

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

З ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ» ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ
151 – АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ
II ТА III КУРСІВ ДЕННОЇ І ЗАОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 9 від 08.06.2017

Методичні вказівки з організації самостійної роботи з дисципліни «Фізична хімія» для студентів спеціальності 151 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології II та III курсів денної і заочної форм навчання. / Укл. В.О. Книш, О. Б. Веліченко. – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 16 с.

Укладачі: В.О. Книш, канд. хім. наук
О.Б. Веліченко, д-р хім. наук

Відповідальний за випуск О.Б. Веліченко, д-р хім. наук

Навчальне видання
Методичні вказівки

з організації самостійної роботи з дисципліни «Фізична хімія» для студентів спеціальності 151 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології II та III курсів денної і заочної форм навчання

Укладачі: КНИШ Валентина Олександрівна
ВЕЛІЧЕНКО Олександр Борисович

Редактор О.Г. Нефедова
Комп'ютерна верстка О.Г. Нефедова

Підписано до друку 23.04.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 0,7. Обл.-вид. арк. 0,74. Тираж 100 прим. Зам. № 518.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

1. Тематичний план та зміст лекційного курсу	4
2. Завдання до самостійної роботи.....	5
2.1. Домашнє розрахункове завдання за темою «Хімічна термодинаміка»	5
2.2. Домашнє розрахункове завдання за темою «Хімічна термодинаміка» (Друге начало термодинаміки. Ентропія).....	7
2.3. Домашнє розрахункове завдання за темою «Фазова рівновага в однокомпонентних системах».....	9
2.4. Домашнє розрахункове завдання за темою «Електрохімія».....	11
2.5. Домашнє розрахункове завдання за темою «Залежність швидкості хімічної реакції від температури»	14

ВСТУП

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 «Фізична хімія» – надати студентам, які будуть спеціалізуватися за фахом «Галузеве машинобудування», теоретичні знання основних закономірностей, необхідних для опанування сучасних методів контролю технологічного середовища, визначення впливу різних чинників на хімічну і фазову рівновагу, а також напрямку та швидкості процесів, що перебігають у тому чи іншому апараті або реакторі, для полегшення задачі конструювання та експлуатації останніх.

Завдання навчальної дисципліни – формування у студентів розуміння фізико-хімічних процесів, опанування студентами навичок проведення експериментів та фізико-хімічних розрахунків, опанування фізико-хімічним підходом до вирішення практичних та виробничих процесів.

У результаті вивчення теоретичних основ фізичної хімії з різних її розділів студент повинен вміти:

1. Використовуючи довідкові дані про теплоти утворення або теплоти згоряння речовин, які беруть участь у хімічному або фізичному процесі, а також теоретичні положення першого закону термодинаміки, розраховувати теплові ефекти при стандартних умовах та за будь-яких температур.

2. Використовуючи відповідні рівняння, навчитися знаходити значення термодинамічних потенціалів системи та за їх допомогою робити висновок щодо можливості довільного протікання процесу за даних умов.

3. Використовувати різні способи вираження концентрації розчинів; передбачати зміни основних властивостей розчинів (тиск насиченої пари, температура кипіння, температура кристалізації тощо) при зміні їх концентрації.

4. Використовуючи довідкові дані, розраховувати основні параметри електрохімічних реакцій (ЕРС, константу рівноваги тощо).

5. Визначати вплив концентрації вихідних речовин та температури на швидкість реакцій.

1. Тематичний план та зміст лекційного курсу

Змістовий модуль 1 – (Хімічна термодинаміка, фазові рівноваги та розчини)

Тема 1.1 – Перший принцип термодинаміки (предмет і зміст курсу фізичної хімії, основні поняття, перший закон термодинаміки, тепловий ефект хімічних реакцій, рівняння Гесса, рівняння Кірхгофа).

Тема 1.2 – Другий принцип термодинаміки (ентропія, обчислення зміни ентропії фізичних процесів та хімічних реакцій, постулат Планка, термодинамічні потенціали, рівняння Гіббса-Гельмгольца, умови довільності та рівноважності процесів).

