

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ ДЛЯ СТУДЕНТІВ
СПЕЦІАЛЬНОСТІ АВП З КУРСУ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»
ЗА КРЕДИТНО-МОДУЛЬНОЮ СИСТЕМОЮ.
ТЕТРАМЕСТР 8-Й**

Дніпропетровськ УДХТУ 2008

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ ДЛЯ СТУДЕНТІВ
СПЕЦІАЛЬНОСТІ АВП З КУРСУ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»
ЗА КРЕДИТНО-МОДУЛЬНОЮ СИСТЕМОЮ.
ТЕТРАМЕСТР 8-Й

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол №10 від 06.06.07.

Дніпропетровськ УДХТУ 2008

Методичні вказівки до самостійної роботи для студентів спеціальності АВП з курсу «Фізична хімія» за кредитно-модульною системою. Тетраметр 8-й / Укл.: О.А. Беляновська, Д.А. Головка, Д.В. Гиренко – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2008. – 32 с.

Укладачі: О.А. Беляновська, канд. техн. наук
Д.А. Головка, канд. хім. наук
Д.В. Гиренко, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск Ф.Й. Данилов, доктор хім. наук

Навчальне видання
Методичні вказівки
до самостійної роботи для студентів
спеціальності АВП з курсу «Фізична хімія»
за кредитно-модульною системою. Тетраметр 8-й

Укладачі: БЕЛЯНОВСЬКА Олена Анатоліївна
ГОЛОВКО Дмитро Аркадійович
ГИРЕНКО Дмитро Вадимович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Коректор О.Л. Кремньова

Підписано до друку 19.02.08. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов.-друк. арк. 1,43. Облік.-вид. арк. 1,49. Тираж 80 прим. Замовлення № 104.
Свідоцтво ДК №303 від 27.12.2000.

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

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

1. ВСТУП

1.1. Розподіл навчальних годин протягом викладання курсу "Фізична хімія"

Тетраметр	8
Усього за навчальним планом, (годин / кредитів)	108/3
Аудиторні заняття, год:	40
– лекції	24
– лабораторні	16
Самостійна робота, год:	58
– підготовка до лекцій	12
– підготовка до лабораторних робіт	8
– підготовка домашніх завдань	8
– опрацювання тем, які не викладаються на лекціях	10
– підготовка до модульних контрольних робіт	8
Виконання індивідуальних завдань, год:	
– розрахункових, графічних, розрахунково-графічних робіт	12
Контрольні заходи, год:	10
– кількість ВКЗ	2
– форма ВКЗ	МКР, РГ
– підсумковий контроль	залік

1.2. Зміст модулів навчальної дисципліни, їх оцінювання в балах, форми і терміни поточного і модульного контролю

Елементи модуля	Кількість балів			Поточний і модульний контроль навчальної роботи студентів	
	Рівень допуску 35%	Мінімальна, рівень заліку 51%	Максимальна 100%	Форма контролю	Тиждень тетраметр
1	2	3	4	5	6
Модуль 1. Хімічна термодинаміка, фазові рівноваги та розчини.					
Семестр 4, тетраметр 8					
1. Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>1</u> 8
2. Вивчення тиску насиченої пари рідини	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>2</u> 8

Продовження

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
3. Визначення константи рівноваги і теплоти дисоціації слабого електроліту	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>3</u> 8
4. Дослідження взаємної розчинності в дво- й трикомпонентних системах	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>4</u> 8
5. Електропровідність розчинів електролітів	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>5</u> 8
Самостійне опрацювання тем, які не викладаються на лекціях	2	3	5	Тестування за окремими питаннями	<u>4</u> 8
Індивідуальне розрахунково-графічне завдання 1	4	5	10	Захист індивідуального розрахунково-графічного завдання, виконаного самостійно	<u>5</u> 8
Всього:			40		
Модуль 2. Електрохімія, хімічна кінетика, поверхневі явища.					
Семестр 4, тетраметр 8					
6. Вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) і електродних потенціалів	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>6</u> 8
7. Дослідження кінетики реакції розкладу карбаміду у водних розчинах	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>7</u> 8
8. Дослідження адсорбції ПАВ на межі адсорбент – розчин	2	3	5	Виконання і захист лабораторної роботи	<u>8</u> 8

Продовження

1	2	3	4	5	6
Домашнє завдання 1. Обчислення електрорушійної сили, константи рівноваги, зміни енергії Гіббса, енергії Гельмгольца, ентропії та ентальпії реакції, яка перебігає у гальванічному елементі, та pH розчину	2	3	5	Захист розрахункового завдання, виконаного самостійно	<u>7</u> 8
Розділ I та II лекційного курсу. Фізична хімія. Теми 1-8	14	21	40	Модульна контрольна робота за лекційним курсом	<u>9</u> 8
Всього:			60		

1.3. Тематичний план та зміст лекційного курсу 8 тетраестру

Тиж- день	Назва розділів, теми лекцій та їх зміст	Кіль- кість годин
I. Хімічна термодинаміка, фазові рівноваги та розчини		
1	1. Перший принцип термодинаміки 1.1. Предмет фізичної хімії. Теоретичні та експериментальні методи фізичної хімії. Короткий історичний екскурс. Світоглядне значення фізичної хімії. 1.2. Основні визначення і поняття: термодинамічна система, термодинамічні параметри. Процеси оборотні і необоротні. Функції стану і процесу. Загальна і внутрішня енергії системи. 1.3. Перший принцип термодинаміки. Теплоємність, залежність теплоємності від температури і тиску. Застосування 1-го принципу термодинаміки до хімічних процесів. Ентальпія. Закон Гесса. Термохімія. Залежність теплових ефектів від температури. Рівняння Кірхгофа.	1 1 1

2	2. Другий принцип термодинаміки 2.1. Термодинамічна оборотність і необоротність процесів. Зміст і формулювання II-го принципу термодинаміки. Ентропія. Ентропія і ймовірність. Обчислення зміни ентропії у ході різних процесів. Постулат Планка, обчислення абсолютної ентропії речовини 2.2. Об'єднане рівняння I-го і II-го принципів термодинаміки. Максимальна корисна робота. Термодинамічні критерії довільності процесів і рівноваги. Термодинамічні потенціали. Характеристичні функції. Рівняння Гіббса – Гельмгольца	1 2
3	3. Хімічна рівновага 3.1. Відкриті системи. Хімічний потенціал. Критерії спрямованості хімічної реакції і хімічна рівновага. Хімічна спорідненість. Стандартна хімічна спорідненість і реакційна здатність речовини. Рівняння ізотерми хімічної реакції для гомогенних та гетерогенних реакцій. 3.2. Закон діючих мас. Константи хімічної рівноваги. Рівноважний вихід продукту реакції. Вплив температури, тиску та індиферентних газів на зсув рівноваги. Рівняння ізобари-ізохори Обчислення константи рівноваги з використанням таблиць стандартних величин	2 1 СР (1 год)
4	4. Фазова рівновага і основи фізико-хімічного аналізу 4.1. Основні поняття: фаза, компонент, термодинамічна ступінь свободи. Термодинамічна умова фазової рівноваги. Правило фаз Гіббса і його аналіз. Фазові перетворення II-го роду 4.2. Фазова рівновага у розчинах. Визначення поняття "розчин". Класифікація розчинів. Термодинаміка ідеальних розчинів. Фазова рівновага в системах насичена пара–розчин летких рідин. Закон Рауля	1 2

	4.3. Діаграми стану тиск пари – склад і температура кипіння – склад для двокомпонентних рідких розчинів. Гранично розведені розчини неелектролітів. Колигативні властивості розчинів. Наслідки закону Рауля. Осмос і осмотичний тиск. Закони Коновалова. Перегонка рідких летких сумішей. Поняття про фізико-хімічний аналіз. Обчислення за діаграмами стану. Правило важеля. Відхилення від закону Рауля та їхні причини. Активність, коефіцієнт активності Однокомпонентні системи. Фазові перетворення 1-го роду. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса, його розв'язання. Діаграма стану І-компонентної системи Способи вираження складу розчинів	СР (1 год) СР (0,5 год)
5	5. Розчини електролітів 5.1. Загальні особливості розчинів електролітів. Іонна рівновага в розчинах електролітів. Основні положення електростатичної теорії сильних електролітів Дебая і Хюккеля. Середня іонна активність, середній іонний коефіцієнт активності електроліту. Правило іонної сили 5.2. Основні поняття електрохімії. Провідники першого і другого роду. Електропровідність розчинів електролітів. Механізм переносу струму в розчинах електролітів. Числа переносу іонів. Питома і молярна електропровідність, залежність від концентрації і температури. Рухливість іонів. Закон незалежного руху іонів. Особливості електропровідності концентрованих розчинів сильних електролітів. Електрофоретичний і релаксаційний ефекти. Кондуктометрія Слабкі і сильні електроліти. Константа і ступінь дисоціації	1 2 СР (0,5 год)
II. Електрохімія, хімічна кінетика, поверхневі явища		
6	6. Електрохімія 6.1. Рівноважні електродні процеси. Механізм виникнення електродних потенціалів. Подвійний електричний шар на межі метал – розчин. Електродний потенціал. Стандартний електродний потенціал. Електродні потенціали у водневій шкалі. Класифікація електродів.	1

