

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

## МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

З ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ  
З ДИСЦИПЛІНИ “ФІЗИЧНА ХІМІЯ В ЕКОЛОГІЇ”  
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ 101 – ЕКОЛОГІЯ

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії  
Протокол № 9 від 08.06.2017

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2017

Методичні вказівки з організації самостійної роботи з дисципліни “Фізична хімія в екології” для студентів спеціальності 101 – Екологія / укл.: Т.В. Лук’яненко, О.Б. Веліченко. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 28 с.

Укладачі: Т.В. Лук’яненко, д-р 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 в екології” для студентів спеціальності 101 – Екологія

Укладачі: ЛУК’ЯНЕНКО Тетяна Вікторівна  
ВЕЛІЧЕНКО Олександр Борисович

Технічний редактор В.П. Сеницька  
Комп’ютерна верстка В.П. Сеницька

Підписано до друку 03.05.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.  
Умов. друк. арк. 1,27. Обл.-вид. арк. 1,33. Тираж 100 прим. Зам. № 528.  
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015

---

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

---

Редакційно-видавничий відділ

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ТА ЗМІСТ ЛЕКЦІЙНОГО КУРСУ.....	6
2 ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ.....	8
2.1 Завдання 1. Домашнє розрахункове завдання за темою "Хімічна термодинаміка".....	8
2.2 Завдання 2. Домашнє розрахункове завдання за темою "Хімічна термодинаміка" (Друге начало термодинаміки. Ентропія).....	10
2.3 Завдання 3. Домашнє розрахункове завдання за темою "Фазова рівновага в однокомпонентних системах".....	13
2.4 Завдання 4. Домашнє розрахункове завдання за темою "Електрохімія".....	15
2.5 Завдання 5. Домашнє розрахункове завдання за темою "Залежність швидкості хімічної реакції від температури".....	18
2.6 Завдання 6. Домашнє розрахункове завдання за темою "Кінетика фотохімічних реакцій ".....	21
2.7 Завдання 7. Домашнє розрахункове завдання за темою "Кінетика гетерогенних реакцій ".....	22
3 ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ЗАПИТАНЬ.....	25
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	27

## ВСТУП

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

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

*Мета навчальної дисципліни* – надати майбутнім екологам теоретичні знання основних закономірностей, які визначають можливість реалізації і напрямки хімічних процесів, їх швидкість, вплив різних чинників на хімічну і фазову рівновагу, умови отримання максимального виходу необхідного продукту; сформувати навички застосування фізико-хімічних методів досліджень для вирішення основних задач охорони навколишнього середовища.

*Завдання* – засвоєння основних положень теорії хімічних процесів, вивчення методів кількісного врахування впливу різних факторів і хімічної будови речовин на перебіг хімічного процесу.

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

– Використовуючи довідкові дані, розраховувати теплові ефекти хімічних реакцій і теплоти утворення та їх теплоємності за будь-яких температур.

– Використовуючи довідкові дані і теоретичні положення другого закону термодинаміки, розраховувати зміну ентропії для хімічних процесів, а також абсолютну ентропію речовин за будь-яких температур.

– Використовуючи теоретичні положення хімічної термодинаміки в умовах лабораторії або виробництва, розраховувати можливість того чи іншого процесу і межу його проходження, прогнозувати вплив різних факторів на вихід продукту, прогнозувати можливість появи тих чи інших домішок, забруднюючих продукт. Обґрунтовувати вибір параметрів процесу з точки зору виходу продукту та його чистоти.

– Використовуючи теоретичні положення теорії розчинів в умовах лабораторії або виробництва, приготувати розчин заданого складу, дати якісну оцінку розчинності твердих речовин і газів у рідинах і рідинах одна в одній, обчислити підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів, осмотичний тиск, молекулярну масу розчиненої речовини, тощо.

– На основі експериментальних даних і теоретичних положень електрохімії обчислити питому і молярну електропровідність, рухливість і швидкість іонів, константу електролітичної дисоціації, електродний потенціал і ЕРС гальванічного елемента, рН розчину, коефіцієнти активності іонів.

– Використовуючи теоретичні положення електрохімії в умовах виробництва або лабораторії, скласти матеріальний баланс процесу електролізу, передбачити напрямок окисно-відновної реакції, її константу рівноваги, тепловий ефект, зміну ентропії та інші термодинамічні характеристики.