Тема 1.3 – Хімічна рівновага (хімічний потенціал, константа рівноваги та способи її виразу, розрахунок рівноважного виходу продуктів реакції, принцип Ле Шательє – Брауна, рівняння ізотерми, ізобари та ізохори хімічної реакції).

Тема 1.4 – Фазова рівновага та розчини (основні поняття розділу, правило фаз Гіббса, діаграма стану однокомпонентних систем, рівняння Клапейрона-Клаузіуса, визначення розчинів, способи вираження концентрації розчинів, закон Рауля, діаграми стану «Тиск пари – склад і температура кипіння – склад для двокомпонентних рідких розчинів», колигативні властивості розчинів, розчини електролітів).

Змістовий модуль 2 – (Електрохімія та хімічна кінетика)

Тема 2.1 – Електрохімія (електродні процеси, електродний потенціал, стандартний електродний потенціал, види електродів, гальванічні процеси, рівняння Нернста, термодинаміка гальванічного елемента, застосування гальванічних елементів).

Тема 2.2. – Хімічна кінетика (закон діючих мас, швидкість реакції, порядок реакції, методи визначення порядку реакції, кінетичні рівняння, складні реакції, вплив температури на швидкість реакцій, рівняння Вант-Гоффа та Арреніуса, енергія активації).

2. Завдання до самостійної роботи

2.1. Домашнє розрахункове завдання за темою «Хімічна термодинаміка»

Розрахуйте стандартний тепловий ефект хімічної реакції та тепловий ефект при заданій температурі (таблиця 2.1.1). Встановіть, як відрізняються теплові ефекти при сталому тиску та об'єму. Термодинамічні дані для розв'язку задачі взяти в довіднику. Всі компоненти реакції знаходяться в газовому стані.

Таблиця 2.1.1

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

Приклад розв'язання

Для реакції $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$, що перебігає в газовій фазі:

1. Розрахувати стандартний тепловий ефект хімічної реакції (ΔH_{298}^0).
2. Знайти зміну коефіцієнтів **a**, **b**, **c**, **c'** для заданої реакції (Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$).

3. Записати аналітичну залежність теплового ефекту реакції від температури $\Delta H = f(T)$.
4. Розрахувати тепловий ефект при 700 К та $P = 101325$ Па.
5. Встановіть, як відрізняються теплові ефекти при сталому тиску та об'ємі.

1) Заносимо в таблицю термодинамічні дані для учасників реакції [МВ №3626 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	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^5$	
CO ₂	-393,51	44,14	9,04	-	-8,54	298 – 2500
S ₂	128,37	36,11	1,09	-	-3,51	298 – 2000
SO ₂	-296,9	46,19	7,87	-	-7,70	298 – 2500
CO	-110,53	28,41	4,10	-	-0,46	298 – 2500

Визначаємо ізобарний тепловий ефект реакції за стандартних умов, враховуючи висновок із закону Гесса:

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

2) Визначаємо коефіцієнти в рівнянні $\Delta C_p^0 = f(T)$.

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

За аналогією розраховуємо Δb та $\Delta c'$:

$$\Delta b = 5,11 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = -20,43 \cdot 10^5$$

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 $\Delta H_r^0 = f(T)$ визначається за законом Кірхгофа:

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

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

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

Підставляємо в попереднє рівняння значення ізобарного теплового ефекту реакції за стандартних умов та коефіцієнтів Δa , Δb , $\Delta c'$ та отримуємо $\Delta H_T^0 = f(T)$:

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

Підставляємо $T = 700 \text{ K}$ та визначаємо тепловий ефект реакції ΔH_{700}^0 :

$$\Delta H_{700}^0 = -409750 + 6,65 \cdot (700 - 298) + \frac{5,11 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (700^2 - 298^2) + 20,43 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{298}\right) = -410 \text{ кДж}$$

5. Тепловий ефект при постійному тиску дорівнює:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V, \text{ а для ідеальних газів:}$$

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

де Δn – зміна кількості молів газоподібних речовин під час проходження реакції.

