3 \text{ К} - 1965,5 \text{ К} = 23,8 \text{ К}$$

Аналогічним чином знайдемо величину кріоскопічного ефекту:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{3,0} - T_3 = 1872,5 \text{ К} - 1855,7 \text{ К} = 16,5 \text{ К}$$

6. Розрахуємо ебуліоскопічну сталу розчинника.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m_2; E = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{m_2} = \frac{23,8 \text{ К}}{3,06 \text{ моль/кг}} = 7,78 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

Розрахуємо кріоскопічну сталу розчинника.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m_2; K = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{m_2} = \frac{16,5 \text{ К}}{3,06 \text{ моль/кг}} = 5,39 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

### Домашнє завдання №5

#### Індивідуальне розрахунково-графічне домашнє завдання.

#### Варіант 1. (Рівновага рідина-пар)

Дана залежність складу рідкої ( $x$ ) і газоподібної ( $y$ ) фаз від температури ( $T$ ) для бінарної рідкої системи  $A - B$  при сталому тиску  $P$ . Склади  $x$  і  $y$  виражені у молярних процентах речовини  $A$  (таблиця).

1. Побудуйте графік залежності складу пари ( $y$ ) від складу рідкої фази ( $x$ ) при  $P = \text{const}$ .
2. Побудуйте графік залежності склад – температура кипіння.
3. Визначити температуру кипіння системи, яка містить  $a$ , ваг.% компонента  $A$ . Який склад першої бульбашки пари? При якій температурі зникнуть останні краплі рідини та який їх склад (додаткова таблиця)?
4. Визначити склад пари, що знаходиться у рівновазі з рідкою бінарною системою, яка кипить за температури  $T_1$ . За допомогою якого експерименту можна визначити склад рідини, що починає кипіти за температури  $T_1$ ?
5. Який компонент і у якій кількості може бути виділений із системи, що містить  $b$  кг речовини  $A$  і  $d$  кг речовини  $B$ ?
6. Якого компонента та яку кількість необхідно додати до зазначеної в п. 4 суміші, щоб вийшла азеотропна суміш?
7. Яка кількість речовини  $A$  (кг) буде в парях і у рідкої фази, якщо 10 кг суміші, що містить  $a$  ваг.% речовини  $A$ , нагріти до температури  $T_1$ ?

№	Система	Т,К	А, ваг.%		Т,К	А, ваг.%	
			$x$	$y$		$x$	$y$
1	A – HNO <sub>3</sub> B – H <sub>2</sub> O при P = 10,333·10 <sup>4</sup> Па	373	0	0	394	40,2	60,2
		379,5	8,4	0,6	391	46,5	75,9
		385	12,3	1,8	385	53	89,1
		391,5	22,1	6,6	372	61,5	92,1
		394,6	30,8	16,6	357	100	100
		394,9	38,3	38,3			
2	A – HNO <sub>3</sub> B – C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при P = 10,079·10 <sup>4</sup> Па	391,1	0	0	400,3	40	47
		395,1	10	3	393,3	50	82
		399,5	20	8	378	60	96
		401,6	33,3	34	358,3	100	100
3	A – HF B – H <sub>2</sub> O при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	373,6	0	0	381,7	44,4	63,3
		375,8	9,2	1,8	374,7	50,3	81
		379,8	18,9	6,4	371,9	52,2	86,2
		381,4	22,8	10,6	367,9	54,2	92,2
		383,3	27,9	17,8	359,6	58,2	95,8
		384,7	33,8	30,5	352	61,7	98,9
		385,4	35,8	35,8	306,5	87,9	99,5

		384,4	39,7	47,5	292,4	100	100
4	А – H <sub>2</sub> O В – C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> при P = 10,333·10 <sup>4</sup> Па	435	0	0	371,7	30	90,5
		431,8	2	10	370,9	50	90,8
		427,8	4	19	370,9	90,8	90,8
		419	6	36	370,9	96	91,8
		395,5	8	68	371,1	98	92
		382,5	10	81,1	371,6	99	94,5
		373,6	20	89	373	100	100
5	А – H <sub>2</sub> O В – н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	390,7	0	0	365,8	57,7	75
		384,5	3,9	26,7	366,7	98,8	80,8
		382,6	5,5	32,3	368,4	99,2	84,3
		370,9	25,7	62,9	371,7	99,7	92,9
		370,2	27,5	64,1	373	100	100
		369,3	30,5	66,2			
		366,4	50,6	74			
6	А – H <sub>2</sub> O В – изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	381,4	0	0	362,2	67	67
		370,8	13,5	40,1	362,5	97,5	67,2
		370,1	15	42	364,5	98,6	71,4
		369	17,2	44,6	366,4	99,1	78,2
		363,3	39,7	62,6	373	100	100
		362,5	56,4	66,6			
7	А – H <sub>2</sub> O В – C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O (2-метил-3бутил-2-ол) при P = 10,246·10 <sup>4</sup> Па	377,5	0	0	364,3	87,5	68,1
		371	17	32	364,8	94,9	70,3
		365,3	34,2	55,3	366,4	97,7	75,7
		364,3	53,8	63,4	370	99	86
		364,2	65,5	65,5	373,3	100	100
8	А – CS <sub>2</sub> В – CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	329,2	0	0	312,8	44,8	59,8
		327	1,9	8,3	312,3	53,6	62,7
		324,4	4,8	18,5	312,1	65,3	66,1
		319,6	13,4	35,1	312,3	78,9	70,5
		317	18,6	44,3	313,5	87,9	76
		314,4	29,1	52,5	316,5	96,8	88,6
		313,3	38	57,4	319,3	100	100
9	А – CH <sub>3</sub> OH В – CCl <sub>4</sub> при P = 10,333·10 <sup>4</sup> Па	349,7	0	0	328,7	56,6	55,2
		349,1	0,2	2	329	72,5	59,1
		345,4	0,4	12	329,4	76,4	60,3
		340,6	1,3	24,2	330,1	83,8	64,9
		335	3	38,3	331,2	88,3	69,6
		332,4	5,1	44,5	333,9	94,8	82,3
		330	12,4	50	335,8	97,9	91
		329,3	24,8	52,2	337,1	99,3	96,7

		328,8	40,1	53,7	337,7	100	100
		328,8	45,3	54,1			
10	А – CH <sub>3</sub> OH В – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> при P = 9,670·10 <sup>4</sup> Па	351,6	0	0	329,4	24,9	59,9
		341,2	2,4	17,5	329,4	64,5	64,5
		336,9	3,6	30,1	329,9	78,5	66,6
		333,3	4,7	43,5	330,6	84,7	71,3
		331,8	5,2	48,7	331,3	90,2	77,1
		330,3	8,3	53,4	336,1	100	100
		329,8	9,2	54,6			
11	А – CH <sub>3</sub> OH В – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	363,2	0	0	330,7	58,6	61
		342,4	2,8	31	330,6	69,5	62,5
		339,8	5	39,5	331,1	81,7	65,5
		334,4	9	48,5	332,9	90,2	73
		331	27	57,5	335,4	96,8	90
		330,8	44	58,5	336,4	98,8	94,2
					337,7	100	100
12	А – C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O В – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> при P = 1·10 <sup>5</sup> Па	342,8	0	0	341,4	62,9	50,5
		342,6	4	15,1	342	71,08	54,9
		342	15	35,3	343,3	79,8	60,6
		341,2	29,8	40,5	344,8	87,2	68,3
		340,8	42,1	43,6	347,4	93,9	78,7
		341	53,7	46,6	351,1	100	100
13	А – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O В – CH <sub>3</sub> OH при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	337,7	0	0	329,1	60	65,6
		335,9	4,8	14	328,6	80	80
		333,1	17,6	31,7	328,8	95	87
		331,3	28	42	329,1	98,2	96
		330,2	40	51,6	329,5	100	100
14	А – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O В – CHCl <sub>3</sub> при P = 9,760·10 <sup>4</sup> Па	332,9	0	0	334,3	53,6	59,8
		333,3	7,9	6	333,3	61,8	69,8
		334,2	14,3	11,6	331,9	71,5	79,2
		334,8	18,6	16	331,2	77	84,8
		335,2	26,6	23,5	330,2	82,1	90,1
		335,4	39,4	39,4	329	91,5	95,4
		335	46,2	52	328,2	100	100
15	А – C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> В – CHCl <sub>3</sub> при P = 1·10 <sup>5</sup> Па	334,3	0	0	332,9	75,5	83,2
		336	18,6	10,3	331,8	82,7	89
		336,8	34	31,8	330,8	89,2	93,6
		336,4	46,8	51,5	330	94,9	97,3
		335,2	57,8	65,2	329	100	100
		334	67,3	75,7			
16	А – C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O В – H <sub>2</sub> O	373	0	0	360,9	50	45,2
		368	1	11	361,3	60	49,2

	при $P = 10,133 \cdot 10^4$ Па	365	2	21,6	362	70	55,1
		363,5	4	29	363,5	80	64,1
		362,3	6	34	364,5	85	70,4
		361,5	10	37,2	365,8	90	77,8
		361,1	20	39,2	367	94	84
		360,9	30	40,4	370,3	100	100
		360,8	40	42,4			
17	А – $C_4H_{10}O$ В – $C_6H_{12}O_2$ при $P = 0,668 \cdot 10^4$ Па	325,6	0	0	324,2	59,1	50,4
		324,5	18	22,5	325,3	76,5	64,5
		324,1	27	32,2	326,5	86,38	75,2
		323,8	35,5	39	327,7	92,1	83,3
		323,8	43,5	41,6	329,1	100	100
18	А – $C_4H_{10}O$ В – $C_6H_{12}O_2$ при $P = 2,200 \cdot 10^4$ Па	353,6	0	0	349,5	61,3	57,8
		351,2	16,1	21	350,2	77,7	70,5
		349,9	31,3	37,5	351,3	87,3	80,7
		349,4	47,4	47,9	353,3	100	100
19	А – $C_5H_{12}O$ В – $C_6H_{12}O_2$ при $P = 10,133 \cdot 10^4$ Па	399	0	0	389,9	72,2	74,1
		394,2	21,9	33,4	389,8	77,9	78,6
		391,9	37,2	48,2	389,9	88	84,4
		390,9	51,4	58	390,1	93	88
		390,1	66,4	69,2	390,5	100	100
20	А – $CHCl_3$ В – $CH_3OH$ при $P = 10,000 \cdot 10^4$ Па	337,6	0	0	328,9	28,7	48,8
		337,1	2,9	8,3	327,5	38,5	54,2
		335,4	6,3	16,1	326,7	51,8	58,9
		333,7	10,3	24	326,7	70,7	67,8
		332,1	15,2	32,3	330	90	82,3
		330,5	21,2	41,2	334,4	100	100
21	А – $CCl_4$ В – $C_2H_6O$ при $P = 9,933 \cdot 10^4$ Па	350,9	0	0	337,4	41,1	56,9
		347,8	3,2	16,6	336,9	55,7	59,7
		345,4	7	26,5	336,6	63	63
		343,3	11,4	35,4	337,3	72,9	66,9
		341,4	16,6	43,5	343	89	84
		339,6	23	49,8	348,9	100	100
		338,3	31	53,6			
22	А – $CCl_4$ В – $C_4H_8O_2$ при $P = 9,140 \cdot 10^4$ Па	347,1	0	0	344,6	51,3	52,8
		347	0,5	0,8	344,6	58,8	58,7
		346,3	7,3	10	344,8	69,3	65
		345,8	15,9	20,2	345,1	79,2	72
		345,2	28	32,4	345,6	89,4	85
		344,9	35,2	38,9	346,4	100	100
		344,7	42,9	45,9			
23	А – $C_7H_8$	381	0	0	373,9	63,8	57

	В – C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	376,6	11,4	21,8	374,9	76,2	64,1
		374,9	21,1	33,4	376,3	84,4	71,2
		374,1	35,5	44,2	377,7	89,7	77,3
		373,8	44,1	48	380,2	96,5	87
		373,6	58,8	54,4	383,4	100	100
24	А – транс-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> В – CH <sub>3</sub> OH при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	337,6	0	0	317,3	34,3	68
		336,4	0,7	5,1	316	43,8	72,8
		333,5	2,8	16,8	314,9	76,9	76,9
		329,5	5,08	30,4	315,6	88,6	79
		325,3	11,2	45,2	316,1	96,5	83
		321,1	18,7	53,8	319	99,6	94,4
		319	24,6	59,3	321,3	100	100
		317,8	29,4	65,3			
25	А – цис-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> В – CH <sub>3</sub> OH при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	337,6	0	0	325	51,3	60,9
		336,3	2,9	8,9	324,8	57,1	63,4
		334,8	4,8	13,7	324,5	65,1	65,1
		331	13,6	33,1	325,3	85	70,8
		329,9	16,9	37,1	325,9	91,6	74
		326,7	31,4	50,4	329,3	99,6	87,3
		326,1	36,5	53,9	330,8	99,8	93,9
		325,4	42,6	57,6	333,3	100	100
26	А – CS <sub>2</sub> В – CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	329,2	0	0	312,3	77	70,5
		325	3,9	13,8	313	84,5	73
		322,3	8,1	25,2	315,3	93,5	84,1
		318,8	13,8	36,7	317,7	98,1	92,4
		316	22,8	46,7	319,3	100	100
		314,3	31,5	53,4			
		312,5	57	62,5			
27	А – CH <sub>3</sub> OH В – CCl <sub>4</sub> при P = 10,13·10 <sup>4</sup> Па	349,7	0	0	327,1	55	55,2
		346	0,3	10,1	328,1	70,3	58,3
		341,7	1,1	21,3	329,9	79,1	63
		337,2	2,4	32,4	332,2	90,5	74,1
		332,3	11,5	44,5	334,3	95,4	84
		330	20,5	50,3	336,4	98,1	93,5
		328,5	36,8	53,9	337,7	100	100
28	А – CH <sub>3</sub> OH В – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па	363,2	0	0	330,6	62	62
		347	1,9	18,1	331	81,5	65,2
		341,4	3,2	34,1	332,5	91,1	75
		336,7	6,4	44,8	334,3	96,2	86,5
		333,3	11,7	51,7	336	98,1	92,8
		331,5	20	56,2	337,7	100	100
		330,7	58,6	61			