	6.2. Електрохімічні (гальванічні) елементи. Рівняння залежності ЕРС гальванічного елемента від активності потеціалвизначаючих іонів. Термодинаміка гальванічного елемента. Визначення спрямованості реакції у гальванічному елементі і полярності електродів. Електрохімічні кола: хімічні і концентраційні. Дифузійний потенціал, його усунення 6.3. Застосування хімічних кіл: хімічні джерела струму та акумулятори. Методи вимірювання ЕРС гальванічних елементів і електродних потенціалів. Електроди порівняння. Потенціометрія. Іонометрія	2
7	7. Хімічна кінетика 7.1. Основні поняття. Швидкість хімічної реакції, механізм, елементарний акт, молекулярність. Кінетична крива. Основний закон кінетики – закон діючих мас. Порядок реакції. Константа швидкості. Кінетична класифікація хімічних реакцій. Кінетика гомогенних реакцій у газовій фазі і розчинах. Кінетичні рівняння необоротних реакцій I-го та II-го порядків та їхній аналіз. Період напівперетворення 7.2. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. Температурний коефіцієнт швидкості Рівняння Арреніуса. Енергія активації дослідна та істинна. Практичне застосування рівняння Арреніуса 7.3. Нерівноважні електродні процеси. Елементи кінетики електрохімічних реакцій. Закони Фарадея. Густина струму. Електроліз. Практичне використання. Корозія металів і засоби захисту від неї Складні реакції: оборотні, послідовні, паралельні. Принцип незалежності і принцип лімітуючої стадії при вивченні кінетики складних реакцій Особливості кінетики гетерогенних процесів. Основні стадії. Вплив температури на швидкість гетерогенних процесів Каталітичні реакції. Загальні особливості і сутність каталітичної дії. Каталізатор, інгібітор, промотор. Гомогенний і гетерогенний каталіз	1 1 1 СР 1 год СР 0,5 год СР 0,5 год

8	8. Поверхневі явища і властивості дисперсних систем 8.1. Поверхневий шар. Питома поверхня і поверхнева енергія. Поверхневий натяг. Адсорбція на різних межах розділу фаз. Ізотерми адсорбції. Поверхневі явища на межі розділу між конденсованими фазами. Когезія, адгезія, змочування, розтікання та їхнє практичне значення. Загальна характеристика дисперсних систем	2
	8.2. Структурно-механічні властивості дисперсних систем: в'язкість, плинність, опір зсуву і деформація. Утворення і руйнування структурованих систем. Ефект Ребіндера	1

2. РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ

2.1. Домашнє розрахункове завдання

А. Для електрохімічного елемента (таблиця 2.1) при $T = 298\text{ K}$:

- записати рівняння хімічних реакцій;
- обчислити константу рівноваги;
- обчислити електродні потенціали полуюлементів при заданих активностях іонів;
- розрахувати е. р. с..

Стандартні електродні потенціали для розрахунку візьміть у довіднику [7, 11, 12, 15].

Таблиця 2.1

№	Електрохімічний елемент	№	Електрохімічний елемент
1	$\text{Pt} \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}, \text{OH}^- \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,02 \quad 0,1 \quad 0,05 \quad 0,01$	9	$\text{Pt} \text{U}^{4+}, \text{U}^{3+} \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$ $a \quad 0,03 \quad 0,02 \quad 0,06 \quad 0,04$
2	$\text{Pt} \text{U}^{4+}, \text{U}^{3+} \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$ $a \quad 0,32 \quad 0,12 \quad 0,17 \quad 0,44$	10	$\text{Pt} \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_2^-, \text{OH}^- \text{Pt}$ $a \quad 0,06 \quad 0,04 \quad 0,03 \quad 0,02 \quad 0,07$
3	$\text{Pt} \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{Pt}$ $a \quad 0,2 \quad 0,06 \quad 0,3 \quad 0,7$	11	$\text{Pt} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$ $a \quad 0,03 \quad 0,05 \quad 0,09 \quad 0,06$
4	$\text{Pt} \text{I}_3^-, \text{I}^- \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$ $a \quad 0,10,2 \quad 0,07 \quad 0,08$	12	$\text{Pt} \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,03 \quad 0,14 \quad 0,16 \quad 0,01 \quad 0,25$
5	$\text{Pt} \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,4 \quad 0,3$	13	$\text{Pt} \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^{2+} \text{Pt}$ $a \quad 0,05 \quad 0,09 \quad 0,07 \quad 0,03$
6	$\text{Pt} \text{S}_2^{2-}, \text{S}^{2-} \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,1 \quad 0,6$	14	$\text{Pt} \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$ $a \quad 0,6 \quad 0,2 \quad 0,2 \quad 0,03$
7	$\text{Pt} \text{S}_2^{2-}, \text{S}^{2-} \text{Rh}^{2+}, \text{Rh}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,5 \quad 0,6$	15	$\text{Pt} \text{In}^{2+}, \text{In}^+ \text{IrCl}_6^{2-}, \text{IrCl}_6^{3-} \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,5 \quad 0,6$
8	$\text{Pt} \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{ClO}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^- \text{Pt}$ $a \quad 0,12 \quad 0,14 \quad 0,26 \quad 0,34 \quad 0,03$	16	$\text{Pt} \text{S}_2^{2-}, \text{S}^{2-} \text{IrCl}_6^{2-}, \text{IrCl}_6^{3-} \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,5 \quad 0,6$

Продовження таблиці 2.1

№	Електрохімічний елемент	№	Електрохімічний елемент
17	$\text{Pt} \text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Mn}(\text{CN})_6^{4-} \text{Br}_3^-, \text{Br}^- \text{Pt}$ $a \quad 0,01 \quad 0,02 \quad 0,24 \quad 0,03$	24	$\text{Pt} \text{CNO}^-, \text{CN}^-, \text{OH}^- \text{AuCl}_4^-, \text{AuCl}_2^-, \text{Cl}^- \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,4 \quad 0,3 \quad 0,6 \quad 0,5$
18	$\text{Pt} \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$ $a \quad 0,01 \quad 0,02 \quad 0,03 \quad 0,07$	25	$\text{Pt} \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^- \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} \text{Pt}$ $a \quad 0,01 \quad 0,02 \quad 0,25 \quad 0,04 \quad 0,03$
19	$\text{Pt} \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} \text{NbO}^{3+}, \text{Nb}^{3+}, \text{H}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,02 \quad 0,03 \quad 0,05 \quad 0,07 \quad 0,12$	26	$\text{Pt} \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,06 \quad 0,02 \quad 0,02 \quad 0,15 \quad 0,08$
20	$\text{Pt} \text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+} \text{IO}_3^-, \text{I}^-, \text{H}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,3 \quad 0,5 \quad 0,2 \quad 0,1 \quad 0,1$	27	$\text{Pt} \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,2 \quad 0,04 \quad 0,06 \quad 0,14 \quad 0,23$
21	$\text{Pt} \text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \text{Pt}$ $a \quad 0,16 \quad 0,14 \quad 0,23 \quad 0,32 \quad 0,17$	28	$\text{Pt} \text{S}_2^{2-}, \text{S}^{2-} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{Pt}$ $a \quad 0,3 \quad 0,8 \quad 0,5 \quad 0,6$
22	$\text{Pt} \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{Pt}$ $a \quad 0,12 \quad 0,16 \quad 0,21 \quad 0,17$	29	$\text{Pt} \text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,32 \quad 0,26 \quad 0,06 \quad 0,24$
23	$\text{Pt} \text{U}^{4+}, \text{U}^{3+} \text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} \text{Pt}$ $a \quad 0,32 \quad 0,06 \quad 0,07 \quad 0,14$	30	$\text{Pt} \text{UO}_2^{2+}, \text{UO}_2^+ \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \text{Pt}$ $a \quad 0,01 \quad 0,02 \quad 0,07 \quad 0,08$

Б. Для реакції, яка відбувається зворотно в гальванічному елементі (напівелементі), дана залежність ЕРС Е від температури (таблиця 2.2):

- складіть гальванічний елемент за реакцією, що в ньому перебігає;
- при заданій температурі Т обчисліть ЕРС, зміну енергії Гіббса, ентальпії, ентропії, енергії Гельмгольца та теплоту, що виділяється або поглинається при оборотній роботі гальванічного елемента.

Таблиця 2.2.