– Використовуючи теоретичні положення хімічної кінетики в умовах виробництва або лабораторії, сформулювати математичний опис, розрахувати або спрогнозувати кінетичні параметри для технологічного регламенту хімічного процесу.

– Використовуючи теоретичні положення хімічної кінетики в умовах виробництва, дати математичний опис кінетики гетерогенних хімічних реакцій у різних областях гетерогенного каталізу.

– Використовуючи теоретичні положення хімічної кінетики, здійснювати аналіз кінетики фотохімічних, ланцюгових реакцій.

– Використовуючи теоретичні положення каталізу і довідкові дані, здійснювати підбір і прогнозувати активність, селективність та інші технологічні характеристики каталізаторів різних гомогенних і гетерогенних каталітичних процесів.

– Використовувати та аналізувати навчальну, довідкову і спеціальну літературу. Характеризувати та описувати отримані дані і результати мовою формул і термінів фізичної хімії.

– Планувати, вибирати методи і критерії для вирішення завдань фізичної хімії. Визначати і розраховувати основні параметри, які характеризують стан системи.

– Моделювати зміни стану системи під впливом різних чинників, прогнозувати результати фізико-хімічного експерименту.

– Застосовувати методи впливу на швидкість і напрямок хімічних реакцій в умовах виробництва чи лабораторії.

# 1 ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ТА ЗМІСТ ЛЕКЦІЙНОГО КУРСУ

## **Змістовий модуль 1 – Хімічна термодинаміка**

Тема 1.1. – **Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки** (Предмет і зміст курсу фізичної хімії. Роль фізико-хімічних методів в екології. Значення фізичної хімії для фахової підготовки спеціалістів за спеціальністю екологія. Перше начало термодинаміки. Термодинамічні системи і термодинамічні параметри).

Тема 1.2. – **Термохімія** (Тепловий ефект. Закон Гесса. Стандартні ентальпії утворення і згоряння сполук. Залежність теплового ефекту процесу від температури. Рівняння Кірхгофа).

Тема 1.3. – **Другий закон термодинаміки** (Термодинамічні процеси. Друге начало термодинаміки. Ентропія. Рівняння Клаузіуса. Ентропія як критерій спрямованості довільних процесів в ізольованих системах. Постулат Планка).

Тема 1.4. – **Критерії спрямованості процесів і умови рівноваги у закритих і відкритих системах** (Об'єднаний вираз першого і другого начала термодинаміки. Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца як критерій спрямованості і границі перебігання процесів у закритих системах. Хімічний потенціал. Критерій спрямованості процесів і умови рівноваги у відкритих системах).

Тема 1.5. – **Хімічна рівновага** (Хімічна рівновага. Закон діючих мас. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Обчислення складу рівноважної суміші, виходу продукту, ступеню перетворення).

Тема 1.6. – **Вплив різних чинників на вихід продуктів реакції** (Вплив температури на хімічну рівновагу. Рівняння ізобари і ізохори хімічної реакції. Вплив температури, тиску і домішки інертних газів на зсув рівноваги).

Тема 1.7. – **Фазова рівновага** (Фазова рівновага. Умови термодинамічної рівноваги у багатофазних багатокомпонентних системах. Правило фаз Гіббса. Фазова рівновага в однокомпонентних системах. Діаграми стану. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса).

## **Змістовий модуль 2 – Розчини**

Тема 2.1. – **Розчини неелектролітів. Ідеальні розчини** (Способи вираження складу розчинів. Термодинамічна класифікація розчинів (ідеальні, гранично розведені, реальні). Колігативні властивості розчинів).

Тема 2.2. – **Розчини неелектролітів. Реальні розчини** (Розчинність газів і твердих тіл у рідинах. Рівновага рідина-рідина. Взаємна розчинність рідин).

Тема 2.3. – **Властивості слабких і сильних електролітів** (Відмінності у властивостях електролітів і неелектролітів. Теорія електролітичної дисоціації. Активність. Електростатична теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля).

Тема 2.4. – **Електрична провідність розчинів** (Механізм переносу струму у розчинах електролітів. Електрична провідність розчинів. Рухливість іонів, її залежність від температури, природи іонів і глейкості розчинника. Закон незалежного руху іонів Кольрауша).

Тема 2.5. – **Електрохімія** (Механізм виникнення електродного потенціалу. Електрорушійні сили і електродні потенціали. Рівняння Нернста).