29	A – C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	352,8	0	0	340,9	48,5	45,1	
	B – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	347,7	4,1	17,2	341,8	68,8	53	
	при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па		345,9	5,6	23,4	343,5	82,1	62,2
			343,8	10	30,7	345,3	88,8	70,3
			342	19,2	37,5	347,8	95,1	80,5
			341,2	33,5	41,8	351,1	100	100
			340,8	42,8	42,8			
30	A – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	337,7	0	0	329,2	57,1	63,9	
	B – CH <sub>3</sub> OH	336,5	3	11,7	328,8	69,3	73,5	
	при P = 10,133·10 <sup>4</sup> Па		334,3	10,9	23,5	328,6	80	80
			332,4	20,7	35	328,7	95	94
			330,8	32,8	45,6	329,1	98,2	97,6
			329,7	47,5	57,2	329,5	100	100

#### Додаткові дані до ДЗ №5:

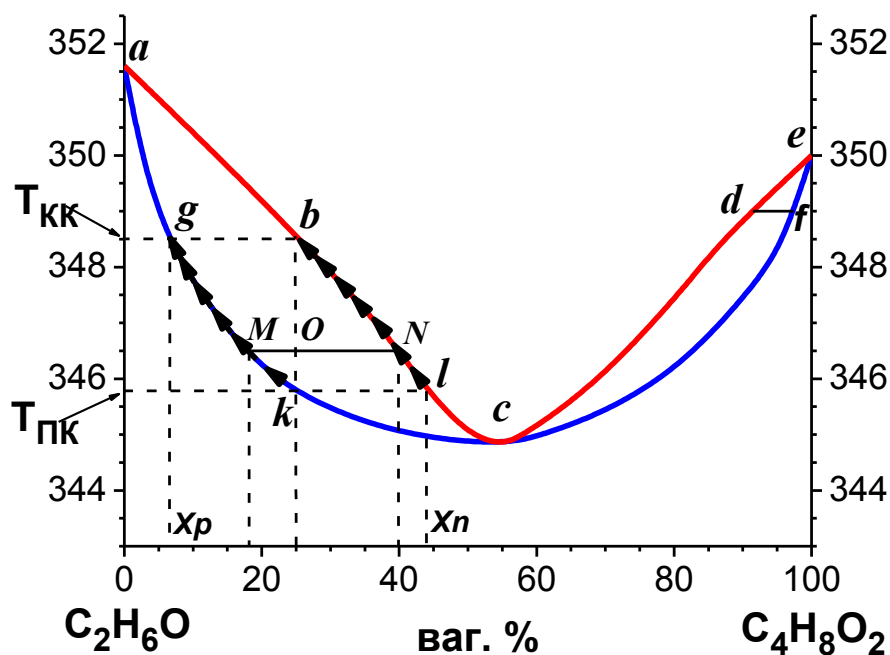
№	T <sub>1</sub>	a	b	d	№	T <sub>1</sub>	a	b	d
1	385	65	81	19	16	365	80	90	10
2	394	60	62	38	17	325	65	55	45
3	365	75	67	33	18	350,5	75	65	35
4	390	50	22	88	19	393	35	55	45
5	370	45	20	80	20	332	25	50	50
6	370	35	68	32	21	343	25	35	65
7	370	30	5	95	22	345	75	53	47
8	320	20	30	70	23	377	80	83	47
9	335	30	27	73	24	325	25	51	49
10	335	25	62	38	25	330	25	55	45
11	340	15	12	88	26	319	20	59	41
12	345	75	64	36	27	338	10	15	85
13	332	30	73	27	28	340	20	25	75
14	332,5	70	37	63	29	345	75	80	20
15	334	70	30	70	30	335	20	84	16

#### Пояснення до діаграми стану температура кипіння – склад

Розглянемо діаграму кипіння системи C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (етилацетат) – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (етанол).

Крива *abcde* є кривою складу насиченої пари. Вище кривої насиченої пари система гомогенна, фаза одна – пара. Крива *agcfe* є кривою складу рідини, що кипить. Нижче кривої рідини система гомогенна, фаза одна – рідина. Між кривими насиченої пари *abcde* і рідини *agcfe* система гетерогенна – двофазна. В рівновазі знаходяться рідина і насичена пара.

Склад пари визначається по кривій пари *abcde*, склад рідкої фази визначається по кривій рідини *agcfe*.



Для визначення складів рівноважних фаз через точку заданого стану (або для зазначеної температури) проводиться ізотерма. Точка перетину ізотерми з кривою рідини *agcfe* характеризує склад рідкої фази, який визначається по осі абсцис. Точка перетину ізотерми з кривою насиченої пари *abcde* дає склад пари.

Наприклад, необхідно визначити склад пари, який знаходиться в рівновазі з рідиною, що кипить при температурі 348,5 К.

Проводимо ізотерму при зазначеній температурі. Абсциса точки перетину ізотерми з кривою рідини *g* показує склад рідини, що кипить -  $x_p$  (6,0 ваг.%  $C_4H_8O_2$ , 94,0 ваг.%  $C_2H_6O$ ). В рівновазі з цією рідиною буде насичена пара, склад якої визначається абсцисою точки *b* – точки перетину ізотерми з кривою насиченої пари. Склад пари  $x_{II}$  – 25,0 ваг.%  $C_4H_8O_2$  та 75,0 ваг.%  $C_2H_6O$ .

В системі  $C_4H_8O_2 - C_2H_6O$  існує ще одна рідина, що кипить при температурі 348,5 К. Склад її визначається точкою *f* (96 ваг.%  $C_4H_8O_2$ ). Склад пари, що знаходиться в рівновазі з цією рідиною характеризується точкою *d* (87 ваг.%  $C_4H_8O_2$ ).

На діаграмі точка *c* визначає склад азеотропної суміші (55 ваг.%  $C_4H_8O_2$ ). Ця точка характеризується однаковим складом рідкої фази і пари

Проаналізуємо процес нагрівання бінарної рідкої системи. По кривій рідини *agcfe* визначається температура початку кипіння суміші (або температура кінця конденсації). По кривій насиченої пари *abcde* визначається температура кінця кипіння рідини (або температура початку конденсації).

Система, що містить 25 ваг.%  $C_4H_8O_2$ , закипить (тобто стає двофазною) при температурі, яка визначається ординатою точки *k* ( $T_{PK} = 345,6$  К). При цій температурі визначаємо склад пари (першої бульбашки пари). Для цього проводимо ізотерму ( $T = 345,6$  К) до перетину з кривою насиченої пари. Абсциса точки *l* показує склад пари ( $x_{II} = 45$  ваг.%  $C_4H_8O_2$ ). Пара має вміст етилацетату  $C_4H_8O_2$  більший, ніж рідина, тобто у парі переважно переходить цей компонент, тому при кипінні рідка фаза збагачується на етилацетат і її

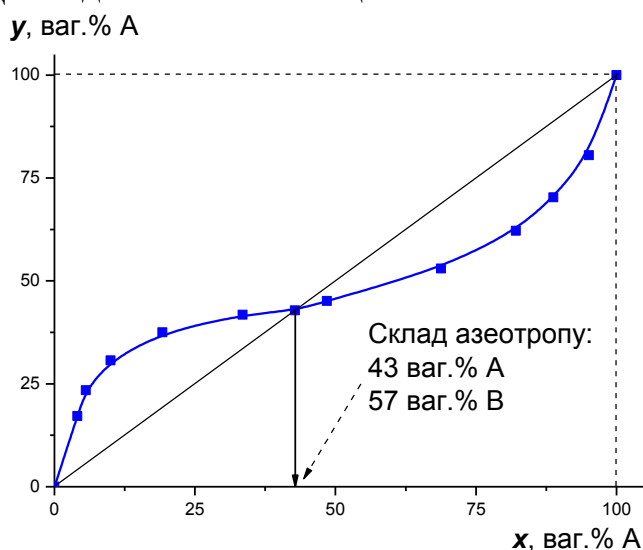
склад змінюється. Разом зі зміною складу рідкої фази змінюється і температура кипіння системи. Зміна складу рідкої фази веде до зміни складу насиченої пари, що знаходиться у рівновазі з рідиною. Зміна складу пари показана стрілками на кривій *bl*. Зміна складу рідкої фази показана стрілками на кривій *gk*.

Температуру кінця кипіння показує ордината точки *b* ( $T_{\text{КК}} = 348,5 \text{ К}$ ). При цій температурі зникає остання крапля рідини. Її склад визначаємо по абсцисі точки *g* – точки перетину кривої рідини з ізотермою  $T = 348,5 \text{ К}$  ( $x_p = 6,0 \text{ ваг.\% C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ).

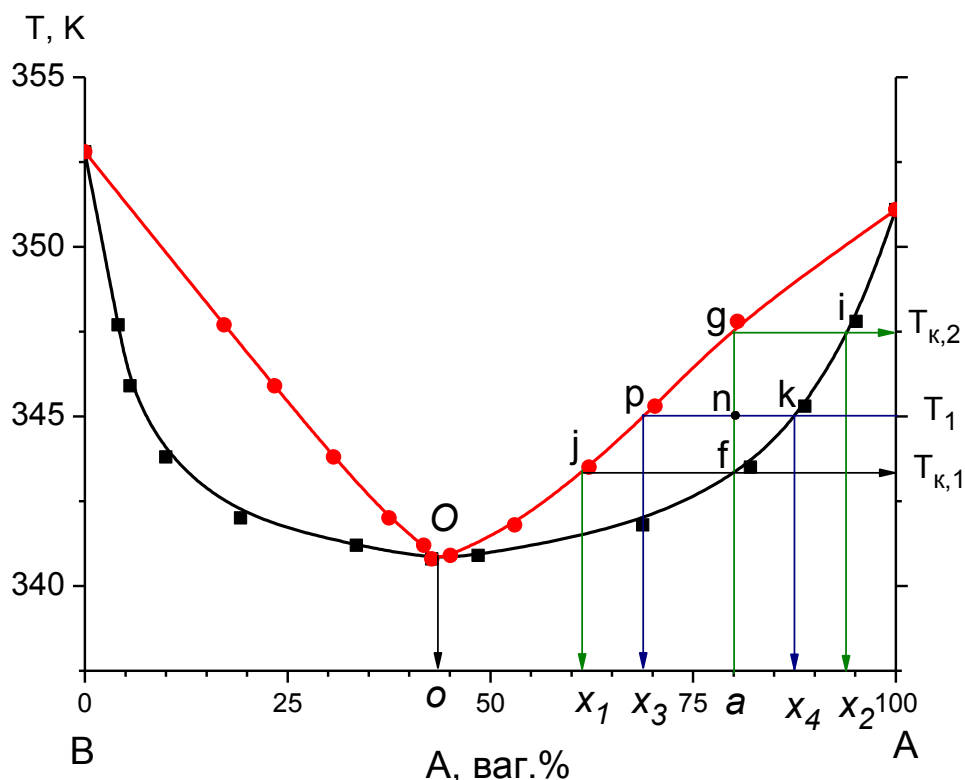
При температурі вище  $348,5 \text{ К}$  система стає гомогенною (пара). Склад пари дорівнює складу вихідної рідини і при подальшому нагріванні не змінюється.

### Приклад розв'язування домашньої задачі №5. Варіант 1.

1. Побудуємо залежність складу пари (*y*) від складу рівноважної з ним рідини (*x*). З'єднаємо відрізком точки 0,0 і 100,100. Із точки перетину відрізка з кривою будемо проекцію на вісь *x* (або *y*) та визначаємо склад азеотропної суміші. Для заданої системи – це 43 ваг.% А та 57 ваг.% В.



2. Будуємо діаграму кипіння.



3. Рідина складу  $a = 80 \text{ ваг.}\% A$  починає кипіти при  $T_1 = 343,4 \text{ К}$ . Склад перших бульбашок пари  $x_1 = 61,5 \text{ ваг.}\% A$ .

Останні порції рідини зникають при температурі  $T_2 = 347,6 \text{ К}$  вони будуть максимально збагачені компонентом  $A$  і мають склад  $x_2 = 94 \text{ ваг.}\% A$ .

4. Згідно умовам задачі,  $b = 20 \text{ кг}$  та  $d = 80 \text{ кг}$ , отже, склад вихідної суміші буде  $20 \text{ ваг.}\% A$  та  $80 \text{ ваг.}\% B$ . Тому що вихідна рідина збагачена компонентом  $B$  у порівнянні з рідиною азеотропного складу  $43 \text{ ваг.}\% A$  (склад вихідної рідини знаходиться ліворуч від точки  $o$ ), то шляхом ректифікації або дрібної перегонки можна розділити на чистий компонент  $B$  і рідину азеотропного складу.

Визначимо кількість компонента  $B$  ( $g_B$ ), яку можна виділити в чистому вигляді із вихідного розчину, який містить  $20 \text{ кг } A$  і  $80 \text{ кг } B$ .

В азеотропній суміші  $43 \text{ кг } A$  зв'язані з  $57 \text{ кг } B$ .

Відповідно складемо пропорцію:

В азеотропі:	43 кг A	–	57 кг B
У вихідній рідині:	20 кг A	–	$(80 - g_B) \text{ кг } B$

Отже, в чистому вигляді можна виділити  $g_B = 53,5 \text{ кг } B$

5. Щоб визначити який компонент і яку його кількість треба додати в вихідну суміш треба порівняти її склад зі складом азеотропної суміші. Вихідна суміш збагачена компонентом  $B$  у порівнянні з азеотропом. Отже, необхідно додати до системи компонент  $A$ , щоб отримати із вихідної суміші азеотропну.