Тепловий ефект при сталому об'ємі дорівнює $Q_v = \Delta U$. Тоді, різниця теплових ефектів хімічної реакції в ізобарному та ізохорному процесах визначається наступним чином:

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta U + \Delta nRT - \Delta U = \Delta nRT.$$

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

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

$$Q_p - Q_v = -1 (\text{моль}) \cdot 8,314 (\text{Дж/моль}\cdot\text{K}) \cdot 700 \text{ K} = -5819,8 (\text{Дж})$$

2.2. Домашнє розрахункове завдання за темою «Хімічна термодинаміка» (Друге начало термодинаміки. Ентропія)

1. Обчисліть зміну ентропії при нагріванні (охолодженні) 25 кг речовини А від T_1 до T_2 (таблиця 2.2.1), якщо відомі температури її плавлення та кипіння, теплоємності в рідкому, твердому та газоподібному станах, теплоти плавлення і випаровування.

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

Приклад розв'язання

Речовина: $\text{CH}_3\text{-OH}$; $g = 25 \text{ кг}$; $T_1 = 175,3 \text{ K}$; $T_2 = 400 \text{ K}$;

$T_{\text{пл}} = 175,3 \text{ K}$; $\Delta H_{\text{пл}} = 3,17 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$;

$T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ K}$; $\Delta H_{\text{вип}} = 35,296 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$;

$C_p^{\text{рід}} = 2,512 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$; $C_p^{\text{газ}} = 1,371 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$.

1. Зміна ентропії 25 кг $\text{CH}_3\text{-OH}$ при нагріванні від $T_1 = 175,3 \text{ K}$ до $T_2 = 400 \text{ K}$ дорівнює сумі ΔS для кількох стадій:

I – плавлення $\text{CH}_3\text{-OH}$ при $T_{\text{пл}} = 175,3 \text{ K}$ ΔS_1 ,

II – нагрівання $\text{CH}_3\text{-OH}_{(\text{рід})}$ від $T_{\text{пл}} = 175,3 \text{ K}$ до $T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ K}$ ΔS_2 ,

III – кипіння $\text{CH}_3\text{-OH}$ при $T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ K}$ ΔS_3 ,

IV – нагрівання $\text{CH}_3\text{-OH}_{(\text{г})}$ від $T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ K}$ до $T_2 = 400 \text{ K}$ ΔS_4 .

3. Сумарна зміна ентропії буде складати: $\Delta S_{\Sigma} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$, де ΔS_2 , ΔS_4 – зміна ентропії при нагріванні рідкого та газоподібного $\text{CH}_3\text{-OH}$ відповідно;
4. $\Delta S_1, \Delta S_3$ – зміна ентропії при плавленні та кипінні.

Таблиця 2.2.1

№	Речовина	Формула	T_1 °C	T_2 °C	$T_{\text{пл}}$ °C	$T_{\text{кип}}$ °C	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж моль	$\Delta H_{\text{вип}}$, кДж моль	Теплоємність, кДж/кг·К		
									$C_p^{\text{ТВ}}$	$C_p^{\text{Ж}}$	$C_p^{\text{Г}}$
1	Бензол	C_6H_6	-10	100	5,5	80,1	9,95	30,76	1,468	1,734	1,422
2	Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-100	120	-95	110,6	6,62	37,99	0,921	1,69	1,281
3	Бензиловий спирт	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	-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	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	11,8	120	11,8	101,3	12,85	35,77	–	1,735	1,25
6	Етилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	-83,6	90	-83,6	77,2	10,48	32,26	–	1,928	1,3
7	Діетиловий етер	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	-120	50	-116,3	34,6	7,537	26,6	1,256	2,321	1,934
8	Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	-79,9	150	-79,9	117,5	9,28	52,3	–	2,435	1,6
9	Піридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-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	20,733	0,674	0,461	0,225
11	Вода	H_2O	-20	100	0	100	6,009	40,66	0,570	4,187	1,919
12	Ртуть	Hg	-40	360	-38,89	356,66	2,30	59,23	0,141	0,139	0,104
13	Трихлорметан	CHCl_3	-63,5	90	-63,5	61,3	9,211	31,42	–	0,963	0,545
14	Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-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	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	-129,7	50	-129,7	36,074	8,42	26,43	–	1,666	1,2
17	Циклогексан	C_6H_{12}	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	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	-25,17	160	-25,17	144,41	11,282	367,3	–	1,717	1,891
20	Фосген	COCl_2	-118	25	-118	8,3	5,74	24,39	–	1,024	0,988
21	Хлор	Cl_2	-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_3	-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_3	-93,7	100	-93,7	75,3	–	30,5	–	0,957	0,540
26	Етиленгліколь	$\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	-12,6	250	-12,6	197,85	11,23	65,58	–	2,433	1,503
27	Пропанол	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-126,2	120	-126,2	97,2	5,19	48,12	–	2,388	1,789
28	Тетрахлорметан	CCl_4	-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	–	–