### **Змістовий модуль 3 – Поверхневі явища**

Тема 3.1. – **Термодинаміка поверхневого шару** (Загальна характеристика поверхневого шару та його енергія. Поверхневий натяг як мірило вільної енергії міжфазної поверхні).

Тема 3.2. – **Поверхневі явища у конденсованих системах** (Адгезія, когезія. Змочування і розтікання. Капілярні явища).

Тема 3.3. – **Поверхнева енергія і адсорбція** (Види адсорбції, її кількісні характеристики. Поверхнево-активні та інактивні речовини).

Тема 3.4. – **Адсорбція на межі поділу розчин–газ (пара) та молекулярна адсорбція з розчинів на твердій поверхні** (Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР, визначення адсорбції поверхнево-активних речовин за експериментальними даними).

### **Змістовий модуль 4 – Хімічна кінетика**

Тема 4.1. – **Формальна кінетика** (Основні поняття хімічної кінетики. Швидкість хімічної реакції. Закон діючих мас – основний постулат хімічної кінетики. Необоротні гомогенні хімічні реакції першого, другого та n-го порядків).

Тема 4.2. – **Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. Складні хімічні реакції** (Температурний коефіцієнт швидкості хімічних реакцій. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації).

Тема 4.3. – **Кінетика ланцюгових реакцій** (Особливості кінетики та механізму ланцюгових реакцій. Ланцюговий механізм спалахнення (низькотемпературний вибух).

Тема 4.4. – **Фотохімічні і радіаційно-хімічні реакції** (Поширеність в природі, хімічній промисловості. Особливості кінетики фотохімічних реакцій. Закони фотохімії).

Тема 4.5. – **Кінетика гетерогенних процесів** (Стадії гетерогенних реакцій. Закономірності дифузійного масоперенесення речовини і його роль в кінетиці гетерогенних хімічних реакцій).

Тема 4.6. – **Каталіз** (Особливості кінетики каталітичних реакцій. Каталітична активність та селективність).

Тема 4.7. – **Гомогенний каталіз** (Сутність каталітичної дії. Злитий та роздільний механізми каталізу).

Тема 4.8. – **Гетерогенний каталіз** (Стадії та особливості гетерогенно-каталітичних реакцій. Фактори, що впливають на каталітичну активність. Використання реагентних методів очищення газів і рідин від шкідливих речовин. Використання фото каталітичних процесів в сучасних технологіях руйнування техногенних забруднювачів).

## 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 рішення 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  $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$ , яка перебігає в газовій фазі:

1. Розрахуйте стандартний тепловий ефект хімічної реакції ( $\Delta H^0_{298}$ ).
2. Знайти зміну коефіцієнтів **a**, **b**, **c**, **c'** для заданої реакції ( $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$ ).
3. Записати аналітичну залежність теплового ефекту реакції від температури  $\Delta H = f(T)$ .
4. Розрахуйте тепловий ефект при 700 K та  $P = 101325$  Па.
5. Встановіть, як відрізняються теплові ефекти при сталому тиску та об'єму.

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

Речовина	$\Delta H_{f,298,i}^0$ , кДж/моль	$C_p^0 = f(T)$ , Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
		$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^5$	
CO <sub>2</sub>	-393,51	44,14	9,04	-	-8,54	298 – 2000
S <sub>2</sub>	128,37	36,11	1,09	-	-3,51	298 – 2000
SO <sub>2</sub>	-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 слідство 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  $\Delta b$  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  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$  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  $T = 700$  К та визначаємо тепловий ефект реакції  $\Delta H_{700}^0$ :

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

$$= -410 \text{ кДж}$$

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

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

де  $\Delta n$  – 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  $\Delta n$  для заданої реакції  $4CO + 2SO_2 = S_2 + 4CO_2$  з урахуванням того, що всі речовини – гази:

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

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

## 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 й 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.

Таблиця 2.2.1

№	Речовина	Формула	$T_1$ °С	$T_2$ °С	$T_{пл}$ °С	$T_{кип}$ °С	$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль	$\Delta H_{вип}$ , кДж/моль	Теплоємність, кДж/кг·К		
									$C_p^{тв}$	$C_p^{ж}$	$C_p^г$
1	Бензол	$C_6H_6$	-10	100	5,5	80,1	9,95	30,76	1,468	1,734	1,422
2	Толуол	$C_6H_5CH_3$	-100	120	-95	110,6	6,62	37,99	0,921	1,69	1,281
3	Бензиловий спирт	$C_6H_5CH_2OH$	-15,3	215	-15,3	204,7	8,97	50,48	–	2,014	1,36
4	Плюмбум(II) хлорид	$PbCl_2$	400	1000	495	953	23,85	128,9	0,277	0,375	0,199
5	1,4-діоксан	$C_4H_8O_2$	11,8	120	11,8	101,3	12,85	35,77	–	1,735	1,25
6	Етилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	-83,6	90	-83,6	77,2	10,48	32,26	–	1,928	1,3
7	Діетиловий етер	$C_2H_5OC_2H_5$	-120	50	-116,3	34,6	7,537	26,6	1,256	2,321	1,934

8	Бутанол	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-79,9	150	-79,9	117,5	9,28	52,3	–	2,435	1,6
9	Піридин	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	-50	130	-41,8	115,3	–	35,54	0,8	1,714	1,4
10	Бром	Br <sub>2</sub>	-20	79	-7,1	59,2	10,551	20,733	0,674	0,461	0,225
11	Вода	H <sub>2</sub> O	-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	Трихлор-метан	CHCl <sub>3</sub>	-63,5	90	-63,5	61,3	9,211	31,42	–	0,963	0,545
14	Етанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-15,6	115	-15,6	78,5	5,02	42,30	–	2,453	1,399
15	Ацетон	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-100	70	-95,35	56,24	5,69	29,67	2,261	2,177	1,129
16	н-Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	-129,7	50	-129,7	36,074	8,42	26,43	–	1,666	1,2
17	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,554	81,40	6,554	81,40	2,63	33,03	–	1,810	–
18	Мурашина кислота	HCOOH	0	130	8,2	100,7	12,687	23,112	1,620	2,135	1,058
19	о-Ксилол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-25,17	160	-25,17	144,41	11,282	367,3	–	1,717	1,891
20	Фосген	COCl <sub>2</sub>	-118	25	-118	8,3	5,74	24,39	–	1,024	0,988
21	Хлор	Cl <sub>2</sub>	-100,7	-20	-100,7	-33,8	6,406	20,41	–	0,5	0,471
22	Калій	K	10	900	63,55	791	2,38	79,2	0,754	1,2	0,9
23	Аміак	NH <sub>3</sub>	-77,7	-10	-77,7	-33,6	5,655	23,33	–	4,742	2,065
24	Натрій	Na	50	1000	97,9	886	2,64	90,1	1,225	1,3	0,904
25	Фосфор трихлорид	PCl <sub>3</sub>	-93,7	100	-93,7	75,3	–	30,5	–	0,957	0,540
26	Етилен-гліколь	OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-12,6	250	-12,6	197,85	11,23	65,58	–	2,433	1,503
27	Пропанол	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-126,2	120	-126,2	97,2	5,19	48,12	–	2,388	1,789
28	Тетрахлор-метан	CCl <sub>4</sub>	-22,9	100	-22,9	76,8	2,512	30,021	–	0,846	0,543
29	Цинк	Zn	300	419,5	419,5	906,2	7,24	115,3	0,384	–	–

### Приклад розв'язання

Речовина: CH<sub>3</sub>–OH; g = 25 кг; T<sub>1</sub> = 175,3 К; T<sub>2</sub> = 400 К;

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

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

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

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

$$\text{I – плавлення CH}_3\text{–OH при } T_{\text{пл}} = 175,3 \text{ К} \quad \Delta S_1,$$

$$\text{II – нагрівання CH}_3\text{–OH}_{(\text{рід})} \text{ від } T_{\text{пл}} = 175,3 \text{ К до } T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ К} \quad \Delta S_2,$$

$$\text{III – кипіння CH}_3\text{–OH при } T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ К} \quad \Delta S_3,$$

$$\text{IV – нагрівання CH}_3\text{–OH}_{(\text{г})} \text{ від } T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ К до } T_2 = 400 \text{ К} \quad \Delta S_4.$$

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

$\Delta S_1, \Delta S_3$  – зміна ентропії при плавленні та кипінні.