Визначимо кількість компонента  $A$  ( $g_A$ ), яку потрібно додати до вихідної суміші щоб отримати азеотропну суміш:

В азеотропі:	43 кг A	–	57 кг B
--------------	---------	---	---------

В вихідній рідині:  $(20 + g_A)$  кг А – 80 кг В  
 $g_A = 40,35$  кг А

6. Нанесемо на діаграму точку **n** (склад **a**, температура  $T_1$ ). Проведемо через точку **n** ноду  $p_k$ . Згідно з правилом важеля, фігуративна точка ділить проведену через неї ноду на відрізки, обернено пропорційні кількості рівноважних фаз в даній точці. Розрахуємо відношення маси рідини до маси пара в точці **n**:

$$\frac{m_P}{m_{II}} = \frac{p_n}{n_k} = \frac{a - x_3}{x_4 - a} = \frac{80 - 68,7}{87,4 - 80} = \frac{11,3}{7,4} = 1,53$$

Розрахуємо масу рідини ( $m_P$ ) і масу пара ( $m_{II}$ ) в точці **n**, якщо загальна маса системи  $m = 10$  кг. Складемо систему рівнянь і вирішимо її:

$$\begin{cases} m_{II} + m_P = 10 \text{ кг} \\ \frac{m_P}{m_{II}} = 1,53 \end{cases}$$

$$m_{II} = 6,5 \text{ кг}$$

$$m_P = 10 - 6,5 = 3,5 \text{ кг}$$

Склад пари в точці **n** складає 68,7 ваг.% А, а рідини 87,4 ваг.% А.

Розрахуємо масу компонента А в фазі пара ( $g_{A,II}$ ), та в фазі рідини ( $g_{A,P}$ ):

$$g_{A,II} = \frac{6,5 \text{ кг} \cdot 68,7\%}{100\%} = 4,46 \text{ кг}$$

$$g_{A,P} = \frac{3,5 \text{ кг} \cdot 87,4\%}{100\%} = 3,06 \text{ кг}$$

### Домашнє завдання №5

#### Індивідуальне розрахунково-графічне домашнє завдання.

#### Варіант 2. (Аналіз діаграм плавкості)

1. На основі даних про температуру початку кристалізації двокомпонентної системи (таблиця 7) побудувати діаграму фазового стану (діаграму плавкості системи А–В).

2. Позначити точками:

I – розплав, що містить  $a$  % речовини А при температурі  $T_1$ ;

II – розплав, що містить  $a$  % речовини А і знаходиться у рівновазі з кристалами хімічної сполуки;

III – систему, що складається із твердої речовини А в рівновазі з розплавом, який містить  $b$  % речовини А;

IV – рівновагу фаз однакового складу;

V – рівновагу трьох фаз (таблиця 8).

3. Визначити склади хімічних сполук.

4. Визначити якісні і кількісні склади евтектик.

5. У якому стані знаходяться системи, які містять  $v$ ,  $z$ ,  $d$  % речовини А при температурі  $T_1$ ? Що відбувається з цими системами, якщо їх охолодити до температури  $T_2$ ?

6. Визначити число фаз і число термодинамічних ступенів свободи системи при евтектичній температурі і вмісту речовини А 95 мол.% і 5 мол.%?

7. При якій температурі почне твердіти сплав, що містить  $v$  % речовини А? При якій температурі він затвердіє повністю? Який склад перших кристалів, що випали?

8. При якій температурі почне плавиться сплав, який містить  $z$  % речовини А? При якій температурі він розплавиться повністю? Який склад перших крапель розплаву?

9. Який компонент і у якій кількості викристалізується, якщо 2 кг сплаву, що містить  $a$  % речовини А охолодити від  $T_1$  до  $T_2$ ?

10. Накреслити типові криві охолодження для даної системи.

#### Вихідні дані до завдання

№	Система	Склад, мол.% А	T, К початку кристалізації	Склад, мол.% А	T, К початку кристалізації
1	А – KCl В – SnCl <sub>2</sub>	0	512	40	460
		5	507	45	481
		10	496	50	497
		15	479	52,5	583
		20	477	55	658
		25	481	70	853
		30	478	80	952
		35	473	100	1050

2	A – KCl B – PbCl <sub>2</sub>	0	769	45	693
		10	748	50	703
		20	713	55	733
		25	701	65	811
		30	710	75	893
		33,5	713	90	1003
		40	707	100	1048
3	A - KCl B – MnCl <sub>2</sub>	0	923	50	769
		8	895	60	731
		15	865	65	705
		25	815	66	701
		34	745	75	705
		36	722	85	925
		38	735	100	1047
40	747				
4	A – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> B – K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	1133	50	788
		9	1050	54,5	778
		20	955	62	765
		33	765	66,6	798
		39,5	773	83,5	911
		44,2	778	100	983
5	A – MgSO <sub>4</sub> B – Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1292	55	1048
		10	1241	60	1083
		20	1193	63	1098
		30	1116	65	1113
		40	1013	70	1163
		45	953	80	1238
		47	969	90	1323
50	999	100	1397		
6	A – Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> B – Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1293	65	983
		10	1216	75,5	903
		20	1113	77,5	906
		25	1063	80	910
		31	953	85	905
		35	963	89,5	893
		45	1003	90	910
		50	1011	95	1055
55	1007	100	1129		

7	A – CsCl	0	1147	50	1180
	B – SrCl <sub>2</sub>	10	1124	60	1158
		15	1089	70	1071
		20	1059	80	877
		25	1102	85	862
		35	1155	95	875,8
		40	1166	100	876,8
8	A – RbCl	0	1147	55	968
	B – SrCl <sub>2</sub>	10	1089	65	896
		20	980	70	827
		30	906	75	853
		40	964	80	879
		45	975	90	960
		50	978	100	999
9	A – KCl	0	1043	40	1027
	B – CaCl <sub>2</sub>	5	1023	45	1015
		10	978	55	961
		18,5	911	67	873
		20	828	70	899
		25	980	90	1021
		35	1022	100	1040
10	A – CuCl	0	912	65	542
	B – CsCl	10	868	66,6	547
		20	814	70	541
		35	645	75	521
		45	571	80	541
		50	549	90	623
		60	533	100	695
11	A – CdCl <sub>2</sub>	0	702	50	699
	B – TiCl	10	656	57,5	697
		20	604	67,5	673
		28	572	80	754
		30	589	85	777
		36,5	645	95	823
		47	694	100	841
12	A – SrBr <sub>2</sub>	0	1003	57	832
	B – KBr	10	972	66,7	847
		25	872	75	843
		29	829	82	835
		33,3	832	85	851
		40	826	95	897
		50	807	100	916

13	A – InCl <sub>3</sub> B – NaCl	0	1073	53	983
		13,3	1052	61,6	753
		22,2	1033	66,8	680
		35,8	989	74,6	641
		37,6	975	80,6	622
		40	983	81,6	642
		47	999	84,8	697
		50,6	1003	100	859
14	A – FeCl <sub>3</sub> B – TiCl	0	702	35	525
		10	658	37	506
		22	598	45	533
		26	535	52	553
		29	549	62	560
		33	563	100	585
15	A = NiF <sub>2</sub> B – KF	0	1121	23,8	1212
		4,9	1099	26	1224
		9,2	1060	30,3	1289
		13,4	1120	37,9	1359
		15,2	1141	46,7	1397
		18,4	1168	50,5	1403
		21,8	1193	58	1391
16	A – KI B – PbI <sub>2</sub>	0	685	45	618
		10	668	50	622
		20	640	55	651
		25	622	60	695
		30	579	70	773
		31	594	80	858
		35	603	90	914
		40	610	100	959
17	A – SrBr <sub>2</sub> B – LiBr	0	825	50	768
		5	813	60	773
		20	772	66,6	803
		30	736	85	865
		34	720	100	916
		40	744		
18	A – LiNO <sub>3</sub> B – PbNO <sub>3</sub>	0	585	50	464
		10	535,5	60	457,6
		20	489	65	449
		22	479	70	567
		32,5	424	80	598
		36	438	90	519,5
		40	449,5	100	527

19	A – MgCl <sub>2</sub> B – TiCl	0	708	50	767
		5	698	66,6	796
		15	682	75	658
		28	635	90	950
		33,3	685	100	991
20	A – MgCl <sub>2</sub> B - RbCl	0	991	36,2	759
		17,5	868	37,5	784
		22,7	800	43,8	816
		23,7	764	50	823
		25,9	746	58,1	809
		28	736	65	783
		29	732	68,3	821
		30,4	743	78,7	898
		33,1	749	100	984
21	A – MnCl <sub>2</sub> B - RbCl	0	999	45	793
		15	879	50	799
		22	813	55	797
		27	749	65	755
		30	741	68	733
		32	733	70	743
		35	713	80	803
		40	767	100	923
22	A – MgSO <sub>4</sub> B – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1349	63,9	1200
		10	1308	66,6	1203
		20	1236	71	1193
		30	1123	75,3	1177
		40	1019	82,2	1247
		50	1103	100	1397
23	A – PbCl <sub>2</sub> D - TiCl	0	708	50	680
		10	679	60	705
		15,5	661	66,6	708
		20	675	70	707
		25	680	75	700
		30	676	80	720
		36,5	650	90	752
		40	658	100	773
24	A – NaCl B – ZnCl <sub>2</sub>	0	595	35	623
		5	589	46	683
		10	577	52,5	769
		15	573	58	813
		25	543	67,7	882
		27	535	100	1073
		30	569		

25	A – RbCl B – SrCl <sub>2</sub>	0	1147	53	974
		15	996	60	938
		25	943	65	896
		30	906	70	827
		35	936	77	964
		42	973	85	920
		47	975	92	969
		50	978	100	999
26	A – KCl B – CaCl <sub>2</sub>	0	1043	40	1027
		7	994	50	985
		15	935	60	923
		17	918	67	873
		20	898	75	930
		23	932	80	955
		27	970	95	1020
		30	988	100	1049
37	1020				
27	A – CuCl B - CsCl	0	912	63	538
		5	894	66,6	547
		15	842	71	538
		25	750	75	521
		40	606	82	554
		50	549	85	576
		55	541	95	666
		60	533	100	695
28	A – InCl <sub>3</sub> B - NaCl	0	1073	50	1003
		10	1056	55	880
		20	1037	60	791
		30	1010	70	664
		35	991	78	632
		38	975	81	622
		42	988	90	758
		45	995	100	859
29	A – FeCl <sub>3</sub> B - TiCl	0	702	34	538
		5	680	37	506
		15	628	40	517
		20	605	50	548
		26	535	70	565
		30	553	85	571
		33	563	100	575

Додаткові вихідні дані до завдання

№	T,K	a	б	в	г	д	T,K
1	483	45	75	5	25	75	463
2	753	30	75	5	25	75	703
3	873	40	80	10	40	80	733
4	923	40	75	10	40	86	768
5	1173	55	90	10	40	72	1023
6	1173	40	95	10	40	95	973
7	723	55	75	10	40	70,5	503
8	1173	35	90	10	50	75	1093
9	1073	35	85	5	35	85	923
10	1023	25	75	5	25	85	923
11	773	55	80	10	25	60	533
12	773	42	80	10	40	90	643
13	973	60	90	10	50	75	844
14	1033	45	95	10	45	75	983
15	673	30	50	5	30	50	543
16	1273	15	90	5	20	40	1113
17	773	40	75	10	40	80	603
18	873	50	80	10	50	90	753
19	523	40	75	10	40	95	443
20	923	50	80	10	50	85	703
21	873	40	90	10	40	75	793
22	873	30	95	10	30	60	733
23	1273	50	90	10	50	85	1073
24	723	50	85	10	20	75	673
25	723	35	60	10	50	60	583
26	1000	40	90	10	40	90	940
27	1025	30	80	5	25	80	950
28	750	63	90	15	30	70	534
29	1020	42	90	15	45	80	980
30	640	29	60	10	40	80	540

**Пояснення до діаграм плавкості і приклад розв'язання завдання**

1. **Аналіз діаграми стану двокомпонентної системи з безмежною взаємною розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах.**

Дана система називається також *подвійною системою з ізоморфних речовин*. Прикладом діаграми такої системи є діаграма плавкості Cu - Ni (рис. 1).

На діаграмі крива *abec* називається лінією ліквідуса. Вище цієї лінії всі системи знаходяться в рідкому стані. Кількість фаз  $\Phi = 1$ , число компонентів  $K = 2$ ,  $n = 1$  (тому що тиск не впливає на рівновагу в системі), число термодинамічних ступенів свободи дорівнює:

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

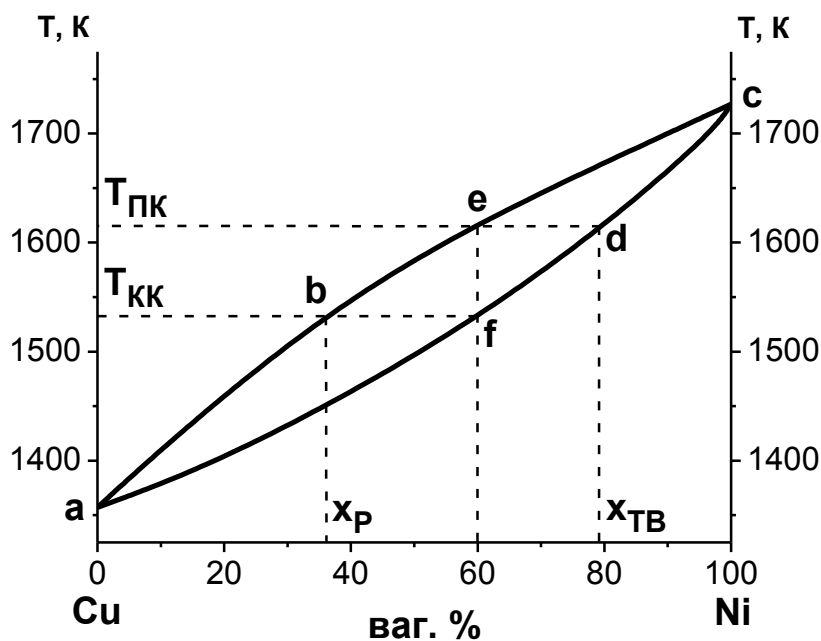


Рис. 1.

Тобто можна змінювати склад і температуру одночасно в обмежених границях і при цьому не буде змінюватись ні число, ні вид фаз.