№	Реакція	$E = f(T)$	T, K
1	$2\text{AgI} + \text{Pb} = 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$	$E = 0,259 - 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot T$	325
2	$2\text{AgCl} + \text{Zn} = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot T$	355
3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$E = 0,699 - 7,4 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298)$	283
4	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Pb} = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$	$E = 0,5353 + 1,45 \cdot 10^{-4} \cdot T$	370
5	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = 2\text{Hg} + \text{ZnSO}_4$	$E = 1,4328 - 0,00199(T - 298)$	315
6	$2\text{AgCl} + \text{Zn} = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot T$	340
7	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Zn} = 2\text{Hg} + \text{ZnCl}_2$	$E = 1 + 9,4 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 298)$	280
8	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 = 2\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298)$	320
9	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$E = 0,699 - 7,4 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298)$	313
10	$2\text{AgCl} + \text{Zn} = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot T$	345
11	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Pb} = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$	$E = 0,5353 + 1,45 \cdot 10^{-4} \cdot T$	390
12	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 = 2\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298)$	310
13	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Zn} = 2\text{Hg} + \text{ZnCl}_2$	$E = 1 + 9,4 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 298)$	310
14	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = 2\text{Hg} + \text{ZnSO}_4$	$E = 1,4328 - 0,00199(T - 298)$	333
15	$\text{Pb} + \text{CuAc}_2 = \text{PbAc}_2 + \text{Cu}$	$E = 0,4764 + 3,85 \cdot 10^{-4} \cdot T$	297
16	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	$E = 1,015 - 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot T$	276
17	$\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{Ag} + \text{HCl}$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298)$	315

№	Реакція	$E = f(T)$	T, K
18	$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	$E = 0,77 - 3 \cdot 10^{-5} \cdot (T-298)$	319
19	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + e = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	$E = 0,15 - 9,03 \cdot 10^{-4} \cdot (T-298)$	305
20	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	$E = -2,363 - 1,03 \cdot 10^{-4} \cdot (T-298)$	316
21	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	$E = -3,045 - 5,34 \cdot 10^{-4} \cdot (T-298)$	280
22	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	$E = -2,925 - 0,00108 \cdot (T-298)$	305
23	$\text{Nd}^{3+} + 3e = \text{Nd}$	$E = -2,431 - 0,000124 \cdot (T-298)$	317
24	$\text{Pb} + \text{CuAc}_2 = \text{PbAc}_2 + \text{Cu}$	$E = 0,4764 + 3,85 \cdot 10^{-4} \cdot T$	303
25	$\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{Ag} + \text{HCl}$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot (T-298)$	326
26	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$E = 0,699 - 7,4 \cdot 10^{-4} \cdot (T-298)$	306
27	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	$E = 1,4328 - 0,00199 \cdot (T-298)$	329
28	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot T$	319
29	$\text{Ag}_2\text{S} + 2e = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	$E = -0,66 - 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot (T-298)$	307
30	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	$E = 0,607 - 1,117 \cdot 10^{-3} \cdot (T-298)$	285

2.1.1. Приклади розв'язання

Приклад 2.1. Для електрохімічного елемента



а 0,01 0,02 0,2 0,1 0,01

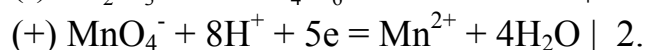
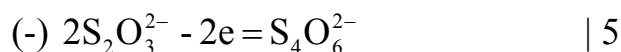
при T = 298 K:

- записати рівняння хімічних реакцій;
- обчислити константу рівноваги;
- обчислити електродні потенціали напівелементів при заданих активностях іонів;
- розрахувати ЕРС.

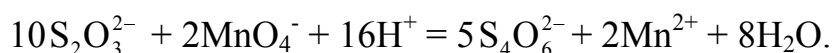
Стандартні електродні потенціали для розрахунку візьміть у довіднику [7, 11, 12, 15].

Розв'язання

1) Записуємо реакції, які перебігають на аноді та катоді гальванічного елемента:



Оскільки в реакції окиснення беруть участь 2 електрони і в процесі відновлення – 5, множимо рівняння реакції, що перебігає на аноді на 5, а на катоді – на 2. Тоді, число електронів, котрі беруть участь в реакції $n = 10$. Складаємо рівняння:



2) З довідника виписуємо стандартні значення електродних потенціалів та розраховуємо стандартне значення ЕРС гальванічного елемента:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1,51 - 0,08 = 1,43 \text{ В}.$$

3) Визначаємо зміну енергії Гіббса:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E^\circ = -10 \cdot 96500 \cdot 1,43 = -1,380 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Тоді константа рівноваги:

$$K_a = \exp(-\Delta G / R \cdot T) = \exp(-(-1,380 \cdot 10^6) / (8,31 \cdot 298)) = e^{557}.$$

4) Для розрахунку електродних потенціалів при заданих активностях іонів скористаємося рівняння Нернста:

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

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

5) Обчислюємо електродні потенціали:

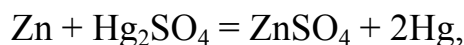
$$E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}}{a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^2} = 0,08 + \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,01}{0,02^2} = 0,121 \text{ В};$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{R \cdot T}{5 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = 1,51 + \frac{8,31 \cdot 298}{5 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,2 \cdot 0,01^8}{0,1} = 1,32 \text{ В.}$$

Тоді, ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1,32 - 0,121 = 1,20 \text{ В.}$$

Приклад 2.2. Для реакції, яка відбувається оборотно в гальванічному елементі:



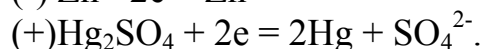
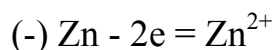
дана залежність ЕРС E від температури

$$E = 1,4328 - 0,00119 \cdot (T - 288) - 7 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 288)^2:$$

– складіть гальванічний елемент за реакцією, що в ньому перебігає;
– при заданій температурі $T = 310 \text{ К}$ обчисліть е.р.с., зміну енергії Гіббса, ентальпії, ентропії, енергії Гельмгольца та теплоту, що виділяється або поглинається при оборотній роботі гальванічного елемента.

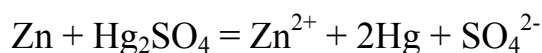
Розв'язання

1) Для складення гальванічного елемента визначимо реакції, котрі перебігають на аноді та катоді:

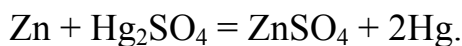


Таким чином, в реакції окиснення беруть участь 2 електрони, а в процесі відновлення – 2, число електронів, котрі беруть участь в реакції $n = 2$.

2) Перевіримо висновок про катодний та анодний процеси, додаємо рівняння анодної та катодної напівреакцій та отримаємо:



або



Отже, гальванічний елемент $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$.

3) Оскільки зміна енергії Гіббса дорівнює $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$, то підставимо цю формулу до рівняння Гіббса – Гельмгольца та отримаємо:

$$\Delta S = n \cdot F \cdot \frac{dE}{dT} \quad \text{і}$$

$$\Delta H = n \cdot F \cdot \left(T \frac{dE}{dT} - E \right)$$

ЕРС гальванічного елемента при 310 К складає:

$$E_{310} = 1,4328 - 0,00119 \cdot (310 - 288) - 7 \cdot 10^{-6} \cdot (310 - 288)^2 = 1,403 \text{ В}.$$

Зміна енергії Гіббса дорівнює

$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 1,403 = -2,708 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

Оскільки реакція перебігає в конденсованій фазі, тобто $\Delta v = 0$, то зміна енергії Гіббса дорівнює зміні енергії Гельмгольца $\Delta G = \Delta A = -2,708 \cdot 10^5 \text{ Дж}$.

4) Для розрахунку зміни ентропії та ентальпії визначимо $\frac{dE}{dT}$:

$$\frac{dE}{dT} = (1,4328 - 0,00119 \cdot (T - 288) - 7 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 288)^2)' = -0,00119 - 14 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 288) =$$

$$-0,00119 - 14 \cdot 10^{-6} \cdot (310 - 288) = -1,498 \cdot 10^{-3} \text{ В/К}.$$

Отже, зміна ентропії та зміна ентальпії при 310 К складають відповідно

$$\Delta S_{310} = 2 \cdot 96500 \cdot (-1,498 \cdot 10^{-3}) = -289,11 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta H_{310} = 2 \cdot 96500 \cdot (310 \cdot (-1,498 \cdot 10^{-3}) - 1,403) = -3,604 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

Оскільки, $\frac{dE}{dT} < 0$ і, отже, $\Delta S_{310} < 0$, то при оборотній роботі гальванічного елемента виділяється теплота, яка дорівнює:

$$Q = T \cdot \Delta S = 310 \cdot (-289,11) = -8,962 \cdot 10^4 \text{ Дж}.$$

2.2. Розрахунково-графічне завдання

Дана залежність складу рідкої (x) і газоподібної (y) фаз від температури (T) для бінарної рідкої системи А – В при сталому тиску p . Склади x і y виражені у молярних процентах речовини А (таблиця 2.3).

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 мол.% компонента А (таблиця 2.4). Який склад першої бульбашки пари? При якій температурі зникне остання крапля рідини та який її склад?

4. Визначити склад пари, що знаходиться у рівновазі з рідкою бінарною системою, яка кипить при температурі T_1 .

5. Який компонент і у якій кількості може бути виділений із системи, що містить b кг речовини А і v кг речовини В?

6. Якого компонента та яку кількість необхідно додати до зазначеної в п. 5 суміші, щоб вийшла азеотропна суміш?

7. Яка кількість речовини А (кг) буде в парах і у рідкій фазі, якщо 2 кг суміші, що містить a % речовини А, нагріти до температури T_1 ?