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3. Домашнє розрахункове завдання за темою «Фазова рівновага в однокомпонентних системах».

Задана рідина (таблиця 2.3.1) кипить при температурі T_1 та стандартному тиску ($P_1=101325\text{Па}$). За тиску P_2 рідина кипить при температурі T_2 . За 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°C відносно T_1 .

4. Яку кількість теплоти треба надати 100 г (0,1 кг) рідини, щоб перетворити її на пару? Вважати, що рідина знаходиться при температурі кипіння.

Таблиця 2.3.1

№	Рідина	Формула	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$P_2, \text{Па}$	$P_3, \text{Па}$
1	2	3	4	5	6	7
1	Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	184,4	192,6	125000	185000
2	Ацетон	CH_3COCH_3	56,24	64,5	132000	190000

1	2	3	4	5	6	7
3	Бензоловий спирт	$C_6H_5CH_2OH$	204,7	218,6	145000	195000
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_2Cl_2	40	55,8	170000	130000
11	Діетиловий етер	$C_2H_5OC_2H_5$	34,6	51,7	175000	135000
12	Ізобутиловий спирт	C_4H_9OH	107,2	126,2	195000	155000
13	Масляна кислота	C_3H_7COOH	163,2	190,3	200000	160000
14	Мурашина кислота	$HCOOH$	100,7	139,8	205000	165000
15	Нітрометан	CH_3NO_2	101,2	128,9	215000	170000
16	н-Пентан	C_5H_{12}	36,1	41,3	120000	224000
17	Піридин	C_5H_5N	115,3	124,3	130000	125000
18	Пропанол	C_3H_7OH	97,2	104,1	135000	132000
19	Тетрахлор-метан	CCl_4	76,54	87,8	140000	145000
20	Толуол	$C_6H_5CH_3$	110,6	122,5	145000	150000
21	Трихлорметан	$CHCl_3$	61,3	73,3	150000	125000
22	Трихлороцтова кислота	CCl_3COOH	195	209,2	155000	205000
23	Оцтова кислота	CH_3COOH	118,1	129,9	125000	125000
24	Фосген	$COCl_2$	8,3	21,2	160000	165000
25	Хлорбензол	C_6H_5Cl	131,7	151,2	165000	160000
26	Циклогексан	C_6H_{12}	81,4	98,6	170000	170000
27	Циклопентан	C_5H_{10}	49,3	76,6	224000	175000
28	Етанол	C_2H_5OH	197,3	223,7	180000	140000
29	Етиленгліколь	ONC_2H_4OH	197,85	216,2	190000	150000

Приклад розв'язання

Дано: Рідина – Бром (Br_2); $T_1 = 59,2$; $T_2 = 77,5$; $P_2 = 150000$ Па;

$P_3 = 200000$ Па.

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

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

1. Розрахуємо молярну теплоту випаровування (кипіння) рідини:

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

Перерахуємо значення температур до абсолютної шкали:

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

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

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

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

2. Розрахуємо температуру кипіння брому (T_3) за тиску P_3 .

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

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

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

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

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

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

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

4. Для того, щоб перевести 0,1 кг брому в пару при температурі кипіння необхідно надати тепла:

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

2.4. Домашнє розрахункове завдання за темою «Електрохімія»

Для електрохімічного елемента (таблиця 2.4.1) при $T = 298 \text{ K}$:

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

– розрахувати електрорушійну силу (ЕРС).