Крива *afdc* називається лінією (кривою) солідуса. Нижче лінії солідуса всі системи знаходяться в стані твердого розчину, склад якого може змінюватись безперервно. Фаза одна – твердий розчин ( $\Phi = 1$ ), компонентів  $K = 2$ ,  $n = 1$ , тоді

$$C = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Між кривими ліквідуса і солідуса всі системи гетерогенні. В рівновазі знаходяться дві фази – кристали твердого розчину і розплав.  $\Phi = 2$ ,  $K = 2$ ,  $n = 1$ .  $C = 2 = 2 + 1 = 1$ . Можна змінювати або склад, або температуру.

По кривій солідуса знаходять склад твердого розчину, який знаходиться в рівновазі з розплавом, а також температуру початку плавлення (кінця кристалізації) системи.

По кривій ліквідуса знаходять склад розплаву, який знаходиться у рівновазі з кристалами твердого розчину, а також температуру кінця плавлення (початку кристалізації) системи.

Наприклад, розплав, який містить 60 мас.% Ni почне твердіти (кристалізуватися) при температурі, яка визначається ординатою точки *e* ( $T_{ПК} = 1623$  К). Склад перших кристалів твердого розчину визначаємо по абсцисі точки *d* – точки перетину ізотерми початку кристалізації з кривою солідуса ( $x_{ТВ} = 82$  % Ni).

Температура кінця кристалізації визначається по ординаті точки *f* на кривій солідуса ( $T_{КК} = 1530$  К). Склад останньої краплі розчину знаходимо по абсцисі точки *b* – точки перетину ізотерми кінця кристалізації з кривою ліквідуса ( $x_p = 35$  % Ni).

**2. Аналіз діаграми стану двокомпонентної системи з безмежною розчинністю компонентів у рідкому і взаємною нерозчинністю у твердому станах.**

Ця система також називається **системою двох неізоморфних речовин**. Прикладом діаграми такої системи є діаграма плавкості Sb - Pb (рис. 2).

Криві **aE** і **Ec** називаються кривими ліквідуса. Вище кривих ліквідуса в області I всі системи гомогенні, та містять одну рідку фазу – розплав.  $\Phi = 1$ , компоненти  $K = 2$ ,  $n = 1$ . Число термодинамічних ступенів свободи

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

В області II системи гетерогенні ( $\Phi = 2$ ), у рівновазі знаходяться кристали Sb і розплав, склад якого визначають за лінією ліквідуса **aE**. Для цієї області

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В області III всі системи гетерогенні ( $\Phi = 2$ ). В рівновазі знаходяться кристали Pb і розплав, склад якого визначається по лінії ліквідуса **Ec**.

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В області IV всі системи знаходяться у твердому стані, системи гетерогенні, містять дві тверді фази – кристали Sb і кристали Pb.

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Фігуративна точка **E** – точка перетину ліній ліквідуса з лінією солідуса називається евтектичною точкою. В точці **E** в рівновазі знаходяться 3 фази: кристали Sb, кристали Pb і розплав, система гетерогенна, для неї

$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Суміш кристалів Sb і Pb, що випадають із розплаву, вміст якого відповідає точці **E**, називається евтектичною сумішшю або евтектикою. В даній системі склад евтектики - 87 % Pb.

Температуру початку кристалізації розплаву, що містить 40 % Pb знаходимо по ординаті точки **k** ( $T_{ПК} = 802$  K). З'являється тверда фаза - кристали Sb. Кристалізація заданого розплаву закінчиться при евтектичній температурі ( $T_{КК} = 519$  K). Склад останньої краплі розплаву відповідає евтектичному ( $x_E = 87$  % Pb).

**Задача.** Визначити, який компонент і в якій кількості викристалізується, якщо 10 кг розплаву, що містить 20 мас.% Pb, охолодити від 950 до 700 K.

**Розв'язання.** На діаграмі за вихідними даними ( $x = 20$  %,  $T = 700$  K) визначаємо фігуративну точку **O**. Вона лежить у зоні II, де у рівновазі знаходяться дві фази – розплав і твердий Sb, що кристалізується. Через точку **O** проведемо ізотерму, яка перетинає ординату в точці **N** і лінію ліквідуса в точці **M**.

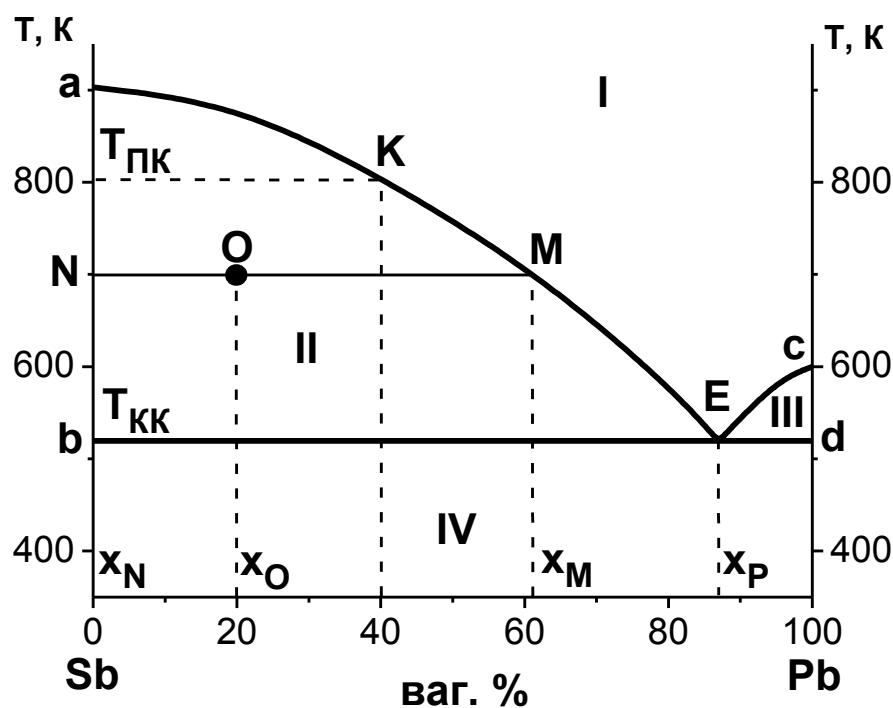


Рис. 2.

Для розрахунку кількості речовини, що викристалізується, скористуємося правилом важеля:

$$\frac{\text{маса розплаву}}{\text{маса кристалів Sb}} = \frac{NO}{OM}.$$

Якщо маса кристалів  $X_{ТВ}$ , то маса розплаву буде  $X_P = 10 - X_{ТВ}$ .

Відрізки  $NO$  і  $OM$  визначаємо за діаграмою, як різницю абсцис відповідних точок.

$$OM = x_M - x_O = 61 - 20 = 41.$$

$$NO = x_O - x_N = 20 - 0 = 20.$$

Тоді

$$\frac{10 - X_{ТВ}}{X_{ТВ}} = \frac{20}{41}, \quad \text{звідки знаходимо } X_{ТВ} = 6,72 \text{ кг.}$$

Тобто, за умов зниження температури від 950 К до 700 К з 10 кг розплаву викристалізується 6,72 кг твердого Sb.

**3. Аналіз діаграми двокомпонентної системи з безмежною розчинністю компонентів в рідкому і обмеженою взаємною розчинністю у твердому стані.**

Аналіз проведемо на прикладі діаграми системи Pb – Bi (рис. 3).

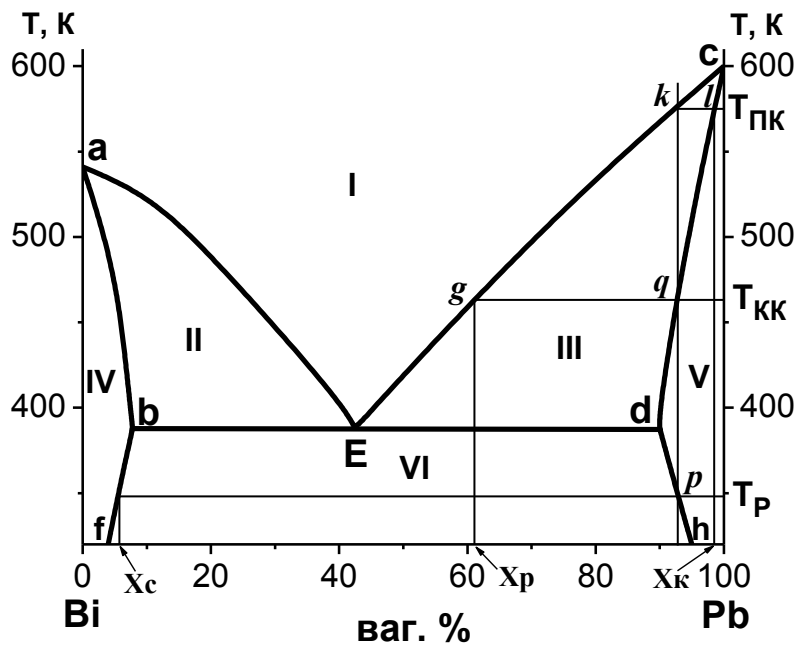


Рис. 3.

В області I всі системи гомогенні, одна рідка фаза – розплав.  $\Phi = 1$ , компонентів  $K = 2$ . З урахуванням того, що тиск не впливає на фазову рівновагу ( $n = 1$ ), число термодинамічних ступенів свободи буде:

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

Можна змінювати як склад, так і температуру.

У системах з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані із розплаву кристалізуються не чисті компоненти, а тверді розчини.

В області II у рівновазі знаходяться 2 фази: твердий розчин Pb в Bi і розплав. В області III – 2 фази: твердий розчин Bi в Pb і розплав.

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В області IV система гомогенна, одна фаза - твердий розчин Pb в Bi, в області V також одна фаза - твердий розчин Bi в Pb.

$$C = 2 - 1 + 1 = 2.$$

В області VI система гетерогенна, 2 тверді фази: кристали твердого розчину Pb в Bi і кристали твердого розчину Bi в Pb.  $C = 1$ .

В точці E в рівновазі знаходяться 3 фази: два твердих розчину і розплав.

$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Лінії *aE* і *Ec* є лінії ліквідусу, лінії *ab*, *bd* і *dc* є лінії солідусу, лінії *bf* і *dh* – лінії сольвусу.

Лінія сольвусу *bf* характеризує розчинність Pb в Bi, а лінія *dh* – розчинність Bi в Pb у твердому стані при різних температурах.

Проведемо процес кристалізації розплаву, що містить 92,5 % Pb. Температура початку кристалізації визначається ординатою точки *k* на лінії ліквідусу ( $T_{ПК} = 566$  К). При цій температурі з'являються перші кристали твердого розчину Bi в Pb, склад якого характеризується точкою *l* ( $x_{ТВ} = 98\%$  Pb). При подальшому охолодженні системи склад розплаву змінюється по кривій ліквідусу, а склад кристалів твердого розчину – по кривій солідусу.

Температура кінця кристалізації визначається як ордината точки  $q$  ( $T_{\text{КК}} = 466 \text{ К}$ ). Склад останньої краплі розплаву знайдемо по точці перетину ізотерми кінця кристалізації з лінією ліквідуса – т.  $g$  ( $x_{\text{Pb}} = 61,5 \% \text{ Pb}$ ). Далі йде охолодження твердого розчину зі складом  $92,5 \% \text{ Pb}$ .

При температурі  $T_{\text{P}} = 366 \text{ К}$ , яка визначається точкою  $p$  на лінії сольвуса, з'являється друга тверда фаза – твердий розчин на основі Ві, склад якого характеризується точкою  $m$  ( $x_{\text{C}} = 6,5 \% \text{ Pb}$ ).

#### 4. Аналіз діаграми двокомпонентної неізоморфної системи, компоненти якої утворюють стійку хімічну сполуку (що плавиться конгруентно).

Прикладом такої системи є система  $\text{Mg} - \text{Pb}$ , діаграма якої зображена на рис. 4.

Магній і свинець утворюють між собою хімічну сполуку, склад якої характеризується точкою  $x_{\text{C}}$ :  $33,3 \text{ мол.}\% \text{ Pb}$  і  $66,7 \text{ мол.}\% \text{ Mg}$ . Тобто, її формула –  $\text{PbMg}_2$ .

При аналізі даної діаграми можна уявити, що вона складена з двох незалежних діаграм плавкості  $\text{Mg} - \text{PbMg}_2$  і  $\text{PbMg}_2 - \text{Pb}$ .

В області I всі системи гомогенні. Фаза одна – розплав. В області II – системи гетерогенні, в рівновазі знаходяться дві фази: розплав і кристали  $\text{Mg}$ .

В областях III і IV – системи гетерогенні, в рівновазі існують дві фази: розплав і кристали хімічної сполуки  $\text{PbMg}_2$ . В області V – дві фази: розплав і кристали  $\text{Pb}$ . В областях II – V число термодинамічних ступенів свободи дорівнює:

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

В області VI системи гетерогенні, в рівновазі знаходяться дві тверді фази: кристали  $\text{Mg}$  і кристали хімічної сполуки  $\text{PbMg}_2$ .  $C = 1$ . В області VII системи гетерогенні, в рівновазі дві тверді фази: кристали хімічної сполуки  $\text{PbMg}_2$  і кристали  $\text{Pb}$ .  $C = 1$ .

В евтектичних точках  $E_1$  і  $E_2$  системи гетерогенні, в рівновазі знаходяться три фази. В т.  $E_1$ : розплав, кристали  $\text{Mg}$  і кристали  $\text{PbMg}_2$ . В т.  $E_2$ : розплав, кристали  $\text{PbMg}_2$  і кристали  $\text{Pb}$ .

На діаграмі лінії  $aE_1$ ,  $E_1c$ ,  $cE_2$  і  $E_2g$  – це лінії ліквідуса. Лінії  $bd$  і  $fp$  є лінії солідуса.

Евтектика  $E_1$  складається з кристалів  $\text{Mg}$  і  $\text{PbMg}_2$ , її хімічний склад –  $20 \% \text{ Pb}$ ,  $80 \% \text{ Mg}$ . Евтектика  $E_2$  складається з кристалів  $\text{PbMg}_2$  і  $\text{Pb}$ , її хімічний склад –  $74 \% \text{ Pb}$ ,  $26\% \text{ Mg}$ .