Таблиця 2.3

№	Система	Молярний склад, А%		Т, К	Молярний склад, А%		Т, К
		x	y		x	y	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	А – HNO_3 В – H_2O при $p = 10,333 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	373	40,2	60,2	394,0
		8,4	0,6	379,5	46,5	75,9	391,0
		12,3	1,8	385	53,0	89,1	385,0
		22,1	6,6	391,5	61,5	92,1	372,0
		30,8	16,6	394,6	100,0	100,0	357,0
		38,3	38,3	394,9			
2	А – HNO_3 В – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ при $p = 10,079 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	391,1	40,0	47,0	400,3
		10,0	3,0	395,1	50,0	82,0	393,3
		20,0	8,0	399,5	60,0	96,0	378,0
		33,3	34,0	401,6	100,0	100,0	358,3
3	А – HF В – H_2O при $p = 10,133 \cdot 10^4$ Па	4,95	0,8	374,6	44,4	63,3	381,7
		9,2	1,8	375,8	50,3	81,0	374,7
		18,9	6,4	379,8	52,2	86,2	371,9
		22,8	10,6	381,4	56,0	92,2	369,9
		27,9	17,8	383,3	58,2	95,8	359,6
		33,8	30,5	384,7	61,7	98,9	352,0
		34,4	32,1	385,0	79,8	98,2	318,1
		35,8	35,8	385,4	87,9	99,5	306,5
		39,7	47,5	384,4	100,0	100,0	292,4
4	А – H_2O В – $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ при $p = 10,333 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	435,0	30,0	90,5	371,7
		2,0	10,0	431,8	50,0	90,8	370,9
		4,0	19,0	427,8	90,8	90,8	370,9
		6,0	36,0	419,0	96,0	91,8	370,9
		8,0	68,0	395,5	98,0	92,0	371,1
		10,0	81,1	382,5	99,0	94,5	371,6
		20,0	89,0	373,6	100,0	100,0	373,0

* При складанні завдання використані дані з [5] та МВ № 1377.

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
5	А – Н ₂ О В – <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ О при p = 10,133·10 ⁴ Па	3,9	26,7	384,5	55,2	75,0	365,9
		4,7	29,9	383,6	57,7	75,0	365,8
		5,5	32,3	382,6	97,5	75,2	365,7
		7,0	35,2	381,8	98,0	75,6	366,0
		25,7	62,9	370,9	98,8	80,8	366,7
		27,5	64,1	370,2	99,2	84,3	368,4
		29,2	65,5	369,7	99,4	88,4	369,8
		30,5	66,2	369,3	99,7	92,9	371,7
		49,6	73,6	366,5	99,9	98,1	372,5
		50,6	74,0	366,4			
6	А – Н ₂ О В – <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ О при p = 10,133·10 ⁴ Па	13,5	40,1	370,8	60,5	66,7	362,4
		15,0	42,0	370,1	67,0	67,0	362,2
		15,9	43,7	369,6	97,5	67,2	362,5
		17,2	44,6	369,0	97,8	67,3	363,1
		39,7	62,6	363,3	98,6	71,4	364,5
		40,5	63,3	363,2	99,1	78,2	366,4
		56,4	66,6	362,5	99,8	95,7	371,9
7	А – Н ₂ О В – C ₅ H ₁₂ О (2-метил-3-бутил-2-ол) при p = 10,246·10 ⁴ Па	0,0	0,0	377,5	87,5	68,1	364,3
		18,9	42,7	367,5	91,6	69,1	364,3
		34,2	55,3	365,3	94,9	70,3	364,8
		53,8	63,4	364,3	97,7	75,7	366,4
		66,7	65,7	364,1	99,5	91,0	369,0
		75,7	66,9	364,2	100,0	100,0	373,3
		82,4	67,5	364,25			
8	А – CS ₂ В – CH ₃ COCH ₃ при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	329,2	44,8	59,8	312,8
		1,9	8,3	327,0	53,6	62,7	312,3
		4,8	18,5	324,4	65,3	66,1	312,1
		13,4	35,1	319,6	78,9	70,5	312,3
		18,6	44,3	317,0	87,9	76,0	313,5
		29,1	52,5	314,4	96,8	88,6	316,5
		38,0	57,4	313,3	100,0	100,0	319,3

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
9	А – CH ₃ ОН В – CCl ₄ при p = 10,333·10 ⁴ Па	0,0	0,0	349,7	55,0	55,2	327,7
		0,2	2,0	349,1	56,6	55,2	328,7
		0,4	12,0	345,4	72,5	59,1	329,0
		1,3	24,2	340,6	76,4	60,3	329,4
		1,7	26,4	339,9	81,3	63,0	329,8
		3,0	38,3	335,0	83,8	64,9	330,1
		5,1	44,5	332,4	88,3	69,6	331,2
		10,7	49,0	330,2	91,8	75,3	332,5
		12,4	50,0	330,0	94,8	82,3	333,9
		24,8	52,2	329,3	97,9	91,0	335,8
		40,1	53,7	328,8	99,3	96,7	337,1
		45,3	54,1	328,8	100,0	100,0	337,7
10	А – CH ₃ ОН В – C ₆ H ₆ при p = 9,670·10 ⁴ Па	0,0	0,0	351,6	24,9	59,9	329,4
		2,4	17,5	341,2	64,5	64,5	329,4
		3,6	30,1	336,9	78,5	66,6	329,9
		4,7	43,5	333,3	84,7	71,3	330,6
		5,2	48,7	331,8	90,2	77,1	331,3
		5,9	51,1	330,7	94,1	84,4	332,6
		6,3	52,1	330,5	98,3	93,6	334,9
		8,3	53,4	330,3	100,0	100,0	336,1
		9,2	54,6	329,8			
11	А – CH ₃ ОН В – C ₆ H ₆ при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	363,2	58,6	61,0	330,7
		2,8	31,0	342,4	69,5	62,5	330,6
		5,0	39,5	339,8	81,7	65,5	331,1
		5,7	42,0	338,7	88,3	70,0	331,9
		9,0	48,5	334,4	90,2	73,0	332,9
		11,8	56,5	332,0	94,5	82,2	333,2
		27,0	57,5	331,0	96,8	90,0	335,4
		44,0	58,5	330,8	98,8	94,2	336,4
12	А – C ₂ H ₆ O В – C ₆ H ₆ при p = 10,000·10 ⁴ Па	0,0	0,0	342,8	62,9	50,5	341,4
		4,0	15,1	342,6	71,08	54,9	342,0
		15,0	35,3	342,5	79,8	60,6	343,3
		29,8	40,5	341,2	87,2	68,3	344,8
		42,1	43,6	340,8	93,9	78,7	347,4
		53,7	46,6	341,0	100,0	100,0	351,1

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
13	А – C ₃ H ₆ O В – CH ₃ OH при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0 4,8 17,6 28,0 40,0	0,0 14,0 31,7 42,0 51,6	337,7 335,9 333,1 331,3 330,2	60,0 80,0 95,0 98,2 100,0	65,6 80,0 94,0 97,6 100,0	329,1 328,6 328,7 329,1 329,5
14	А – C ₃ H ₆ O В – CHCl ₃ при p = 9,760·10 ⁴ Па	0,0 7,9 14,3 18,6 26,6 39,4 46,2	0,0 6,0 11,6 16,0 23,5 39,4 52,0	332,9 333,3 334,2 334,8 335,2 335,4 335,0	53,6 61,8 71,5 77,0 82,1 91,5 100,0	59,8 69,8 79,2 84,8 90,1 95,4 100,0	334,3 333,3 331,9 331,2 330,2 329,0 328,2
15	А – C ₃ H ₆ O В – CHCl ₃ при p = 10,000·10 ⁴ Па	0,0 18,6 34,0 46,8 57,8 67,3	0,0 10,3 31,8 51,5 65,2 75,7	334,3 336,0 336,8 336,4 335,2 334,0	75,5 82,7 89,2 94,9 100,0	83,2 89,0 93,6 97,3 100,0	332,9 331,8 330,8 330,0 329,0
16	А – C ₃ H ₈ O В – H ₂ O при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0 1,0 2,0 4,0 6,0 10,0 20,0 30,0 40,0	0,0 11,0 21,6 32,0 35,1 37,2 39,2 40,4 42,4	373,0 368,0 365,0 363,5 362,3 361,5 361,1 360,9 360,8	50,0 60,0 70,0 80,0 85,0 90,0 96,0 100,0	45,2 49,2 55,1 64,1 70,4 77,8 90,0 100,0	360,9 361,3 362,0 363,5 364,5 365,8 367,0 370,3

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
17	А – C ₄ H ₁₀ O В – C ₆ H ₁₂ O ₂ (бутилацетат) при p = 0,668·10 ⁴ Па	0,0	0,0	325,6	59,1	50,4	324,2
		18,0	22,5	324,5	76,5	64,5	325,3
		28,2	32,2	324,1	8638	75,2	326,5
		35,5	36,3	323,8	92,1	83,3	327,7
		37,0	37,0	323,7	100,0	100,0	329,1
		43,5	41,6	323,8			
18	А – C ₄ H ₁₀ O В – C ₆ H ₁₂ O ₂ (бутилацетат) при p = 2,200·10 ⁴ Па	0,0	0,0	353,6	61,3	57,8	349,5
		16,1	21,0	351,2	77,7	70,5	350,2
		31,3	37,5	349,9	87,3	80,7	351,3
		47,4	47,9	349,4	100,0	100,0	353,3
19	А – C ₄ H ₁₀ O В – C ₆ H ₁₂ O ₂ (бутилацетат) при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	399,0	72,2	74,1	389,9
		21,9	33,4	394,2	77,9	78,6	389,8
		37,2	48,2	391,9	84,7	84,4	390,0
		51,4	58,0	390,9	89,6	88,0	390,1
		66,4	69,2	390,1	100,0	100,0	390,5
20	А – CHCl ₃ В – CH ₃ OH при p = 10,000·10 ⁴ Па	0,0	0,0	337,6	28,7	48,8	328,9
		2,9	8,3	337,1	38,5	54,2	327,5
		6,3	16,1	335,4	51,8	58,9	326,7
		10,3	24,0	333,7	70,7	67,8	326,7
		15,2	32,3	332,1	84,7	82,3	330,0
		21,2	41,2	330,5	100,0	100,0	334,4
21	А – CCl ₄ В – C ₂ H ₆ O при p = 9,933·10 ⁴ Па	0,0	0,0	350,9	41,1	56,9	337,4
		3,2	16,6	347,8	55,7	59,7	336,9
		7,0	26,5	345,4	63,0	63,0	336,6
		11,4	35,4	343,3	72,9	66,9	337,3
		16,6	43,5	341,4	89,0	84,0	343,0
		23,0	49,8	339,6	100,0	100,0	348,9
		31,0	53,6	338,3			
22	А – CCl ₄ В – C ₄ H ₈ O ₂ при p = 9,140·10 ⁴ Па	0,0	0,0	347,1	57,2	57,7	344,6
		0,5	0,8	347,0	58,8	58,7	344,6
		7,3	10,0	346,3	61,3	61,0	344,6
		15,9	20,2	345,8	69,3	67,5	344,8
		28,0	32,4	345,2	79,2	76,5	345,1
		35,2	38,9	344,9	89,4	87,1	345,6
		42,9	45,9	344,7	100,0	100,0	346,4
		51,3	52,8	344,6			