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

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

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

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

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

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

2. Зміна ентальпії при випаровуванні 50 молей метанолу дорівнює:

$$\Delta H = n \Delta H_{\text{вип}} = 50 \cdot 35,296 \cdot 10^3 = 1764800 \text{ Дж} = 1764,8 \text{ кДж} .$$

Зміну енергії Гіббса розраховують за формулою:

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

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

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

Робота розширення в ізобарно-ізотермічних умовах

$$W = nRT = 140397,5 \text{ Дж} .$$

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

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

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

### 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 ( $P_1=101325$  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  $20^\circ\text{C}$  відносно  $T_1$ .
4. Яку кількість теплоти треба надати 100 г (0,1 кг) рідини, щоб перетворити її в 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	Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	184,4	192,6	125000	185000
2	Ацетон	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	56,24	64,5	132000	190000
3	Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	93,8	150000	200000
4	Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	93,8	150000	200000
5	Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	117,5	122,7	125000	205000
6	Вода	$\text{H}_2\text{O}$	100	120,7	202000	215000
7	Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	68,95	86,2	165000	120000
8	Дібромметан	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	97	118,9	195000	250000
9	Дібутиловий етер	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	142	160,5	160000	125000
10	Діхлорметан	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	55,8	170000	130000
11	Діетиловий етер	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	34,6	51,7	175000	135000
12	Ізобутиловий спирт	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	107,2	126,2	195000	155000
13	Масляна кислота	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	163,2	190,3	200000	160000
14	Мурашина кислота	$\text{HCOOH}$	100,7	139,8	205000	165000
15	Нітрометан	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	101,2	128,9	215000	170000
16	н-Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	36,1	41,3	120000	224000
17	Піридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	115,3	124,3	130000	125000
18	Пропанол	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,2	104,1	135000	132000
19	Тетрахлорметан	$\text{CCl}_4$	76,54	87,8	140000	145000
20	Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110,6	122,5	145000	150000
21	Трихлорметан	$\text{CHCl}_3$	61,3	73,3	150000	125000

22	Трихлороцтова кислота	CCl <sub>3</sub> COOH	195	209,2	155000	205000
23	Оцтова кислота	CH <sub>3</sub> COOH	118,1	129,9	125000	125000
24	Фосген	COCl <sub>2</sub>	8,3	21,2	160000	165000
25	Хлорбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	131,7	151,2	165000	160000
26	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	81,4	98,6	170000	170000
27	Циклопентан	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	49,3	76,6	224000	175000
28	Етанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	197,3	223,7	180000	140000
29	Етиленгліколь	ОНС <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> ОН	197,85	216,2	190000	150000

### Приклад розв'язання

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

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

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

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:

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

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

Знайдемо питому теплоту випаровування бром, для цього спочатку розрахуємо його молекулярну масу M(Br<sub>2</sub>) = 160 г/моль = 0,16 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 бром (T<sub>3</sub>) за тиску P<sub>3</sub>.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 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 ЕРС.

Стандартні електродні потенціали для розрахунку візьміть у довіднику.