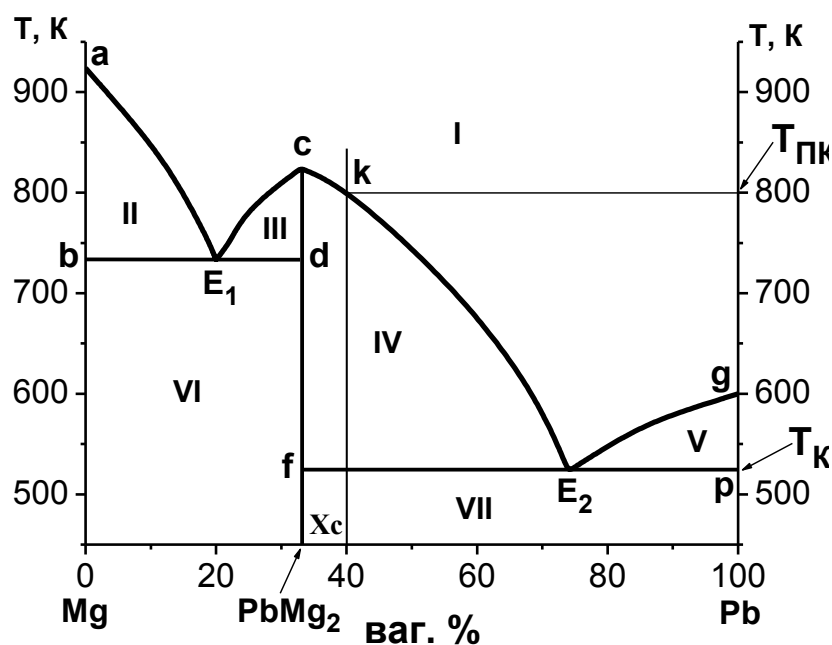


Рис. 4.

Проведемо аналіз процесу охолодження розплаву, який містить 40% Рb. Система почне кристалізуватися при температурі, яка визначається точкою *k* на лінії ліквідуса  $cE_2$  ( $T_{ПК} = 800$  К). В процесі охолодження виділяється тверда фаза сталого складу – кристали хімічної сполуки  $PbMg_2$ . Склад розплаву змінюється по лінії ліквідуса  $cE_2$ . При евтектичній температурі система затвердіє повністю ( $T_{КК} = 523$  К). При цій температурі розплав стає насиченим також відносно Рb. Відбувається одночасна кристалізація двох твердих фаз: кристалів  $PbMg_2$  і кристалів Рb.

Склад останньої краплі розплаву відповідає складу евтектики  $E_2$  (74 % Рb, 26 % Mg).

При температурах нижче евтектичної проходить охолодження двох твердих фаз.

##### 5. Аналіз діаграми двокомпонентної неізоморфної системи, компоненти якої утворюють нестійку хімічну сполуку (що плавиться інконгруентно).

В системі  $KCl - CuCl$  (діаграма показана на рис. 5) утворюється хімічна сполука складу, який характеризується точкою *x* (66,7 мол.%  $KCl$  і 33,3 мол.%  $CuCl$ ). Таке мольне співвідношення свідчить, що формулою сполуки є  $CuCl \cdot 2KCl$ . Ця речовина є стійкою тільки до температури, що характеризується точкою *d* ( $T_p = 499$  К). За більш високої температури хімічна сполука розпадається на розплав (його склад характеризується точкою *P*) і кристали  $KCl$ . Точка *P* називається перитектичною.

Розглянемо фазові стани систем в різних областях діаграми.

В області I всі системи гомогенні. Одна рідка фаза, розплав. В області II системи гетерогенні, в рівновазі знаходяться 2 фази: кристали  $CuCl$  і розплав.

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

В області III системи гетерогенні, в рівновазі знаходяться 2 фази: розплав і кристали хімічної сполуки  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ .

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В області IV системи гетерогенні, в рівновазі знаходяться 2 фази: кристали  $\text{KCl}$  і розплав.

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В області V всі системи гетерогенні, 2 тверді фази: кристали  $\text{KCl}$  і кристали  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ .  $C = 1$ . В області VI всі системи гетерогенні, 2 тверді фази: кристали  $\text{CuCl}$  і кристали  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ .  $C = 1$ . В евтектичній точці **E** в рівновазі співіснують 3 фази: розплав, кристали  $\text{CuCl}$  і кристали  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ .

$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

В перитектичній точці **P** в рівновазі 3 фази: розплав, кристали  $\text{KCl}$  і кристали  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ .  $C = 0$ .

Розглянемо процес нагрівання системи, що містить 60 мол.%  $\text{KCl}$ . До температури точки **q** (евтектичної температури  $T_E$ ) система знаходиться в твердому стані. При температурі  $T_E = 409 \text{ K}$  система почне плавитися.

Перші краплі розплаву мають склад, що характеризується точкою **E** (евтектична точка): 33 мол.%  $\text{KCl}$ . Температура не буде змінюватися, доки не розплавиться вся евтектика. Далі починається плавлення кристалів  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ . Склад розплаву змінюється по лінії **EP**. При температурі точки **l** ( $T_P = 499 \text{ K}$ ) хімічна сполука  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$  стає нестійкою. Вона розкладається на кристали  $\text{KCl}$  і розплав. Система при цій температурі інваріантна ( $C = 0$ ), тому на кривій нагрівання спостерігається температурна зупинка. Після зникнення останнього кристала  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ , починається плавлення кристалів  $\text{KCl}$ . Склад розплаву змінюється по лінії ліквідуса **Ph**, змінюється і температура плавлення системи. Температура кінця плавлення визначається як ордината точки **g**, що лежить на лінії ліквідуса ( $T_{\text{КП}} = 780 \text{ K}$ ). За цієї температури зникає останній кристал  $\text{KCl}$ , система стає гомогенною і при подальшому нагріванні її склад не змінюється.

На рис. показані також типові криві охолодження для системи  $\text{CuCl} - \text{KCl}$ .

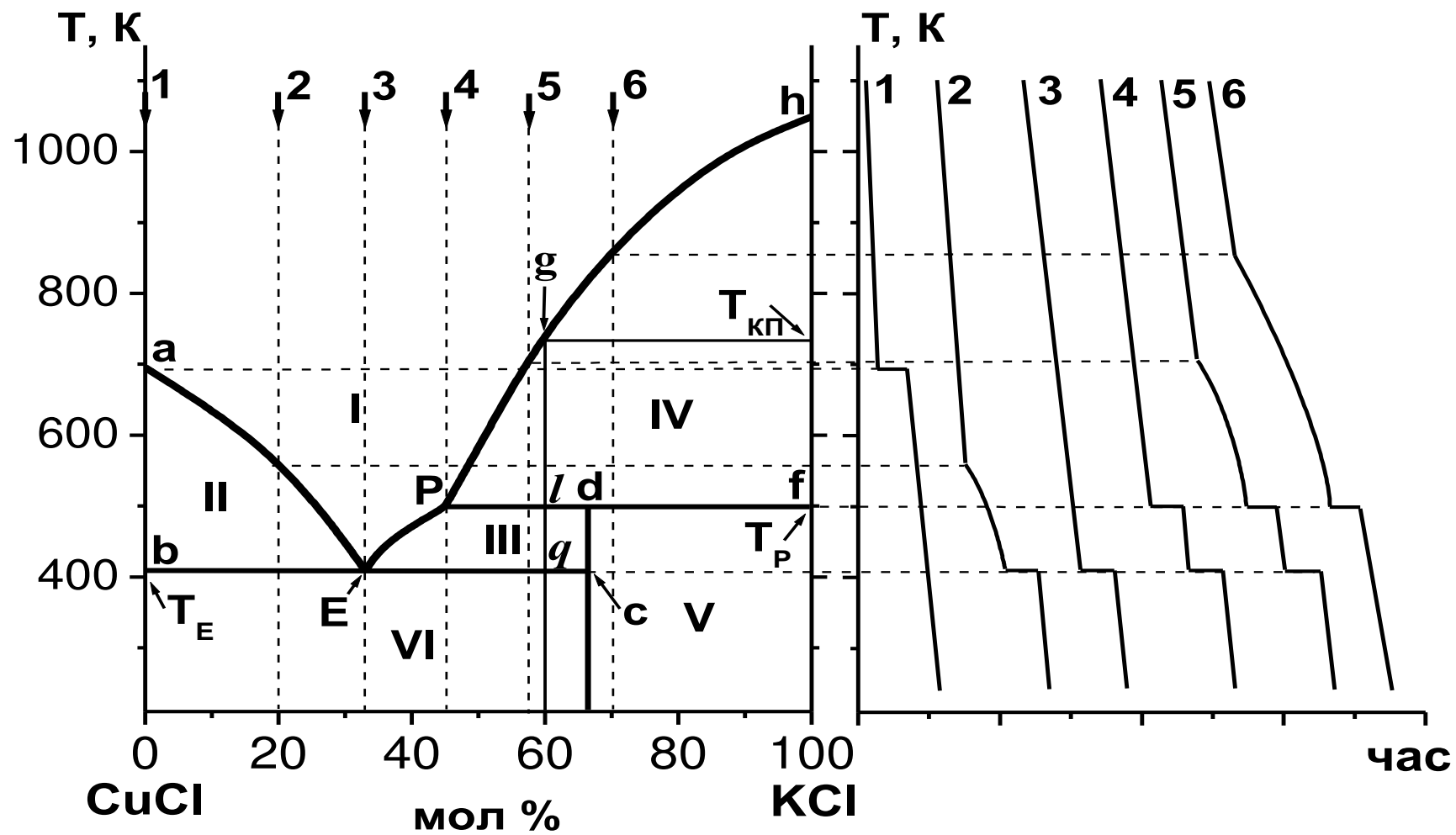


Рис. 5.

## Домашня задача №6

### (Гальванічний елемент.)

Для заданого гальванічного елемента при  $T = 298 \text{ K}$ :

1. Записати рівняння окислювально-відновної реакції (ОВР), що протікає в гальванічному елементі;
2. Вказати катод і анод; Які процеси протікають на електродах?
3. Розрахувати стандартну ЕРС гальванічного елемента ( $E^0$ );
4. Розрахувати константу рівноваги ОВР;
5. Розрахувати електродні потенціали напівелементів при заданих активностях іонів;
6. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента ( $E$ );

№	Гальванічний елемент	Стандартні потенціали	
1	Pt   $\text{Ag}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$    $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,2 0,1	$\text{Ag}^{2+} + 1e = \text{Ag}^+$ $\varphi^0 = 2,00 \text{ B}$	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$
2	Pt   $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$    $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,05 0,5 0,1	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$ ;	$\text{Co}^{3+} + 1e = \text{Co}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,95 \text{ B}$ .
3	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,04 0,05 0,2	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{Co}^{3+} + 1e = \text{Co}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,95 \text{ B}$ .
4	Pt   $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$    $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sn}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,2 0,3 0,1	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$ ;	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,15 \text{ B}$ .
5	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,5 0,05 0,5 0,01	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$ ;
6	Pt   $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$    $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,05 0,5 0,1	$\text{Ce}^{4+} + 1e = \text{Ce}^{3+}$ $\varphi^0 = +1,74 \text{ B}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,771 \text{ B}$
7	Pt   $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$    $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sn}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,2 0,1	$\text{Cu}^{2+} + 1e = \text{Cu}^+$ $\varphi^0 = +0,159 \text{ B}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,15 \text{ B}$ .
8	Pt   $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$    $\text{Ag}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$   Pt <i>a</i> 0,2 0,06 0,3 0,7	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$ ;	$\text{Ag}^{2+} + 1e = \text{Ag}^+$ $\varphi^0 = 2,00 \text{ B}$
9	Pt   $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$    $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Tl}^+$   Pt <i>a</i> 0,1 0,05 0,5 0,1	$\text{Ce}^{4+} + 1e = \text{Ce}^{3+}$ $\varphi^0 = +1,74 \text{ B}$	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$ $\varphi^0 = +1,28 \text{ B}$
10	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{In}^{3+}$ , $\text{In}^+$   Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,4 0,1	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{In}^{3+} + 2e = \text{In}^+$ $\varphi^0 = -0,40 \text{ B}$
11	Pt   $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Tl}^+$    $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,02 0,6 0,2	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$ $\varphi^0 = +1,28 \text{ B}$	$\text{Mn}^{3+} + 1e = \text{Mn}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,51 \text{ B}$ .
12	Pt   $\text{Pb}^{4+}$ , $\text{Pb}^{3+}$    $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,05 0,1	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,8 \text{ B}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,771 \text{ B}$
13	Pt   $\text{V}^{3+}$ , $\text{V}^{2+}$    $\text{Ag}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$   Pt <i>a</i> 0,1 0,6 0,2 0,8	$\text{V}^{3+} + 1e = \text{V}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,255 \text{ B}$ .	$\text{Ag}^{2+} + 1e = \text{Ag}^+$ $\varphi^0 = 2,00 \text{ B}$
14	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Tl}^+$   Pt <i>a</i> 0,1 0,08 0,5 0,2	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$ $\varphi^0 = +1,28 \text{ B}$
15	Pt   $\text{MnO}_4^+$ , $\text{MnO}_4^{2+}$    $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,05 0,01 0,2 0,1	$\text{MnO}_4^+ + 1e = \text{MnO}_4^{2+}$ $\varphi^0 = + \text{B}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,771 \text{ B}$
16	Pt   $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$    $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Tl}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,05 0,1 0,07 0,03	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,771 \text{ B}$	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$ $\varphi^0 = +1,28 \text{ B}$
17	Pt   $\text{In}^{2+}$ , $\text{In}^+$    $\text{V}^{3+}$ , $\text{V}^{2+}$   Pt <i>a</i> 0,1 0,2 0,5 0,2	$\text{In}^{3+} + 2e = \text{In}^+$ $\varphi^0 = -0,40 \text{ B}$	$\text{V}^{3+} + 1e = \text{V}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,255 \text{ B}$ .