Стандартні електродні потенціали для розрахунку візьміть у довіднику.

Таблиця 2.4.1

№	Електрохімічний елемент	№	Електрохімічний елемент
1	Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt a 0,1 0,02 0,1 0,05	9	Pt U ⁴⁺ , U ³⁺ Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt a 0,03 0,02 0,06 0,04
2	Pt U ⁴⁺ , U ³⁺ Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt a 0,32 0,12 0,170,44	10	Pt S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ U ⁴⁺ , U ³⁺ Pt a 0,06 0,04 0,03 0,02
3	Pt Cr ³⁺ , Cr ²⁺ S ₂ O ₈ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ Pt a 0,2 0,06 0,3 0,7	11	Pt Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt a 0,03 0,05 0,09 0,06
4	Pt I ₃ ⁻ , I ⁻ Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt a 0,10,2 0,070,08	12	Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺ V ³⁺ , V ²⁺ Pt a 0,03 0,14 0,16 0,01
5	Pt Cu ²⁺ , Cu ⁺ Tl ³⁺ , Tl ⁺ Pt a 0,1 0,2 0,4 0,3	13	Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Tl ³⁺ , Tl ²⁺ Pt a 0,05 0,09 0,07 0,03
6	Pt S ₂ ²⁻ , S ²⁻ S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ Pt a 0,1 0,2 0,1 0,6	14	Pt Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt a 0,6 0,2 0,2 0,03
7	Pt Co ³⁺ , Co ²⁺ Tl ³⁺ , Tl ⁺ Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6	15	Pt In ²⁺ , In ⁺ IrCl ₆ ²⁻ , IrCl ₆ ³⁻ Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6
8	Pt Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ V ³⁺ , V ²⁺ Pt a 0,12 0,14 0,26 0,34	16	Pt S ₂ ²⁻ , S ²⁻ IrCl ₆ ²⁻ , IrCl ₆ ³⁻ Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6
17	Pt Mn(CN) ₆ ³⁻ , Mn(CN) ₆ ⁴⁻ Br ₃ ⁻ , Br ⁻ Pt a 0,01 0,02 0,24 0,03	24	Pt Co ³⁺ , Co ²⁺ U ⁴⁺ , U ³⁺ Pt a 0,1 0,2 0,3 0,6
18	Pt S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt a 0,01 0,02 0,03 0,07	25	Pt Tl ³⁺ , Tl ⁺ MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ Pt a 0,01 0,02 0,04 0,03
19	Pt MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ Co ³⁺ , Co ²⁺ Pt a 0,02 0,03 0,05 0,07	26	Pt Cr ³⁺ , Cr ²⁺ V ³⁺ , V ²⁺ Pt a 0,06 0,02 0,02 0,15
20	Pt Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt a 0,3 0,5 0,02 0,08	27	Pt Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt a 0,2 0,04 0,06 0,14
21	Pt Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Co ³⁺ , Co ²⁺ Pt a 0,06 0,04 0,23 0,32	28	Pt S ₂ ²⁻ , S ²⁻ S ₂ O ₈ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ Pt a 0,3 0,8 0,5 0,6
22	Pt Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ S ₂ O ₈ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ Pt a 0,12 0,16 0,21 0,17	29	Pt V ³⁺ , V ²⁺ Tl ³⁺ , Tl ⁺ Pt a 0,32 0,26 0,06 0,24
23	Pt U ⁴⁺ , U ³⁺ V ³⁺ , V ²⁺ Pt a 0,32 0,06 0,07 0,14	30	Pt UO ₂ ²⁺ , UO ₂ ⁺ Tl ³⁺ , Tl ⁺ Pt a 0,01 0,02 0,07 0,08

Приклад розв'язання

Для електрохімічного елемента задані активності (а) іонів



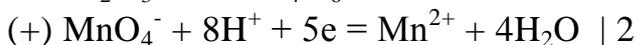
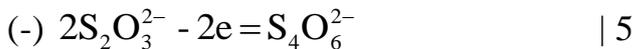
а 0,01 0,02 0,2 0,1 0,01

при $T = 298 \text{ K}$:

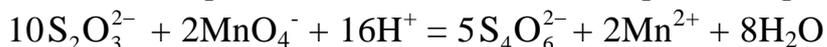
- записати рівняння хімічних реакцій;
- обчислити константу рівноваги;
- обчислити електродні потенціали напівелементів при заданих активностях іонів;
- розрахувати ЕРС.