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
23	А – C ₇ H ₈ В – C ₄ H ₁₀ O при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	381,0	63,8	57,0	373,9
		6,6	13,1	378,2	68,2	59,8	374,4
		11,4	21,8	376,6	76,2	64,1	374,9
		15,0	26,7	375,8	80,3	67,4	375,5
		21,1	33,4	374,9	84,4	71,2	376,3
		33,3	42,1	374,2	87,0	73,6	376,8
		35,5	44,2	374,1	89,7	77,3	377,7
		44,1	48,0	373,8	96,5	87,0	380,2
		55,0	53,6	373,5	100,0	100,0	383,4
24	А – <i>транс</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂ В – CH ₃ OH при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	337,6	34,3	68,0	317,3
		0,7	5,1	336,4	43,8	72,8	316,0
		2,1	13,8	335,9	73,7	76,0	315,6
		2,8	16,8	333,5	76,9	76,9	314,9
		508	30,4	329,5	88,6	79,0	315,6
		11,2	45,2	325,3	96,5	83,0	316,1
		13,4	48,5	324,1	98,7	90,6	317,8
		18,7	53,8	321,1	99,6	94,4	319,0
		24,6	59,3	319,0	100,0	100,0	321,3
25	А – <i>цис</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂ В – CH ₃ OH при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	337,6	51,3	60,9	325,0
		2,9	8,9	336,3	57,1	63,4	324,8
		4,8	13,7	334,8	65,1	65,1	324,5
		7,0	18,7	333,6	70,5	65,5	324,8
		13,6	33,1	331,0	85,0	70,8	325,3
		16,9	37,1	329,9	91,6	74,0	325,9
		25,9	45,4	327,5	98,6	84,0	328,4
		31,4	50,4	326,7	99,6	87,3	329,3
		36,5	53,9	326,1	99,8	93,9	330,8
26	А – CS ₂ В – CH ₃ COCH ₃ при p = 10,133·10 ⁴ Па	40,0	55,9	325,6	100,0	100,0	333,3
		42,6	57,6	325,4			
		0,0	0,0	329,2	53,5	62,7	312,9
		2,5	9,5	327,5	65,3	66,1	312,1
		3,9	13,8	325,0	78,9	70,5	312,3
		8,1	25,2	322,3	84,5	73,0	313,0
		13,8	36,7	318,8	93,5	84,1	315,3
		22,8	46,7	316,0	98,1	92,4	317,7
		31,5	53,4	314,3	100,0	100,0	319,3
		47,9	62,5	312,5			

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8
27	А – CH ₃ OH В – CCl ₄ при p = 10,13·10 ⁴ Па	0,0	0,0	349,7	55,0	55,2	3270,7
		0,3	10,1	346,0	70,3	58,3	32807
		1,1	21,3	341,7	79,1	63,0	329,9
		2,4	32,4	337,2	90,5	74,1	332,2
		11,5	44,5	332,3	95,4	84,0	334,3
		20,5	50,3	330,0	98,1	93,5	336,4
		36,8	53,9	328,5	100,0	100,0	337,7
28	А – CH ₃ OH В – C ₆ H ₆ при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	363,2	62,0	62,0	330,6
		1,9	18,1	347,0	81,5	65,2	331,0
		3,2	34,1	341,4	91,1	75,0	332,5
		6,4	44,8	336,7	96,2	86,5	334,3
		11,7	51,7	333,3	98,1	92,8	336,0
		20,0	56,2	331,5	100,0	100,0	337,7
		58,6	61,0	330,7			
29	А – C ₂ H ₆ O В – C ₆ H ₆ при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	352,8	48,5	45,1	340,9
		4,1	17,2	347,7	68,8	53,0	341,8
		5,6	23,4	345,9	82,1	62,2	343,5
		10,0	30,7	343,8	88,8	70,3	345,3
		19,2	37,5	342,0	95,1	80,5	347,8
		33,5	41,8	341,2	100,0	100,0	351,1
		42,8	42,8	340,8			
30	А – C ₃ H ₆ O В – CH ₃ OH при p = 10,133·10 ⁴ Па	0,0	0,0	337,7	57,1	63,9	329,2
		3,0	11,7	336,5	69,3	73,5	328,8
		10,9	23,5	334,3	80,0	80,0	328,6
		20,7	35,0	332,4	95,0	94,0	328,7
		32,8	45,6	330,8	98,2	97,6	329,1
		47,5	57,2	329,7	100,0	100,0	329,5

Таблиця 2.4

№	T ₁	a	b	c	№	T ₁	a	b	c
1	388	55	81	19	16	365	80	93	7
2	394	60	62,2	38,8	17	325	65	54,2	45,8
3	383	65	67,4	32,6	18	350,5	75	65,5	34,5
4	372	50	12,8	84,2	19	390,2	65	54,2	45,8
5	368	50	19,6	80,4	20	330,5	25	55,5	44,5
6	365	35	68,8	31,2	21	343	25	36,8	63,2
7	367	25	6,4	93,6	22	345,4	25	52,7	47,3
8	317	25	30,4	69,6	23	377	80	83,4	46,6
9	333	25	27,1	72,9	24	320	25	50,5	49,5
10	331	80	62,2	37,8	25	339	25	50,5	49,5
11	335	10	4,4	56,4	26	319	20	17,9	41
12	345	75	64	36	27	338	10	15,9	42,8
13	329,2	60	73	27	28	334	20	7,6	75,9
14	334,5	55	37,2	62,8	29	443	65	21,2	21,2
15	336	55	37,2	62,8	30	331	35	16	16

2.2.1. Приклади розв'язання

Розглянемо діаграму кипіння системи А – В (рис. 2.1). Крива **abckdef** є залежністю температури кипіння рідини від її складу (крива рідини). Крива **aghldif** є залежністю складу насиченої пари при цих температурах (крива пари). Нижче кривої **abckdef** система гомогенна, фаза одна – рідина. Між кривими **abckdef** та **aghldif** система гетерогенна, в рівновазі дві фази рідина та насичена пара. Вище кривої **aghldif** система гомогенна, фаза одна – пара. Точка **с**, в якій склад рідини та пари однаковий, визначає склад азеотропної суміші (61 мол. % А та 39 мол. % В).

Приклад 2.3. Використовуючи діаграму “температура кипіння – склад” для бінарної системи А ($M_A = 154$) – В ($M_B = 88$) (рис. 2.1), визначити:

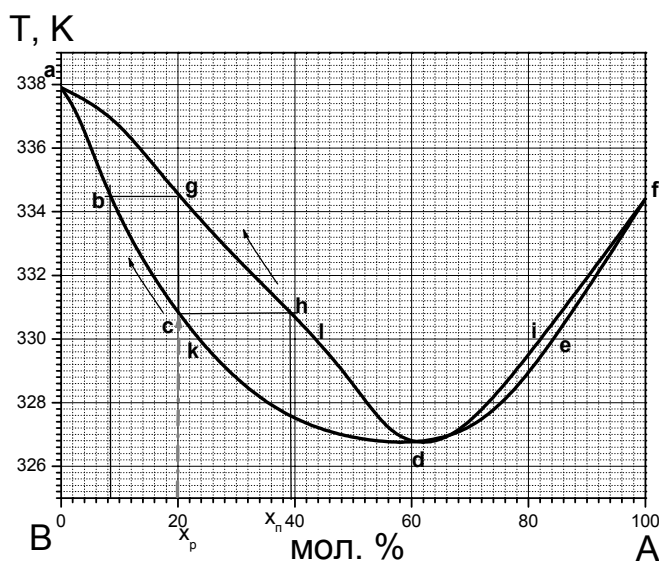


Рис. 2.1

а) склад пари, який знаходиться в рівновазі з рідиною, яка кипить при температурі 330 К;

б) при якій температурі розпочинається кипіння рідини, яка містить 20 мол.% А, який склад першої бульбашки пару, при якій температурі зникне остання крапля рідини та її склад.