18	Pt   Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup>    Pb <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,05 0,5 0,4	Pu <sup>4+</sup> + 1e = Pu <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,970 В	Pb <sup>4+</sup> + 2e = Pb <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,8 В
19	Pt   PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>    Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>   Pt a 0,05 0,01 0,2 0,4	PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 1e = PuO <sub>2</sub> <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,916 В	Ti <sup>3+</sup> + 1e = Ti <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,37В
20	Pt   RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt a 0,02 0,01 0,4 0,1	RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 1e = RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> φ <sup>0</sup> = +0,59 В	Fe <sup>3+</sup> + 1e = Fe <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,771В
21	Pt   In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>    IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , IrCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>   Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В	IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 1e = IrCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup> φ <sup>0</sup> = +1,02В
22	Pt   Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup>    Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>   Pt a 0,2 0,05 0,4 0,05	Pu <sup>4+</sup> + 1e = Pu <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,970 В	Sn <sup>4+</sup> + 2e = Sn <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,15В.
23	Pt   Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>    Pb <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup>   Pt a 0,01 0,1 0,05 0,02	Ti <sup>3+</sup> + 1e = Ti <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,37В	Pb <sup>4+</sup> + 2e = Pb <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,8 В
24	Pt   V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>    Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup>   Pt a 0,2 0,5 0,2 0,8	V <sup>3+</sup> + 1e = V <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,255В.	Pu <sup>4+</sup> + 1e = Pu <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,970 В
25	Pt   In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>    Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>   Pt a 0,01 0,1 0,05 0,2	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В	Ti <sup>3+</sup> + 1e = Ti <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,37В
26	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Pt a 0,1 0,5 0,05 0,01	U <sup>4+</sup> + 1e = U <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,64 В	RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 1e = RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> φ <sup>0</sup> = +0,59 В
27	Pt   Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>    Pb <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,5 0,2 0,1	Cu <sup>2+</sup> + 1e = Cu <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,159В	Pb <sup>4+</sup> + 2e = Pb <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,8 В
28	Pt   Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>    In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>   Pt a 0,15 0,05 0,21 0,17	V <sup>3+</sup> + 1e = V <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,255В.	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В
29	Pt   Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup>    Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>   Pt a 0,2 0,05 0,4 0,05	Pu <sup>4+</sup> + 1e = Pu <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,970 В	Ti <sup>3+</sup> + 1e = Ti <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,37В
30	Pt   In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>    Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В	Ti <sup>3+</sup> + 2e = Ti <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,28 В

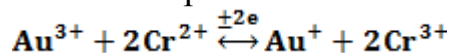
### Приклад розв'язання домашньої задачі №6.

Дано гальванічний елемент:



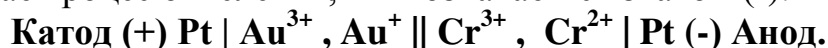
Активності іонів: **0,2 0,05 0,5 0,1**

1. Враховуючи що  $\varphi^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = +1,41\text{В} > \varphi^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41\text{В}$ , то напівреакція  $\text{Au}^{3+} + 2\text{e} = \text{Au}^+$  є окиснювальною (перебігає в прямому напрямку), а напівреакція  $\text{Cr}^{3+} + 1\text{e} = \text{Cr}^{2+}$  є відновною (перебігає в зворотному напрямку). Запишемо рівняння окисно-відновної реакції і розставимо коефіцієнти:



Так як в реакції окиснення бере участь 2 електрони, а в реакції відновлення 1 електрон, то число електронів, які беруть участь у реакції дорівнює  $n = 1 \times 2 = 2$ .

2. На катоді протікає процес відновлення і він позначається знаком (+). На аноді протікає процес окислення, він позначається знаком (-):



3. Розрахуємо стандартну ЕРС гальванічного елемента:

$$E^0 = \varphi^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) - \varphi^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = +1,41\text{В} - (-0,41\text{В}) = 1,82\text{В}$$

4. Розрахуємо зміну стандартної енергії Гіббса ОВР:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 = -2 \cdot 96487 \cdot 1,82 = -351213 \text{ Дж.}$$

Знайдемо константу рівноваги окисно-відновної реакції, яка перебігає в гальванічному елементі:

$$K_a = \exp(-\Delta G^0 / R \cdot T) = \exp(-(-351213) / 8,314 \cdot 298) = e^{141} = 1,72 \cdot 10^{61}.$$

5. Розрахунок електродних потенціалів при заданих активностях іонів проведимо за допомогою рівняння Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

де  $E^0_{\text{Ox/Red}}$  – стандартний електродний потенціал,  $a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – активності окисненої та відновленої форм.

Розрахуємо електродні потенціали:

$$\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} = \varphi^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Au}^{3+}}}{a_{\text{Au}^+}} = 1,41 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} \cdot \ln \frac{0,2}{0,05} = 1,428 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} + \frac{R \cdot T}{1 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}}{a_{\text{Cr}^{2+}}} = -0,41 + \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96487} \cdot \ln \frac{0,5}{0,1} = -0,369 \text{ В.}$$

6. Розрахуємо ЕДС гальванічного елемента:

$$E = \varphi(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) - \varphi(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = +1,428 \text{ В} - (-0,369 \text{ В}) = 1,797 \text{ В}$$

## 4. ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ЗАПИТАНЬ

### 4.1. Перелік запитань для самоконтролю

1. Сформулюйте перше начало термодинаміки та запишіть його математичний вираз для різних фізико-хімічних процесів (ізотермічного, ізобарного, ізохорного, адіабатного). Які величини у цих рівняннях є функціями стану, а які – функціями процесу?
2. Сформулюйте закон Гесса та вкажіть, які наслідки випливають з нього. Як закон Гесса використовується для розрахунків теплових ефектів?
3. Як обчислити дійсну і середню теплоємність газів, рідин і твердих тіл за будь-якої температури?
4. Як обчислити кількість теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси речовини від  $T_1$  до  $T_2$ ?
5. Вивести формули для розрахунку роботи розширення різних процесів.
6. Розповісти, як визначити тепловий ефект хімічної реакції на основі теплот утворення або теплот згоряння.
7. Як впливає температура на тепловий ефект хімічної реакції?
8. Застосовується чи ні закон Гесса до процесів фазових і агрегатних перетворень, процесів розчинення і розведення?
9. Як визначити абсолютну ентропію речовини? Які дані для цього потрібні?
10. Як обчислити зміну ентропії в різних процесах зміни параметрів стану, агрегатних і фазових перетвореннях, утворенні розчинів, змішуванні газів та хімічних реакціях?
11. Які існують критерії для визначення спрямованості довільного перебігу та рівноваги фізико-хімічних процесів?
12. Як визначити зміну енергії Гіббса  $\Delta G$  хімічної реакції за будь-якої температури її перебігу?
13. Дати оцінку впливу температури і тиску на зміну енергії Гіббса і Гельмгольца речовини в газоподібному, рідкому і твердому стані.
14. Що таке хімічний потенціал? Від яких чинників і як він залежить? Напишіть належні рівняння.
15. Що таке хімічна рівновага? Що таке константа рівноваги? Сформулюйте закон діючих мас.
16. Що є критерієм напрямку хімічної реакції? Яка термодинамічна умова досягнення рівноважного стану?
17. Запишіть і проаналізуйте рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа.
18. Поясніть і проаналізуйте рівняння ізотерми хімічної рівноваги і рівноважного виходу продукту реакції з використанням таблиць стандартних термодинамічних величин.
19. Поясніть, як і чому впливає підвищення температури на величину константи рівноваги? (Аналіз рівняння ізобари-ізохори Вант-Гоффа).
20. Чому при значному підвищенні тиску  $K_p$  змінює своє значення? Що таке фугітивність та коефіцієнт фугітивності?
21. Що таке  $K_f$ ? Яким чином її обчислюють?

22. Які чинники і як впливають на рівноважний вихід продукту реакції?
23. Які чинники і як впливають на зсув хімічної рівноваги?
24. Яке мінімальне число параметрів необхідне і достатнє для повного термодинамічного опису двокомпонентної системи?
25. Які загальні термодинамічні умови рівноваги у багатофазних багатокомпонентних системах?
26. Укажіть максимальне число фаз однокомпонентної системи, які можуть одночасно знаходитись у стані термодинамічної рівноваги.
27. Чому температура кипіння води вища температури кипіння бензолу?
28. Як залежить температура кипіння рідини від зовнішнього тиску? Дайте якісну і кількісну оцінку.
29. Як змінюється температура плавлення речовини з ростом тиску? Чому?
30. Що називається температурою кипіння?

## **4.2. Питання до екзаменаційних білетів**

### **4.2.1. Теплоємність, перше начало термодинаміки, термодинамія**

1. Роботу розширення від  $V_1$  до  $V_2$  можна обчислити за формулою:  $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ .

Для газоподібного, рідкого чи твердого стану речовини застосовується це рівняння?

2. Робота ізотермічного розширення обчислюється за рівнянням:  $W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Як можна розрахувати роботу стиснення від  $V_2$  до  $V_1$  за цієї ж температури? Чому це рівняння не застосовується для реальних газів?

3. При переході системи зі стану 1 в стан 2 оборотним шляхом роботу розширення можна обчислити за рівняннями:  $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ ,  $W = p(V_2 - V_1)$  і  $W =$

$R\Delta T$ . У чому відмінність цих рівнянь?

4. Для яких процесів робота розширення обчислюється за рівняннями:  $W = -\Delta U$  і  $W = C_v(T_1 - T_2)$ ?

5. Для яких процесів робота розширення обчислюється за рівняннями:  $W = R$  і  $W = R \cdot T$ ?

6. Виведіть рівняння для розрахунку роботи розширення 1 моля ідеального газу при підвищенні його температури на  $\Delta T$  при сталому тиску.

7. Виведіть рівняння для розрахунку роботи, необхідної для ізотермічного стиснення 1 моля ідеального газу від тиску  $p_1$  до тиску  $p_2$  при температурі  $T$ .

8. Виведіть формулу для розрахунку роботи адіабатного розширення 1 моля ідеального газу при зниженні температури від  $T_2$  до  $T_1$ . Врахувати залежність теплоємності від температури.

9. У якому з процесів розширення ідеального газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$  робота буде більша: в ізотермічному чи ізобарному? Чому?

10. 0,45 кг повітря під тиском  $26 \cdot 10^5$  Па займають об'єм  $0,11 \text{ м}^3$ . Визначити роботу, виконану повітрям, якщо об'єм його при сталому тиску збільшується в 2,5 рази.
11. Розрахуйте температуру суміші в процесі змішування 3 кг води при 353К з 6 кг води при 290 К. Прийняти, що теплоємність води  $C_p$  дорівнює  $76,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  і не залежить від температури.
12. Якщо  $\text{N}_2$  і  $\text{Ar}$  вважати ідеальними газами, то теплоємність якого з них більше (за помірних температур) і чому?
13. Поясніть, чому для кожної термодинамічної системи  $C_p > C_v$ ?
14. Покажіть, як розрахувати кількість теплоти необхідну для нагрівання  $n$  моль (g кг) речовини від  $T_1$  до  $T_2$  при сталому тиску.
15. Теплоємність води  $C_p = 75,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  залишається сталою у всьому інтервалі температур існування рідкого стану. Скільки теплоти необхідно витратити для нагрівання 1 кг води при сталому тиску від  $25^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  не переводячи воду в пару? Скільки часу нагрівач в 1 кВт має працювати, щоб дати таку кількість енергії?
16. Обчисліть ізобарну теплоємність газоподібного толуолу  $\text{C}_7\text{H}_8$  при  $T = 320\text{K}$ .
17. Обчисліть теплоємність бензолу  $\text{C}_6\text{H}_6$  при температурі  $60^\circ\text{C}$  і атмосферному тиску, використовуючи степеневі ряди залежності теплоємності від температури.
18. Розрахуйте середню теплоємність  $C_p$  аміаку в інтервалі температур від 250 до 350 К, якщо його істинна теплоємність виражається рівнянням:  
 $C_p = 29,80 + 2,55 \cdot 10^{-2}T - 1,67 \cdot 10^{-5}/T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .
19. Залежність істинної мольної теплоємності від температури для сульфїду аргентуму в інтервалі 298-950 К можна виразити рівнянням:  $C_p = 42,38 + 110,48 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Розрахувати середню теплоємність  $\text{Ag}_2\text{S}$  у зазначеному інтервалі температур.
20. Яка кількість теплоти виділяється або поглинається при розчиненні 148 г  $\text{NaOH}$  в 1 кг води?
21. Що таке функція стану? Наведіть приклади.
22. Яку кількість теплоти необхідно витратити, щоб 1 кг  $\text{NaCl}$  розплавити при температурі його плавлення? ( $\Delta H_{\text{пл.}} = 20080 \text{ Дж/моль}$ ).
23. Як залежить внутрішня енергія індивідуальної речовини від температури? Напишіть в диференційному і інтегральному вигляді математичний вираз цієї залежності.
24. Як залежить від температури ентальпія індивідуальної речовини? Напишіть математичний вираз цієї залежності в диференційній і інтегральній формі.
25. Один моль газу ізобарично охолоджується від  $T_1$  до  $T_2$ . Напишіть найбільш загальний вираз для зміни ентальпії газу в цьому процесі.
26. Один моль метану, взятий при  $25^\circ\text{C}$  і  $1,013 \cdot 10^5$  Па, нагрітий при сталому тиску до подвійного об'єму. Мольна теплоємність метану дається виразом:  
 $C_p = 5,34 + 0,0115 T \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$ .  
 Розрахуйте  $\Delta U$  і  $\Delta H$  для цього процесу. Метан можна вважати ідеальним газом.
27. Покажіть, що для ізотермічного розширення ідеального газу  $\Delta H = 0$ .