Стандартні електродні потенціали для розрахунку візьміть у довіднику [6].

1) Враховуючи що $\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+) = 1,51 \text{ В} > \varphi^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ В}$, то напівреакція $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ є окиснювальною (перебігає в прямому напрямку, процес відновлення), а напівреакція $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ є відновною (перебігає в зворотному напрямку, процес окиснення). На катоді протікає процес відновлення і він помічається знаком (+). На аноді протікає процес окиснення, його помічають знаком (-). Записуємо реакції, які перебігають на аноді та катоді гальванічного елемента:



Оскільки в процесі окиснення беруть участь 2 електрони, а в процесі відновлення – 5, множимо рівняння реакції, що перебігає на аноді на 5, а на катоді – на 2. Запишемо рівняння окисно-відновної реакції і розставимо коефіцієнти:



2) У правильно складеній схемі запису гальванічного елемента анод розташовують зліва, а катод – справа. При розрахунку електрорушійної сили ЕРС завжди з потенціалу правого електроду (більш позитивного) віднімають потенціал електроду, розташованого у схемі зліва (більш негативного). Тому ЕРС є **завжди позитивною величиною**.



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. Число електронів, що беруть участь в реакції $n = 2 \times 5 = 10$.

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

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 рівнянням 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.

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:

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

2.5. Домашнє розрахункове завдання за темою «Залежність швидкості хімічної реакції від температури»

За значеннями констант швидкості хімічної реакції за двох температур (табл. 2.5.1) визначити:

1. Енергію активації (у кДж/моль).
2. Передекспоненційний множник у рівнянні Арреніуса.
3. Константу швидкості за температури T_3 .
4. Кількість вихідної речовини, витраченої за час τ (хв), якщо початкова концентрація дорівнює C_0 (моль/дм³) (температура T_3).
5. Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур від T_1 до T_2 .
6. Як зросте швидкість реакції, при підвищенні температури з T_1 до $T_1 + 25$. (Загальний порядок реакції дорівнює n . Розмірність констант швидкості для реакцій першого порядку – хв⁻¹, для реакцій другого порядку – хв⁻¹·дм³·моль⁻¹).

Таблиця 2.5.1

№	Реакція	T_1, K	k_1	T_2, K	k_2	T_3, K	τ	C_0
1	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ $n = 2$	574	0,0856	497	$0,36 \cdot 10^{-3}$	483	60	0,1
2	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ $n = 2$	550	0,0159	524	$0,26 \cdot 10^{-2}$	568	10	0,1
3	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ $n = 2$	599	0,00146	672	$5,68 \cdot 10^{-2}$	648	28	2,8
4	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ $n = 2$	683	0,0659	716	0,375	693	27	1,8
5	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ $n = 2$	456	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700	$3,10 \cdot 10^{-3}$	923	17	2,3
6	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ $n = 2$	628	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780	$10,59 \cdot 10^{-2}$	976	18	1,8
7	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ $n = 2$	1525	47059	1251	1073	1423	45	2,8
8	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$ $n = 2$	986,	6,72	1165	977,0	1058	65	1,7
9	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$ $n = 1$	298	0,00203	288	$0,475 \cdot 10^{-3}$	338	32	0,9