Розв'язання

а) Для визначення складу пари, який знаходиться в рівновазі з рідиною, яка кипить при 330 К проводимо ізотерму при зазначеній температурі. Абциса точки перетину ізотерми з кривою рідини **k** показує склад рідини, що кипить – 24 мол.% А та 76 мол.% В. В рівновазі з цією рідиною буде насичена пара, склад якої визначається абцисою точки **l** – 43 мол.% А та 57 мол.% В. В системі ще одна рідина, яка кипить при 330 К. Її склад описує точка **e** – 84 мол.% А та 16 мол.% В. Склад пари, що знаходиться в рівновазі з цією рідиною, характеризує точка **i** – 82 мол.% А та 18 мол.% В.

б) Система, яка містить 20 мол.% А, починає кипіти при 331 К. Склад першої бульбашки пару 39,5 мол.% А та 60,5 мол.% В. При подальшому нагріванні системи склад рідини та пару змінюється за лініями, які позначені стрілками. Остання крапля рідини зникне, коли склад пари буде дорівнювати складові вихідної рідини (тобто пар містить 20 мол.% А) при температурі 334,4 К. Її склад – 8,1 мол.% А та мол.% В.

Приклад 2.4. Використовуючи діаграму “температура кипіння – склад” для бінарної системи А – В (рис. 2.1), визначити, який компонент і в якій кількості можна виділити з системи, що містить 5 моль А та 6 моль В.

Розв'язання

1) Розраховуємо мол.% А:

$$x_A = \frac{5}{5 + 6} \cdot 100 \% = 45,5 \text{ мол. \%}.$$

2) Тоді, оскільки азеотропна суміш містить 61 мол.% А, а система за умовами завдання – 45,5 мол.% А (тобто її склад на діаграмі (рис. 2.1) розташований ліворуч від азеотропної суміші), то з неї можна виділити В, а 5 моль А залишаються в азеотропній суміші.

3) Розрахуємо кількість В, яка залишається в азеотропній суміші. Для цього складаємо пропорцію:

$$\begin{aligned} 5 \text{ моль А} &- 61 \text{ мол.\% А} \\ x \text{ моль В} &- 39 \text{ мол.\% В.} \end{aligned}$$

Тоді азеотропна суміш містить $x = (5 \cdot 39) / 61 = 3,2$ моль В, і можна відділити $6 - 3,2 = 2,8$ моль В.

Приклад 2.5. Використовуючи діаграму “температура кипіння – склад” для бінарної системи А – В (рис. 2.1), визначити, який компонент і в якій кількості треба додати до системи, яка містить 8 моль А та 2 моль В, щоб отримати азеотропну суміш.

Розв'язання

1) Розраховуємо мол.% А:

$$x_A = \frac{8}{8+2} \cdot 100\% = 80,0 \text{ мол. \%}.$$

2) Тоді, оскільки за діаграмою (рис. 2.1) азеотропна суміш містить 61 мол.% А, а система за умовами завдання – 80 мол.% А, то, щоб отримати азеотропну суміш, до неї треба додавати В, а кількість А (8 моль) залишається сталою.

3) Розрахуємо кількість В, яку повинна містити азеотропна суміш. Для цього складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} 8 \text{ моль А} - 61 \text{ мол. \% А} \\ x \text{ моль В} - 39 \text{ мол. \% В.} \end{array}$$

Тоді азеотропна суміш містить:

$$x = (8 \cdot 39) / 61 = 5,1 \text{ моль В,}$$

а до вихідної системи треба додати $5,1 - 2 = 3,1$ моль В.

Приклад 2.6. За допомогою діаграми “температура кипіння – склад” (рис. 2.2) визначте скільки (кг) В ($M_B = 18$) та А ($M_A = 63$) знаходиться в парі та рідкій фазі, якщо 2 кг системи, яка містить 70 мол.% А нагріти до 380 К.

Розв'язання

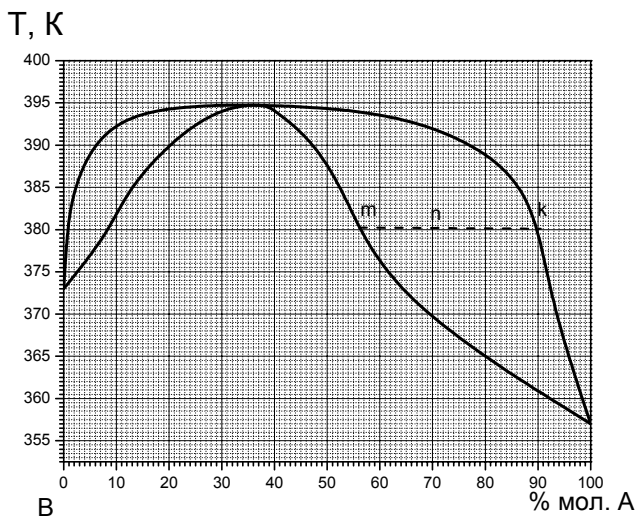


Рис. 2.2

Визначаємо середню молярну масу системи:

$$M_{\text{сер.}} = M_A \cdot x_A + M_B \cdot x_B =$$

$$63 \cdot 0,7 + 18 \cdot 0,3 = 49,5 \text{ г/моль.}$$

2) Тоді, кількість речовини в системі:

$$n = 2000 / 49,5 = 40,4 \text{ моль.}$$

3) Визначаємо кількість речовини в рідкій фазі за правилом важеля:

$$\frac{n_p}{n_r} = \frac{mn}{nk} = \frac{x - x_p}{x_n - x}$$

Оскільки загальна кількість речовини в системі 40,4 моль,

позначив кількість рідини x моль, отримаємо:

$$\frac{40,4 - x}{x} = \frac{70 - 56}{89,5 - 70}$$

$$\frac{40,4 - x}{x} = 0,718.$$

Розв'язавши це рівняння отримаємо $x = 23,5$, тобто кількість рідкої фази 23,5 моль. Тоді кількість пари $40,4 - 23,5 = 16,9$ моль.

4) Тоді визначаємо масу А та В в рідкій фазі:

$$m^p_A = 63 \cdot 23,5 \cdot 0,56 = 829,1 \text{ г},$$

$$m^p_B = 18 \cdot 23,5 \cdot 0,44 = 186,1 \text{ г}.$$

5) Визначаємо масу А та В в паровій фазі:

$$m^n_A = 63 \cdot 16,9 \cdot 0,895 = 952,9 \text{ г},$$

$$m^n_B = 18 \cdot 16,9 \cdot 0,105 = 31,9 \text{ г}.$$

Перевіримо результат розрахунку: $829,1 + 186,1 + 952,9 + 31,9 = 2000 \text{ г} = 2 \text{ кг}$, тобто сума мас компонентів в рідкій та паровій фазах дорівнює масі системи за умовами задачі. Отже, результати, які отримані в п. 4 та 5, відповідають умовам завдання.

3. БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАДАЧІ

Задача 1

1. Написати рівняння хімічної реакції окиснення речовини А до CO_2 і $\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$. Обчислити тепловий ефект реакції при стандартних умовах. Розрахуйте різницю теплових ефектів при постійному тиску та постійному об'ємі.
2. Визначите тепловий ефект реакції при $T = 650 \text{ К}$.
3. Розрахуйте, скільки тепла виділиться при згорянні $g \text{ кг А}$.

Таблиця 3.1

№	А	g, кг	№	А	g, кг	№	А	g, кг
1	<i>транс</i> -бутен-2	50	11	бутан	60	21	азулен	125
2	ацетилен	40	12	2-метилпропан	400	22	<i>n</i> -ксилол _(г.)	500
3	етилен	10	13	циклопентан _(г.)	700	23	нафталін _(г.)	56
4	ацетон	20	14	2-метилпропен	1000	24	етилбензол _(г.)	42
5	пропадієн	35	15	ізопрен	12	25	октан	28
6	етанол	60	16	<i>цис</i> -бутен-2	17	26	метан	36
7	пропан	500	17	циклогексан _(г.)	135	27	формальдегід _(г.)	47
8	1,2-бутадієн	120	18	бензол _(г.)	600	28	гептан _(г.)	89
9	бутен-1	130	19	гексан _(г.)	350	29	<i>о</i> -ксилол	95
10	циклобутан	140	20	толуол _(г.)	400	30	гексан _(г.)	2

Задача 2

Обчисліть константу рівноваги, користуючись методом Тьомкіна - Шварцмана, та максимальний вихід продукта хімічної реакції (таблиця 3.2) при $T, \text{ К}$. Як впливають на вихід продукта реакції: а) підвищення температури; б) пониження температури; в) підвищення тиску; г) пониження тиску; д) додавання інертного компонента?

Задача 3

Розрахуйте константи рівноваги та теплоту дисоціації слабкого електроліту А, якщо при T_1 питомий опір розчину з концентрацією C_1 складає r_1 , а при T_2 питомий опір розчину з концентрацією C_2 дорівнює r_2 (таблиця 3.3). Визначіть зміну енергії Гіббса та енергії Гельмгольца для реакції дисоціації при

Т₁. Обчисліть рН розчину з концентрацією С₁. Дані про рухомості іонів візьміть з довідника.