28. Теплота розчинення  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (т) при  $18^\circ\text{C}$  дорівнює  $-11,30$  кДж/моль, а теплота гідратації цієї солі при переході в  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (т) дорівнює  $-58,16$  кДж/моль. Визначити теплоту розчинення  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (т).
29. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 1 кмоль мурашиної кислоти при її нормальній температурі кипіння  $373,8$  К, якщо  $\Delta H_{\text{вип.}} = 46,1$  кДж/моль.
30. Покажіть, що для процесу нагрівання ідеального газу:  $\Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1) = C_p(T_2 - T_1)$ .
31. Яке співвідношення між ізохорною і ізобарною теплотами випаровування  $\Delta U_{\text{вип}}$  і  $\Delta H_{\text{вип}}$  чистих рідин, якщо їхня пара підкоряється законам ідеальних газів?
32. Наскільки відрізняються ізобарний і ізохорний теплові ефекти реакції  
 $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$  при  $350$  К?
33. Якщо для прямої реакції ізобарний тепловий ефект  $\Delta H$  більше ізохорного  $\Delta U$ , то чи збережеться це співвідношення між  $\Delta H$  і  $\Delta U$  для зворотної реакції?
34. Розрахувати зміну ентальпії при  $25^\circ\text{C}$  для реакції розбавленого водного розчину  $\text{AgNO}_3$  з розбавленим водним розчином  $\text{NaCl}$ .
35. Стандартна теплота утворення рідкого ацетону  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  дорівнює  $-247,7$  кДж/моль. Напишіть рівняння реакції, до якої відноситься цей тепловий ефект. Екзо- чи ендотермічна ця реакція?
36. Напишіть рівняння реакції, тепловий ефект якої дорівнює стандартній теплоті згоряння бензолу  $\text{C}_6\text{H}_6$ .
37. Поясніть, як розраховується тепловий ефект хімічної реакції за теплотами утворення вихідних речовин і продуктів реакції.
38. Поясніть, як розраховується тепловий ефект хімічної реакції за теплотами згоряння вихідних речовин і продуктів реакції.
39. Обчисліть ентальпію утворення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , якщо зміна ентальпії в реакції:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$   $\Delta H = -110700$  Дж/моль, а ентальпії утворення  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  дорівнюють  $\Delta H_{\text{f,CO}_2}^0 = -394280$  Дж/моль і  $\Delta H_{\text{f,CO}}^0 = -110700$  Дж/моль.
40. Стандартна теплота згоряння бутану при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює  $-2882,5$  кДж/моль. Знайти тепловий ефект реакції:  $4\text{C} + 5\text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}$ , якщо теплоти утворення  $\Delta H_{\text{f,298}}^0$   $\text{CO}_2$  і рідкої води дорівнюють  $-394,1$  і  $-286,2$  кДж/моль відповідно.
41. Виділяється чи поглинається тепло і в якій кількості в процесі фазового переходу:  $S_{\text{мон}} \rightarrow S_{\text{ромб}}$  при  $298$  К ?
42. Виведіть і проаналізуйте рівняння Кірхгоффа залежності теплового ефекту хімічної реакції від температури.
43. Закінчіть рівності і поясніть смисл одержаних рівнянь:

$$\left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p =$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p =$$

44. Що більше: теплота випаровування води  $\Delta H_{\text{вип.}}$  при  $20^\circ\text{C}$  чи при  $80^\circ\text{C}$  і чому? Теплоємність рідкої води і пари вважати сталими в цьому температурному інтервалі.

45. Теплота випаровування метанолу при 298 К дорівнює 37,5 кДж/моль. Визначте теплоту випаровування метанолу при 320 К. Теплоємності рідкого і газоподібного метанолу візьміть з довідника і вважайте їх незалежними від температури.

46. Визначте тепловий ефект реакції:  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{р})$ , при 340 К, якщо прийняти, що теплоємності всіх реагуючих речовин не залежать від температури і дорівнюють теплоємностям при 298 К.

47. Обчислити тепловий ефект утворення  $\text{AlCl}_3$  при 423 К і стандартному тиску.

48. Залежність теплового ефекту від температури реакції синтезу метанолу із водяного газу:  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ : дається рівнянням:  $\Delta H_{\text{T}} = -614600 - 307T + 0,238T^2$ .

Знайти температуру, за якою тепловий ефект почне збільшуватись з ростом температури.

49. Обчислити, наскільки тепловий ефект при сталому тиску  $\Delta H_{\text{T}}^\circ$  відрізняється від теплового ефекту при сталому об'ємі  $\Delta U_{\text{T}}^\circ$  для реакції:  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ , якщо при температурі Т і тиску  $1 \cdot 10^5$  Па, мольні об'єми  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  дорівнюють відповідно 22257 і 22404  $\text{см}^3/\text{моль}$ , а густина карбону – 2,255  $\text{г}/\text{см}^3$ .

50. Розчинність  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $0^\circ\text{C}$  складає 118 г на 100 г води, а при  $25^\circ\text{C}$  – 214 г. Обчислити теплоту розчинності солі.

#### 4.2.2. Друге і третє начало термодинаміки

51. Розрахуйте зміну ентропії при  $25^\circ\text{C}$  для реакції:  $\text{Ag}_{(\text{ақ})}^+ + \text{Cl}_{(\text{ақ})}^- = \text{AgCl}_{(\text{тв})}$ .

52. Складіть вираз, що дозволяє розрахувати абсолютну ентропію 1 моля чистої речовини при температурі Т.

53. Нарисуйте графік зміни ентропії води від температури в інтервалі від  $10^\circ\text{C}$  до  $110^\circ\text{C}$  і сталому тиску.

54. У термодинаміці існує таке співвідношення:  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ , яке називається

співвідношенням Максвелла. Використовуючи це рівняння і рівняння стану ідеального газу виведіть рівняння для розрахунку зміни ентропії в ізотермічному процесі розширення.

55. Часткова похідна ентропії за температурою визначається рівнянням:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

Використовуючи це рівняння виведіть рівняння для розрахунку зміни ентропії при ізобарному нагріванні 1 моля газу від  $T_1$  до  $T_2$ .

56. Використовуючи співвідношення:  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , виведіть рівняння для ро-

зрахунку зміни ентропії при ізотермічному стисненні 1 моля ідеального газу від  $p_1$  до  $p_2$ .

57. При плавленні ентропія зростає на величину  $\Delta S_{\text{пл}}$ . Як при цьому змінюється ентропія навколишнього середовища, якщо процес плавлення оборотний?
58. Використовуючи довідкові дані, розрахуйте стандартну зміну ентропії в реакції:  $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ , а) при  $25^\circ\text{C}$ , б) при  $300^\circ\text{C}$ .
59. У якому з процесів: ізотермічному, адиабатичному, ізохоричному чи ізобаричному при оборотному їхньому перебігу не відбувається зміни ентропії і чому?
60. Розрахуйте зміну ентропії 14 г CO при ізобарному нагріванні від  $T_1 = 298 \text{ K}$  до  $T_2 = 400 \text{ K}$ .
61. Обчисліть зміну ентропії реакції:  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ , при температурі  $500 \text{ K}$  і тиску  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .
62. Для газоподібного бензолу  $C_p$  як функція температури виражається рівнянням:  $C_p = -33,94 + 0,472T - 2,99 \cdot 10^{-4}T^2 \text{ Дж/мольК}$ . Знайдіть зміну ентропії 1 моля газоподібного бензолу при нагріванні його від  $298 \text{ K}$  до  $1000 \text{ K}$ . Знайдіть абсолютну ентропію бензолу при  $1000\text{K}$ .
63. Серед перелічених параметрів назвіть інтенсивні:  $U, H, p, S, T, C_p, V, G, \mu$ .
64. Якщо прямий процес самодовільний, то чи може зворотний процес теж бути самодовільним?
65. За допомогою співвідношення:  $\delta W' \leq TdS - dU - pdV$ , знайдіть термодинамічну функцію, яка є критерієм самодовільного процесу і рівноваги в умовах сталості  $V$  і  $T$ .
66. Система знаходиться при сталій температурі і об'ємі. Яку термодинамічну функцію необхідно вибрати у якості критерію рівноваги для цієї системи? Які умови рівноваги і самодовільного перебігу процесу при сталих  $T$  і  $V$ ?
67. Знайдіть зміну  $\Delta G$  при стисненні 1 моля рідкого бензолу від  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $p_2 = 5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$  при  $0^\circ\text{C}$ . Стисливістю рідини у зазначеному інтервалі тиску знехтувати. Густина рідкого бензолу при  $0^\circ\text{C}$  дорівнює  $0,879 \text{ г/см}^3$ .
68. Обчисліть зміну ізобарного потенціалу 1 моля  $\text{N}_2$  при ізотермічному стисненні його рід  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $p_2 = 3,04 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Газ вважати ідеальним,  $T = 273 \text{ K}$ .
69. Визначте рівноважний тиск для перетворення графіту в алмаз. При розрахунку зміни  $\Delta G$  з тиском густину графіту і алмаза можна вважати незалежними від тиску і рівними  $2,55$  і  $3,51 \text{ г/см}^3$  відповідно. Необхідні дані по ентальпії і ентропії взяти з довідника.
70. Чи може хімічна реакція, що відбувається за сталих  $p$  і  $T$ , для якої зміна ентропії менше нуля, бути самодовільною?
71. При нагріванні ідеального газу від  $100^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  при сталому тиску зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  склала  $-26850 \text{ Дж}$  (тобто  $\Delta G < 0$ ). Чи означає це, що процес нагрівання є самодовільний?
72. Для деякої речовини залежність теплоємності від температури має вигляд:  $C_v = aT^3$  при температурі  $0-10 \text{ K}$ . Знайдіть залежність енергії Гельмгольца, ентропії і внутрішньої енергії від температури в цьому діапазоні температур.
73. Як змінюється енергія Гіббса при сталості  $p$  і  $T$  при перебігу самодовільного процесу? Як змінюється енергія Гельмгольца за цих же умов?

74. Чи можна і в якому випадку за знаком зміни ентальпії  $\Delta H$  у ході хімічної реакції судити о можливості її перебігу при сталості  $p$  і  $T$ ?

75. Розрахуйте  $\Delta G_{298}^{\circ}$  і  $\Delta A_{298}^{\circ}$  для хімічної реакції:  $Pb + Cl_2 = PbCl_2$ . Об'ємом твердих речовин знехтувати. Газ вважати ідеальним.

76. Докажіть рівність:  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ .

77. Приймаючи, що речовини, які приймають участь в реакції:  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ , є ідеальними газами, знайдіть, чому дорівнює різниця  $\Delta G_{298}^{\circ} - \Delta A_{298}^{\circ}$ .

78. Чи утворюється хлористий ізопропіл за реакцією:  $C_3H_8 + Cl_2 \rightarrow C_3H_7Cl + HCl$ , при 298 К і тиску  $5 \cdot 10^5$  Па, який створюється дев'ятикратним мольним надлишком  $C_3H_8$ ? Число молей  $Cl_2$ ,  $C_3H_7Cl$  і  $HCl$  дорівнює  $n$ .

### 4.2.3. Хімічна рівновага

79. Проаналізуйте рівняння ізобари хімічної реакції:  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ , (вплив температури на  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_o$ ; інтегрування рівняння, графічний спосіб визначення теплового ефекту  $\Delta H$ ).

80. Знайти розчинність  $BaSO_4$ , якщо розчинення відбувається за схемою:  $BaSO_4 = Ba^{2+} \cdot aq + SO_4^{2-} \cdot aq$ , при  $T = 298$  К. (Добуток розчинності є константа рівноваги зазначеного процесу).

81. Ступінь дисоціації  $N_2O_4$  за реакцією:  $N_2O_4 = 2NO_2$ , при  $t = 0^{\circ}C$  і  $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па складає 11%. До якого тиску необхідно стиснути суміш, щоб при  $t = 0^{\circ}C$  ступінь дисоціації знизився до 8%?

82. Для реакції:  $C + 2H_2 = CH_4$ ,  $\Delta G_{1000}^{\circ} = 19316$  Дж. Чи можливо утворення метану при  $T = 1000$  К і  $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па, якщо газ, що вступає в стикання з вуглецем, складається з 10% мол.  $CH_4$ , 80% мол.  $H_2$  і 10% мол.  $N_2$ ?

83. Розчинність  $H_3BO_3$  у воді при  $13^{\circ}C$  дорівнює 38,5 г на 1 л розчину і 49,1 г при  $20^{\circ}C$ . Обчислити теплоту розчинення 1 моля  $H_3BO_3$ .

84. Добуток розчинності  $AgCl$  при  $25^{\circ}C$  дорівнює  $1,55 \cdot 10^{-10}$  і  $13,2 \cdot 10^{-10}$  при  $50^{\circ}C$ . Визначте теплоту розчинення.

85. Чи може константа рівноваги бути від'ємною, додатною, рівній нулю чи безконечності?

86. Чи можлива при кімнатній температурі реакція:  $B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$ ?

87. Залежність константи рівноваги деякої реакції від температури описується рівнянням:  $\lg K_p = \frac{9490,7}{T} - 0,02 \lg T + 1,43$ . Як зміниться вихід продуктів цієї реакції

при підвищенні температури? Виділяється чи поглинається тепло в цій реакції?

88. При деякій температурі загальний рівноважний тиск в системі:  $NH_4Cl_{(тв)} = NH_3 + HCl$ ,

дорівнює  $0,5 \cdot 10^3$  Па. Обчислити константи рівноваги  $K_p$  і  $K_o$  при даній температурі.

89. Залежність  $\lg K_p = f(1/T)$  є лінійною з від'ємним тангенсом кута нахилу. Визначити, ендо- чи екзотермічною є реакція у даному інтервалі температур?

90. Обчислити вихід етанолу за рівнянням реакції:  $C_2H_{4(g)} + H_2O_{(r)} = C_2H_5OH_{(r)}$ , із суміші етилену і води стехіометричного складу при температурі  $350^\circ C$  і тиску  $20,2 \cdot 10^6$  Па, якщо  $\lg K_f = -4,8758$  ( $K_f$  виражена в  $(\text{кН/м}^2)^{-1}$ ).

91. Розрахуйте число молей  $PCl_5$  у рівноважній суміші при температурі  $T$  і загальному тиску  $2 \cdot 10^5$  Па, якщо 2 моля  $PCl_{3(\text{газ})}$  змішані з 1 молем  $Cl_{2(\text{газ})}$ , а константа рівноваги реакції:  $PCl_{3(r)} + Cl_2 = PCl_{5(r)}$ , дорівнює  $K_p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$  при тій самій температурі.