10	$\text{PH}_3 \rightarrow 0,5\text{P}_2 + 1,5\text{H}_2$ $n = 1$	953	0,0183	918	$3,8 \cdot 10^{-3}$	988	80	0,8
11	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ $n = 1$	552	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593	$1,32 \cdot 10^{-3}$	688	35	2,5
12	$\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $n = 1$	283	1,00	305	7,15	383	35	1,6
13	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $n = 2$	288	0,00031	313	$8,15 \cdot 10^{-3}$	303	89	3,8
14	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ $n = 1$	655	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745	$67,6 \cdot 10^{-2}$	698	104	0,8
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$ $n = 2$	273	0,0336	303	2,125	288	10	0,87
16	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$ $n = 2$	297	0,68	316	5,23	303	18	0,96
17	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$ $n = 2$	353	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403	$2,37 \cdot 10^{-3}$	423	26	0,5
18	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$	282	2,307	318	21,65	343	15	0,9
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298	$0,653 \cdot 10^{-3}$	308	$1,663 \cdot 10^{-3}$	313	25	1,6
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298	$16,09 \cdot 10^{-3}$	308	$37,84 \cdot 10^{-3}$	323	80	2,9
21	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$	273	$2,056 \cdot 10^{-5}$	313	$109,4 \cdot 10^{-5}$	298	67	3,5
22	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	323	$5,5 \cdot 10^{-3}$	358	0,294	338	5	0,5
23	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$ $n = 2$	273	0,029	298	1,04	265	100	3,9
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$ $n = 2$	298	1,44	338	2,01	318	90	2,7
25 <u>приклад</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ $n = 1$	298	0,765	328	35,5	313	15	1,8

Приклад розв'язання

1) Енергію активації реакції знаходимо за інтегральною формулою, яка походить

з рівняння Арреніуса:
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (1)$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 298,2 \cdot 328,2}{328,2 - 298,2} \ln \frac{35,5}{0,765} = 104081,5 \text{ Дж/моль} = 104,082 \text{ кДж/моль}$$

2) Передекспоненційний множник можна розрахувати за експоненційною формою рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

$$k_0 = k / e^{-\frac{E_a}{RT}} = k \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Обчислюємо k_0 за двох температур (значення повинні бути близькими) і знаходимо середнє значення:

$$k_{0_1} = 0,765 \cdot e^{\frac{104082}{8,314 \cdot 298,2}} = 1,306 \cdot 10^{18} \text{ дм}^3/(\text{хв} \cdot \text{моль})$$

$$k_{0_2} = 35,5 \cdot e^{\frac{104082}{8,314 \cdot 328,2}} = 1,306 \cdot 10^{18} \text{ дм}^3/(\text{хв} \cdot \text{моль})$$

Тобто: $k_0 = 1,306 \cdot 10^{18} \text{ дм}^3/(\text{хв} \cdot \text{моль})$

3) Для обчислення константи швидкості даної реакції за T_3 також використаємо інтегральну форму рівняння Арреніуса (1):

$$\ln k_3 = \ln k_1 + \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_3 - T_1}{T_3 \cdot T_1} \right) = \ln 0,765 + \frac{104082}{8,314} \left(\frac{313,2 - 298,2}{313,2 \cdot 298,2} \right) = 1,743$$

$$k_3 = e^{1,743} = 5,714 \text{ дм}^3/(\text{хв} \cdot \text{моль})$$

4) Дана реакція (вар.25) є реакцією 1-го порядку. Тому кількість вихідної речовини, що прореагувала за час τ , обчислюємо за формулою:

$$x = C_0 (1 - e^{-k_3 \tau}) = 1,85 (1 - e^{-5,714 \cdot 15}) \approx 1,85 \text{ моль/дм}^3$$

5) Температурний коефіцієнт швидкості реакції обчислюємо за правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (4)$$

Для визначення γ прологарифмуємо (4):

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \ln \gamma$$

$$\ln \gamma = \frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$\gamma = \exp \left[\frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \right]$$

$$\gamma = \exp \left[\frac{10}{328,2 - 298,2} \ln \frac{35,5}{0,765} \right] = 3,59$$

6) Для того, щоб розрахувати, у скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури на 25 К, треба знайти відношення k_{T+25}/k_T за формулою Вант-Гоффа(4), якщо правило виконується, або за інтегральною формулою Арреніуса (1).

Дана реакція підпорядковується правилу Вант-Гоффа, тому:

$$\frac{k_{T+25}}{k_T} = 3,59^{2,5} = 24,48$$