Таблиця 3.2

№	Реакція	Т, К	№	Реакція	Т, К
1	$C_{(г.)} + S_2 = CS_2$	800	16	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	500
2	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	1000	17	$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$	600
3	$N_2 + O_2 = 2NO$	600	18	$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$	700
4	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	700	19	$CH_3CHO = CH_4 + CO$	900
5	$C_{(г.)} + O_2 = CO_2$	900	20	$C_2 + O_2 = 2CO$	1200
6	$2O_3 = 3O_2$	1000	21	$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$	1000
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	800	22	$F_2 + H_2 = 2HF$	1200
8	$2H_2 + S_{2(г.)} = 2H_2S_{(г.)}$	1200	23	$H_2 + C_2H_4 = C_2H_6$	600
9	$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$	1300	24	$H_2 + C_2H_2 = C_2H_4$	500
10	$2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$	1000	25	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	700
11	$NO + \frac{1}{2} O_2 = NO_2$	1200	26	$HI + CH_3I = CH_4 + I_2$	1100
12	$Cl_2 + H_2 = 2HCl$	600	27	$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	500
13	$CO + Cl_2 = COCl_2$	500	28	$2NO = N_2 + O_2$	900
14	$2CH_3OH = (CH_3)_2O + H_2O$	700	29	$2C_6H_5CH_3 = p-C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6$	800
15	$CO + 2H_2 = CH_3OH$	1100	30	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	500

Таблиця 3.3

№	Електроліт	Т ₁ , К	С ₁ , моль/л	г ₁ , Ом·м	Т ₂ , К	С ₂ , моль/л	г ₂ , Ом·м
1	HCOOH	298	0,05	8,91	281	0,01	18,9
2	CH ₃ COOH	298	0,05	27,6	288	0,01	83,7
3	C ₃ H ₇ COOH	298	0,1	19,8	273	0,01	68,5
4	C ₆ H ₅ COOH	298	0,1	3,26	273	0,01	20
5	HCOOH	298	0,03	10,3	281	0,01	18,9
6	CH ₃ COOH	298	0,1	19,6	288	0,01	83,7
7	HCOOH	298	0,1	6,06	281	0,01	18,9
8	C ₆ H ₅ COOH	298	0,05	4,73	273	0,01	20
9	C ₃ H ₇ COOH	298	0,01	63,7	273	0,01	68,5
10	HCN	298	0,1	3100	313	0,01	5300
11	HNO ₂	298	0,01	13,4	303	0,01	10
12	H ₂ S	298	0,03	457	273	0,01	6090
13	HCN	298	0,03	5940	313	0,01	5300
14	HNO ₂	298	0,05	5,7	303	0,01	10
15	H ₂ S	298	0,1	250	273	0,01	6090

Задача 4

1. Навести та проаналізувати рівняння для розрахунку повної поверхневої енергії дисперсної системи.

2. Навести та проаналізувати рівняння залежності $\sigma = f(T)$. Які висновки слід зробити з її лінійного характеру та від'ємного знаку температурного коефіцієнта поверхневого натягу?
3. Розрахувати повну поверхневу енергію g г аерозолі рідини A , якщо його дисперсність D , температура T . Густина дисперсної фази при цій температурі складає ρ , поверхневий натяг σ , температурний коефіцієнт поверхневого натягу $\frac{d\sigma}{dT}$ (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4

№	Рідина	$g, \text{ г}$	$D, \text{ мкм}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$\sigma, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$-\frac{d\sigma}{dT}, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$
1	Вода	6,2	4,25	333	0,9832	66,17	0,159
2	Гексан	7,0	2,5	293	0,6595	18,42	0,106
3	Хлороформ	3,5	1,5	293	1,489	27,14	0,130
4	Сірковуглець	4,0	3,5	303	1,248	30,85	0,153
5	Толуол	4,8	1,8	293	0,867	28,53	0,120
6	Тетрахлорметан	3,8	2,8	323	1,5361	23,22	0,120
7	Циклогексан	3,0	3,0	283	0,7879	26,15	0,120
8	<i>o</i> -ксилол	5,5	2,0	273	0,8969	32,28	0,108
9	Трихлорметан	5,0	1,5	303	1,471	25,89	0,130
10	Сірковуглець	2,5	0,85	293	1,263	32,25	0,153
11	Толуол	1,5	1,25	303	0,858	27,32	0,120
12	Тетрахлорметан	3,5	2,35	313	1,556	24,41	0,120
13	Бензол	10,0	2,5	313	0,858	26,14	0,132
14	Гексан	9,5	3,0	303	0,651	17,4	0,106
15	Трихлорметан	1,8	2,15	333	1,411	21,73	0,130
16	Толуол	6,0	6,5	313	0,848	26,15	0,120
17	Сірковуглець	5,5	1,85	283	1,278	33,90	0,153
18	Гексан	4,0	2,25	298	0,655	18,0	0,106
19	Трихлорметан	1,9	0,215	333	1,411	21,73	0,130
20	Тетрахлорметан	8,5	2,35	303	1,5748	25,54	0,120
21	Гексан	3,5	2,65	313	0,6412	16,31	0,106
22	Сірковуглець	7,5	1,35	273	1,293	35,45	0,153
23	Бензол	15,0	2,8	323	0,8466	24,88	0,132
24	Толуол	6,5	2,75	283	0,8782	29,70	0,120
25	Сірковуглець	7,4	0,15	313	1,232	29,35	0,153
26	Пропанол-1	2,5	2,5	293	0,804	23,7	0,075
27	Нитробензол	5,2	3,5	293	1,203	43,9	0,123
28	Етанол	2,7	4,5	293	0,7893	22,03	0,094
29	Бутанол-1	11,2	5,5	293	0,8086	24,6	0,080

30	Діетиловий етер	14,6	6,5	293	0,7135	17,0	0,117
----	-----------------	------	-----	-----	--------	------	-------

Задача 5

За значеннями констант швидкості хімічної реакції при двох температурах (таблиця 3.5) визначити: а) енергію активації (в кДж/моль); б) передекспоненційний множник у рівнянні Арреніуса; в) константу швидкості при температурі T_3 ; г) час τ (хв.), за котрий при температурі T_3 прореагує x (моль/см³) вихідної речовини, якщо початкова концентрація C_0 (моль/см³), та швидкість реакції в цей момент часу; д) час напівперетворення $\tau_{1/2}$ вихідної речовини при температурі T_3 ; е) температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур від T_1 до T_2 . Загальний порядок реакції дорівнює n . Розмірність констант швидкості для реакцій першого порядку с⁻¹, другого – см³/моль·с, третього – см⁶/моль²·с.

Таблиця 3.5

№	Реакція	n	T ₁ , K	k ₁	T ₂ , K	k ₂	T ₃ , K	C ₀	x
1*	C ₂ H ₅ Br → C ₂ H ₄ + HBr	1	750	4,54·10 ⁻³	770	1,13·10 ⁻²	780	1,5	0,5
2	N ₂ O ₄ → 2NO ₂	1	380	4,05·10 ⁸	450	5,72·10 ⁹	350	2	0,7
3*	H ₂ + I ₂ = 2HI	2	500	7,834·10 ⁻⁴	560	0,056	490	3	0,4
4	Ізопропіловий етер → алілацетон	1	450	0,005	510	0,21	540	1	0,25
5	CH ₃ COOC ₂ H ₅ → CH ₃ COOH + C ₂ H ₄	1	873	3,22	973	55,09	900	1,5	1,25
6	цикло-(CH ₃ CHO) ₃ → 3CH ₃ CHO	1	610	0,169	520	2,35·10 ⁻⁴	560	4,2	1,3
7	N ₂ O ₅ → N ₂ O ₄ + ½O ₂	1	450	44,50	480	251,0	475	5	0,8
8	N ₂ O ₄ → 2NO ₂	1	700	8,72·10 ¹¹	800	2,80·10 ¹²	750	0,9	0,06
9	транс-C ₂ H ₂ Cl ₂ → цис-C ₂ H ₂ Cl ₂	1	600	0,0024	650	0,037	625	4	0,005
10	Циклопропан → пропілен	1	620	1,56·10 ⁻⁸	698	5,76·10 ⁻⁶	603	5	3
11	Вінілаліловий етер → алілацетальдегід	1	500	1,97·10 ⁻²	520	6,47·10 ⁻²	510	2	1
12*	CH ₃ CH=CHCH ₃ + HBr → CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃	2	300	7,64·10 ⁻⁷	320	6,31·10 ⁻⁶	690	0,75	0,15
13	H ₂ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₆	2	543	1,73·10 ⁻⁴	563	7,16·10 ⁻⁴	550	12	1
14	HI + CH ₃ I → CH ₄ + I ₂	2	470	0,0551	510	0,915	520	8	4
15*	2HI → H ₂ + I ₂	2	540	8,185·10 ⁻⁵	503	4,04·10 ⁻⁶	450	7	2
16	2NO ₂ → 2NO + O ₂	2	510	27,6	540	12,0	550	1,5	0,85
17	CH ₃ + C ₂ H ₄ → C ₃ H ₇	2	200	5560	220	27600	205	2	0,3

18	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	2	631	12,3	647	23,0	640	3	2,4
----	---	---	-----	------	-----	------	-----	---	-----

Продовження таблиці 3.5

№	Реакція	n	T ₁ , K	k _{T₁}	T ₂ , K	k _{T₂}	T ₃ , K	C ₀	x
19	$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	3	265	$2,29 \cdot 10^9$	273	$2,46 \cdot 10^9$	250	1	0,25
20	$\text{o-H}_2 \rightarrow \text{п-H}_2$	1	873	$8,0 \cdot 10^{-6}$	973	$2,7 \cdot 10^{-4}$	900	1,5	0,6
21	$\text{п-H}_2 \rightarrow \text{o-H}_2$	1	873	$2,5 \cdot 10^{-5}$	973	$8,0 \cdot 10^{-4}$	950	2	1
22	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	3	278	$5,63 \cdot 10^6$	298	$8,83 \cdot 10^6$	280	0,75	0,15
23	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2	298	84,1	338	791	328	2	1
24	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	2	308	181	318	323	312	4	3
25	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	2	285	38,0	330	591,0	340	0,87	0,07
26	$\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{I}^-$	2	293	$6,58 \cdot 10^{-3}$	303	$2,41 \cdot 10^{-2}$	310	3	0,5
27	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$ (розчинник $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	2	270	0,00199	280	0,00828	275	0,2	0,12
28	$\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{I}^-$	2	278	$7,88 \cdot 10^{-4}$	288	0,00332	295	1,2	0,06
29	$\text{I}^- + \text{CH}_2\text{ClCOOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{Cl}^-$	2	286	0,0939	296	0,305	290	0,9	0,06
30	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$	2	307	1,57	327	9,86	317	4,25	0,05

* При складанні завдання використані дані з [5].

4. ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ЗАПИТАНЬ

1. Як обчислити дійсну і середню теплоємність газів, рідин і твердих тіл за будь-якої температури?
2. Як обчислити кількість теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси речовини від T_1 до T_2 ?
3. Як розрахувати роботу розширення ідеальних газів в ізобаричних, ізотермічних або адіабатичних умовах?
4. Розповісти, як визначити тепловий ефект хімічної реакції на основі теплот утворення або теплот згорання.
5. Як впливає температура на тепловий ефект хімічної реакції?

6. Застосовується чи ні закон Гесса до процесів фазових і агрегатних перетворень, процесів розчинення і розведення?
7. Як обчислити зміну ентропії в різних процесах зміни параметрів стану, агрегатних і фазових перетвореннях, утворенні розчинів, змішуванні газів та хімічних реакціях?
8. Як визначити зміну енергії Гіббса ΔG хімічної реакції за будь-якої температури її перебігу?
9. Який термодинамічний потенціал слід обрати, щоб за його зміною визначити напрямок перебігу хімічної реакції в ізобарно-ізотермічних або ізохорно-ізотермічних умовах?
10. Як пов'язані максимальна корисна робота та зміна енергії Гіббса ΔG в ізобарно-ізотермічних або зміна енергії Гельмгольца в ізохорно-ізотермічних умовах?
11. Що таке хімічна рівновага? Якою величиною вона характеризується? K^o , K_p і K_c . Фактори, які впливають на їх величину.
12. Як впливає температура, тиск і присутність інертних газів на вихід продукту хімічної реакції?
13. Як визначити направленість довільного процесу при заданих умовах існування системи?
14. Який зв'язок існує між зміною енергії Гіббса (Гельмгольца), константою рівноваги, початковим тиском (концентрацією) похідних речовин і продуктів реакції при заданій температурі? Вивести формулу ізотерми хімічної реакції.
15. Як на основі експериментальних даних визначити константу рівноваги хімічної реакції при будь-яких температурах?
16. Як обчислити тепловий ефект реакції за значеннями двох констант рівноваги при двох температурах?
17. Що називається фазою, компонентом, ступенем вільності? Навести вивід і проаналізувати правило фаз Гіббса.
18. Як визначити тиск насиченої пари рідини при заданій температурі і температуру кипіння при заданому тиску?
19. Як змінюється температура кипіння при заданому тиску? Відповідь обґрунтуйте.
20. Навести і проаналізувати рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
21. Що таке діаграма стану? Наведіть схематично діаграму стану води та поясніть її.
22. Що таке розчини? Їх класифікація.
23. Сформулюйте закон Рауля і висновки з нього. Як залежить тиск насиченої пари розчину від концентрації нелеткої речовини при заданій температурі?
24. Як визначити розчинність газу при заданому тиску? Яким законом виражається ця залежність? При яких умовах розчинність газу описується рівнянням Генрі?
25. Вплив температури на розчинність газу.
26. Сформулювати перший і другий закон Коновалова. Пояснити ці закони на діаграмах: склад – температура кипіння і склад – тиск.

27. В чому полягає проста перегонка і ректифікація? Пояснити різницю цих видів перегонки на діаграмі склад – температура кипіння.
28. Рідини, обмежено розчинні одна в одній. Навести діаграми температура – склад і пояснити їх.
29. Рідини, практично нерозчинні. Як знайти витрату водяної пари на перегонку речовини?
30. Питома і еквівалентна електропровідність. Їх залежність від концентрації і температури.
31. Експериментальні методи дослідження електропровідності електролітів. Кондуктометрія.
32. Визначення ступеня дисоціації і константи дисоціації слабкого електроліту.
33. Електроди 1-го, 2-го роду, газові і окисно-відновні. Навести приклади і записати рівняння Нернста для них.
34. Експериментальні методи визначення ЕРС. Потенціометрія.
35. Типи гальванічних елементів.
36. Термодинаміка гальванічного елемента. Як обчислити термодинамічні характеристики ΔG , ΔH , ΔU , ΔA , ΔS хімічної реакції, що перебігає в гальванічному елементі? Як розрахувати константу рівноваги цієї реакції?
37. Методи вимірювання і обчислення рН розчину на основі даних потенціометричних вимірювань.
38. Основні поняття і визначення кінетики: швидкість, константа швидкості, молекулярність, порядок, енергія активації.
39. Постулати кінетики. Диференційні кінетичні рівняння для реакцій різних типів (простих і складних).
40. Аналіз інтегральних форм кінетичних рівнянь і методи визначення кінетичних параметрів реакції (порядок, швидкість, енергія активації, константа швидкості, час напівперетворення).
41. Як впливає температура на швидкість хімічних реакцій? Запишіть правило Вант-Гоффа та рівняння Арреніуса.
42. Які особливості гетерогенних реакцій? Яка ознака дає можливість визначити лімітуючу стадію в гетерогенній реакції – хімічна взаємодія або процес дифузії?
43. Що таке електроліз? Сформулюйте закони Фарадея. Запишіть їх математичні вирази. Що таке вихід за струмом? Що називається електрохімічним еквівалентом? Як його розрахувати?
44. Що таке гомогенний та гетерогенний каталіз?
45. Каталіз. Класифікація каталітичних реакцій. Характеристики каталізатора (активність, селективність, механічні властивості). Як впливає каталізатор на кінетику реакції і чому?
46. Що таке каталізатор, інгібітор, промотор, каталітична отрута?
47. Як змінюється енергія активації процесу при введенні в систему каталізатора для гомогенних і гетерогенних каталітичних реакцій?
48. Що позначає термін «корозія»? Що називають хімічною, біохімічною та електрохімічною корозіями?
49. Методи захисту від корозії.

50. Що таке поверхневий натяг? Як він залежить від температури?
51. Що таке змочування? Які параметри його характеризують?
52. Що таке адгезія та когезія? Яка величина характеризує адгезію? Рівняння Дюпре, Юнга, Дюпре-Юнга.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кондратьев С.Н. Краткий курс физической химии. – М.: Высш. шк., 1978. – 268 с.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 382 с.
3. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
4. Исаев С.И. Курс химической термодинамики: Учебное пособие для машиностроительных вузов. – М.: Высш. шк., 1986. – 271 с.
5. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с. або
6. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М., Высш. школа, 1983. – 456 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
9. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г., Гродского А.С. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
10. Расчеты и задачи по коллоидной химии / под ред. Барановой В.И. – М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.
11. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
13. Методичні вказівки для математичної та статистичної обробки експериментальних даних при вивченні курсу «Фізична хімія» студентами-технологами денної форми навчання / Укл. Ф.Й. Данилов, Д.В. Гиренко, О.А. Беяновська, Д.А. Головка. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – 30 с. (МВ № 1321).
14. Методичні вказівки для виконання контрольних і практичних робіт з курсу «Фізична хімія» для студентів механічних спеціальностей заочного факультету / Укл. Д.А. Головка, О.А. Беяновська. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – 38 с. (МВ № 1322)
15. Методичні вказівки для виконання індивідуальних завдань з фізичної хімії (довідкові дані). Частина I. / Укл.: О.В. Кравцов, Д.А. Сухомлин. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2007. – 56 с. (МВ № 1395)
16. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 580 с.
17. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – 584 с.

18. Физическая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. Краснова К.С. – М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.
19. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / под ред. Белевского С.Ф. – М.: Высшая школа, 1979 – 119 с.
20. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1978. – 391 с.
21. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высш. Шк., 1976. – 374с.
22. Шаталов А.Я. Маршаков И.К. Практикум по физической химии. – М.: Высш. шк., 1975. – 287 с.
23. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
24. Практикум по электрохимии / под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
25. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

ЗМІСТ

1. ВСТУП.....	3
1.1. Розподіл навчальних годин протягом викладання курсу "Фізична хімія"	6
1.2. Зміст модулів навчальної дисципліни, їх оцінювання в балах, форми і терміни поточного і модульного контролю	6
1.3. Тематичний план і зміст лекційного курсу 8 тетраместру	8
2. РОЗРАХУНКОВІ ЗАВДАННЯ.....	12
2.1. Домашнє розрахункове завдання	12
2.1.1. Приклади розв'язання	14
2.2. Розрахунково-графічне завдання	16
2.2.1. Приклади розв'язання	25
3. БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАДАЧІ	28
4. ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ЗАПИТАНЬ	33
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	36