92. Константа рівноваги реакції:  $COCl_2 = CO + Cl_2$ , при  $600\text{K}$   $K_p = 5,883 \cdot 10^5$  Па. Визначити, в якому напрямі відбувається реакція при таких заданих значеннях парціальних тисків компонентів:  $p_{COCl_2} = 1,048 \cdot 10^5$  Па,  $p_{CO} = 2,026 \cdot 10^5$  Па,  $p_{Cl_2} = 3 \cdot 10^5$  Па.

93. Для реакції:  $H_2 + I_2 = 2HI$ ,  $K_c = 50$  при  $444^\circ C$ . Визначте напрям процесу, якщо вихідна суміш має такий склад:  $C_{I_2} = 5$  моль/л,  $C_{H_2} = 2$  моль/л,  $C_{HI} = 10$  моль/л.

94. Обчисліть константу рівноваги реакції синтезу метилового спирту:  $CO + 2H_2 = CH_3OH_{(r)}$ , при  $800\text{ K}$ , якщо при  $25^\circ C$   $\Delta H_{298} = -90,44$  кДж/моль,  $K_{0,298} = 1,76 \cdot 10^{11}$  і мольні теплоємності газів:  $C_p(CO) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} T$  Дж/моль·К;  
 $C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T$  Дж/моль·К;  
 $C_p(CH_3OH) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T$  Дж/моль·К.

95. Тиск дисоціації  $MgCO_3$  при  $813\text{ K}$  дорівнює  $0,996 \cdot 10^5$  Па, а при  $843\text{ K}$  –  $1,786 \cdot 10^5$  Па. Обчисліть, за якої температури тиск дисоціації буде дорівнювати  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

96. Обчисліть тепловий ефект реакції при  $1200\text{ K}$ :  $Fe_3O_{4(r)} + H_2 = 3FeO_{(r)} + H_2O_{(r)}$ , якщо  $\lg K_p = -\frac{3378}{T} + 3,648$ .

97. Визначте температуру, за якою  $FeO$  почне розкладатися на повітрі за реакцією:  $2FeO_{(r)} = 2Fe_{(r)} + O_2$ , якщо тиск дисоціації визначається рівнянням:  $\lg p = -\frac{26730}{T} + 6,43(\text{атм})$ . Тиск кисню в повітрі вважати рівним  $0,21$  атм.

98. Напишіть математичне співвідношення між величинами  $K_p$  і  $K_c$  для хімічної реакції (висновок):  $2H_2O_{(r)} = 2H_2 + O_2$ .

99. Константа рівноваги реакції:  $A_{(r)} + B_{(r)} = 2C_{(r)}$ , дорівнює 4. Розрахувати рівноважну кількість молей продукту  $C$ , якщо для реакції були взяті 2 моля  $A$  і 1 моль  $B$ .

100. Газоподібні речовини реагують за рівнянням:  $A_{(r)} + B_{(r)} = 2C_{(r)}$ . Обчисліть константи рівноваги  $K_p$  і  $K_c$ , якщо при взаємодії 1 моля речовини  $A$  і 1 моля речовини  $B$  утворюється 1,2 моля компонента  $C$ .

101. Константа рівноваги реакції:  $A_{(r)} + B_{(r)} = 2C_{(r)}$ , дорівнює 10 Па. Визначте рівноважну кількість молей  $C$ , якщо для її проведення було взято 2 моля речовини  $B$ , а речовина  $A$  була взята в надлишку. Рівноважний тиск  $p = 1 \cdot 10^4$  Па.

102. Константа рівноваги реакції:  $H_2 + I_{2(r)} = 2HI$ , при  $T = 693\text{ K}$  дорівнює 50. Обчислити вихід продукту реакції, якщо вихідні речовини були взяті в стехіометричному співвідношенні.

103. Обчислити константу рівноваги реакції:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , якщо в посудину сталого об'єму при 298 К було введено 28 кг CO і 18 кг  $\text{H}_2\text{O}$ , а кількість  $\text{CO}_2$  в рівноважній суміші склало 39,85 кг.
104. Стандартна спорідненість  $\Delta G_{298}^0$  хімічної реакції:  $2\text{HCl}_{(г)} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ , дорівнює  $190,6 \cdot 10^3$  Дж/моль. Розрахувати константу рівноваги цієї реакції.
105. Константа рівноваги гетерогенної реакції:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , дорівнює  $1,03 \cdot 10^7$ . Обчислити кількість утвореного  $\text{CO}_2$ , якщо для реакції було взято 100 моль  $\text{O}_2$ , а вугілля було взяте в надлишку.
106. Укажіть напрям процесу, якщо константа рівноваги реакції розкладення циклогексану з утворенням бутадієну і етану:  $\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_4\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$ , дорівнює  $24,9 \cdot 10^5$  Па (при 800 К), а вихідна суміш містить 6 моль циклогексану, 4 моля бутадієну і 2 моля етану. Тиск в системі  $10,1 \cdot 10^5$  Па.
107. Використовуючи таблиці стандартних величин, обчислити за методом Тьомкіна-Шварцмана константу рівноваги реакції:  $\text{SO}_2 = \text{O}_2 + 1/2\text{S}_2$ , при 800 К.
108. Константа рівноваги реакції:  $3/2\text{H}_2 + 1/2\text{N}_2 = \text{NH}_3$ , дорівнює  $K_p^I$ , а  $K_p^{II}$  - константа рівноваги реакції:  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ . Чи будуть відрізнятися численні значення  $K_p^I$  і  $K_p^{II}$  при однаковій температурі? Напишіть, як зв'язані між собою  $K_p^I$  і  $K_p^{II}$ .
109. Чи зміниться і як значення константи рівноваги  $K_p$  реакції:  $\text{A} + 2\text{B} = \text{AB}_2$ , якщо загальний тиск у системі збільшиться у 2 рази? Всі речовини знаходяться в ідеальному газоподібному стані.
110. Ступінь термічної дисоціації  $\text{HBr}$  не залежить від тиску, але в той же час збільшується з ростом температури. Поясніть ці факти.
111. Яка з констант рівноваги  $K_p$  або  $K_c$  більше для реакції:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}_{(г)}$ , що відбувається у газовій фазі?
112. Обчислити тиск термічної дисоціації  $\text{MgCO}_3$  при  $T = 800$  К. Термічна дисоціація  $\text{MgCO}_3$  відбувається за рівнянням:  $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ .
113. Визначте, за якої температури може початися реакція відновлення  $\text{MgO}$  вуглецем на повітрі при тиску  $p_{\text{CO}_2}$  в повітрі, рівному  $3 \cdot 10^3$  Па, за реакцією:  $2\text{MgO}_{(г)} + \text{C} = 2\text{Mg} + \text{CO}_{2(г)}$ .  
Прийняти, що для цієї реакції  $\Delta C_p = 0$ .
114. Для реакції:  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ , залежність енергії Гіббса від температури описується рівнянням:  $\Delta G_T^0 = -58128 + 176,8T$ . За якому тиску  $\text{NO}_2$  на 60% перетворюється в  $\text{N}_2\text{O}_4$  при 300 К?
115. Обчисліть константу рівноваги  $K_0$  реакції конверсії метану з водяною парою, яка проводиться у газовій фазі:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ , при 1000 К.
116. Константа рівноваги конверсії метану з водяною парою:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ , при температурі  $T = 1000$  К дорівнює  $K_0 = 24,0$ . Розрахувати склад рівноважної суміші при заданій температурі і тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па, якщо вихідна суміш взята в стехіометричному співвідношенні.
117. Якісно оцініть вплив різних факторів на константи рівноваги  $K_p$  і  $K_c$ , якщо реагуючу систему можна розглядати як ідеальну. Фактори оцінки: загальний

тиск, концентрація, температура, початкове число молей, присутність інертних газів і каталізатора.

118. При підвищенні температури рівноважний тиск кисню над оксидом кобальту  $\text{CoO}$  зростає. З поглинанням чи виділенням тепла відбувається дисоціація оксиду кобальту?

119. Константа рівноваги реакції:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , при 970 дорівнює 1. Розрахуйте величину  $\Delta G_T^0$  при цій температурі і зробіть висновок щодо сторони, у яку відбувається реакція, якщо вихідна реакційна суміш має такий склад (в мольних процентах): 50%  $\text{CO}$ , 15%  $\text{H}_2\text{O}$ , 20%  $\text{CO}_2$ , 15%  $\text{H}_2$ .

120. Зобразіть схематично графік залежності константи рівноваги  $K_p$  від температури  $T$ , якщо у даному інтервалі температур тепловий ефект реакції  $\Delta H = 0$ .

121. Виразіть константу рівноваги  $K_p$  реакції між ідеальними газами  $A$  і  $B$ , взятими в стехіометричному співвідношенні:  $2A + B = C_{(г)}$ , означивши через  $x$  число молей утвореної сполуки  $C$  (газ), а через  $p$  – рівноважний тиск.

122. Напишіть вираз для  $K_f$  реакції:  $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ . Як пов'язані між собою  $K_f$  і стандартна константа рівноваги  $K_0$  для ідеальної газової системи?

123. Розрахуйте константу рівноваги  $K_p$  реакції:  $2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{O}$ , при температурі  $T = 400 \text{ K}$ .

124. Для реакції:  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ , залежність константи рівноваги  $K_p$  від температури виражається рівнянням:  $\lg K_p = -\frac{9490.7}{T} - 0,02 \lg T + 1,43$ . Виведіть рівняння залежності теплового ефекту цієї реакції від температури.

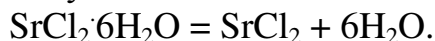
125. При певній температурі загальний тиск в рівноважній системі:  $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ , дорівнює  $p$ . Виразіть константи рівноваги  $K_p$  і  $K_0$  цієї реакції через загальний тиск.

126. Виразіть у загальному вигляді константу рівноваги  $K_p$  реакції:  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_2$ , якщо загальний тиск в системі  $p$ , рівноважний вихід  $\text{Cl}_2$  –  $x$  моль, а початкова кількість взятих для реакції речовин – 4 моля  $\text{HCl}$  і 2 моля  $\text{O}_2$ .

127. Для реакції:  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ , при 328 K константа рівноваги  $K_c = 50,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Скільки молей  $\text{N}_2\text{O}_4$  необхідно помістити у посудину ємністю 10 л для того, щоб при рівновазі концентрація  $\text{NO}_2$  у ній стала дорівнювати 0,2 моль/л?

#### 4.2.4. Фазові рівноваги

128. Зневоднення  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  відбувається за схемою:



Використовуючи правило фаз Гіббса, поясніть, як зміниться тиск пари води, якщо зневоднення солі проводити при сталій температурі?

129. Є в наявності відкрита посудина, яка містить розбавлений розчин  $\text{NaCl}$ . Як буде поводити себе цей розчин при ізобаричному нагріванні? Застосовуючи правило фаз Гіббса, вясніть, чи може при нагріванні температура у деякий момент часу залишатися сталою?

130. Визначіть, за якої температури буде кипіти хлорбензол при тиску 10 мм рт. ст., якщо його нормальна температура кипіння дорівнює 405,4 K, а при 372 мм рт. ст. він кипить при 383,2 K.

131. Тиск пари (мм рт. ст.) рідини в інтервалі температур 200-260 К описується рівнянням:

$$\lg p = 16,255 - 2501,8/T.$$

Розрахувати ентальпію випаровування і нормальну температуру кипіння рідини.

132. Залежність тиску насиченої пари ртуті від температури можна виразити рівнянням:

$$\lg p = -\frac{3276}{T} - 0,652 \lg T + 12,1(\text{Па}).$$

Виведіть рівняння залежності теплоти випаровування ртуті від температури (в Дж/моль).

133. Густина рідкого галію більше густини твердого. Як зміниться температура плавлення цього металу при підвищенні тиску і чому?

## 5. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

### *Основна література*

1. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988.
2. Физическая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. Краснова К.С. М.: Высш. школа, 1982. – 687 с.
3. Кондратьев С.Н. Краткий курс физической химии. – М.: Высш. школа, 1978. – 268 с.
4. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. школа, 1991. – 526 с.
5. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М., Высш. школа, 1983. – 456 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
7. Еремин Е.М. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. школа, 1978. – 391 с.

### *Додаткова література*

1. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 580 с.
2. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – 584 с.
3. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / под ред. Белевского С.Ф. – М.: Высшая школа, 1979 – 119 с.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. школа, 1988. – 382 с.
5. Исаев С.И. Курс химической термодинамики: Учебное пособие для машиностроительных вузов. – М.: Высш. школа, 1986. – 271 с.

## ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ

$H$  – ентальпія  
 $U$  – внутрішня енергія  
 $S$  – ентропія  
 $G$  – енергія Гіббса  
 $A$  – енергія Гельмгольца  
 $T$  – абсолютна температура  
 $p$  – абсолютний тиск  
 $\tilde{p}$  – відносний тиск  
 $p^0$  – стандартний тиск  
 $R$  – газова стала  
 $k$  – стала Больцмана  
 $C_p$  – ізобарна теплоємність  
 $C_v$  – ізохорна теплоємність  
 $Q_v$  – ізохорний тепловий ефект  
 $Q_p$  – ізобарний тепловий ефект  
 $n$  – кількість речовини у молях  
 $\Delta H$  – зміна ентальпії  
 $\Delta H_{f,298}^0$  – стандартна теплота утворення речовини  
 $\Delta H_{c,298}^0$  – стандартна теплота згоряння речовини  
 $\Delta S$  – зміна ентропії  
 $\Delta U$  – зміна внутрішньої енергії  
 $\Delta G$  – зміна енергії Гіббса  
 $\Delta A$  – зміна енергії Гельмгольца  
 $K$  – константа рівноваги  
 $K^0$  – стандартна константа рівноваги  
 $C$  – концентрація, моль/л, моль/м<sup>3</sup>  
 $x$  – мольна доля  
 $\mu$  – хімічний потенціал  
 $a$  – активність  
 $f$  – фугітивність  
 $\gamma$  – коефіцієнт фугітивності