Таблиця 2.4.1

№	Електрохімічний елемент	№	Електрохімічний елемент
1	Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>    Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,02 0,1 0,05	9	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>   Pt a 0,03 0,02 0,06 0,04
2	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>   Pt a 0,32 0,12 0,170,44	10	Pt   S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>   Pt a 0,06 0,04 0,03 0,02
3	Pt   Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>    S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Pt a 0,2 0,06 0,3 0,7	11	Pt   Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>    Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>   Pt a 0,03 0,05 0,09 0,06
4	Pt   I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>    Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>   Pt a 0,10,2 0,070,08	12	Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>    V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>   Pt a 0,03 0,14 0,16 0,01
5	Pt   Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>    Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup>   Pt a 0,1 0,2 0,4 0,3	13	Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>    Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>2+</sup>   Pt a 0,05 0,09 0,07 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	$\text{Pt}   \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}    \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+   \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,5 \quad 0,6$	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	$\text{Pt}   \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}    \text{V}^{3+}, \text{V}^{2+}   \text{Pt}$ $a \quad 0,12 \quad 0,14 \quad 0,26 \quad 0,34$	16	$\text{Pt}   \text{S}_2^{2-}, \text{S}^{2-}    \text{IrCl}_6^{2-}, \text{IrCl}_6^{3-}   \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,5 \quad 0,6$
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	$\text{Pt}   \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}    \text{U}^{4+}, \text{U}^{3+}   \text{Pt}$ $a \quad 0,1 \quad 0,2 \quad 0,3 \quad 0,6$
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	$\text{Pt}   \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+    \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}   \text{Pt}$ $a \quad 0,01 \quad 0,02 \quad 0,04 \quad 0,03$
19	$\text{Pt}   \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}    \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}   \text{Pt}$ $a \quad 0,02 \quad 0,03 \quad 0,05 \quad 0,07$	26	$\text{Pt}   \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}    \text{V}^{3+}, \text{V}^{2+}   \text{Pt}$ $a \quad 0,06 \quad 0,02 \quad 0,02 \quad 0,15$
20	$\text{Pt}   \text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}    \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}   \text{Pt}$ $a \quad 0,3 \quad 0,5 \quad 0,02 \quad 0,08$	27	$\text{Pt}   \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}    \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}   \text{Pt}$ $a \quad 0,2 \quad 0,04 \quad 0,06 \quad 0,14$
21	$\text{Pt}   \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}    \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}   \text{Pt}$ $a \quad 0,06 \quad 0,04 \quad 0,23 \quad 0,32$	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	$\text{Pt}   \text{V}^{3+}, \text{V}^{2+}    \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+   \text{Pt}$ $a \quad 0,32 \quad 0,26 \quad 0,06 \quad 0,24$
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	$\text{Pt}   \text{UO}_2^{2+}, \text{UO}_2^+    \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+   \text{Pt}$ $a \quad 0,01 \quad 0,02 \quad 0,07 \quad 0,08$

### Приклад розв'язання

Для електрохімічного елемента задані активності (a) іонів



$$a \quad 0,01 \quad 0,02 \quad 0,2 \quad 0,1 \quad 0,01$$

при  $T = 298 \text{ K}$ :

– записати рівняння хімічних реакцій;

– обчислити константу рівноваги;

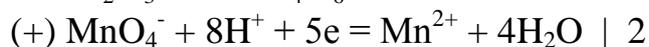
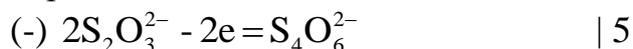
– обчислити електродні потенціали напівелементів при заданих активностях іонів;

– розрахувати ЕРС.

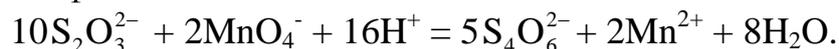
Стандартні електродні потенціали для розрахунку візьміть у довіднику [6].

1) Враховуючи що  $\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+) = 1,51 \text{ B} > \varphi^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ B}$ , 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 позначається знаком (+). На аноді протікає процес окиснення, він позначається 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 випишуємо стандартні значення електродних потенціалів та розраховуємо стандартне значення ЕРС гальванічного елемента:

$$E^\circ = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 1,51 - 0,08 = 1,43 \text{ В.}$$

3) Визначаємо зміну енергії Гіббса. Число електронів, які 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:

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

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

Обчислюємо електродні потенціали:

$$E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = E^\circ_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{S_4O_6^{2-}}}{a_{S_2O_3^{2-}}^2} = 0,08 + \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,01}{0,02^2} = 0,121 \text{ В;}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{R \cdot T}{5 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} = 1,51 + \frac{8,31 \cdot 298}{5 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,2 \cdot 0,01^8}{0,1} = 1,32 \text{ В.}$$

Тоді, ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 1,32 - 0,121 = 1,20 \text{ В.}$$

## 2.5 Домашнє розрахункове завдання за темою "Залежність швидкості хімічної реакції від температури"

За значеннями констант швидкості хімічної реакції при двох температурах (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  $\tau$  (хв), якщо початкова концентрація дорівнює  $C_0$  (моль/дм<sup>3</sup>) (температура  $T_3$ ).
5. Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$ .
6. У скільки разів зросте швидкість реакції, якщо підвищити температуру з  $T_1$  до  $T_1 + 25$ .

(Загальний порядок реакції дорівнює  $n$ . Розмірність констант швидкості для реакцій першого порядку – хв<sup>-1</sup>, для реакцій другого порядку – хв<sup>-1</sup>·дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>).

Таблиця 2.5.1

№	Реакція	$T_1, K$	$k_1$	$T_2, K$	$k_2$	$T_3, K$	$\tau$	$C_0$
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ $n = 2$	574,5	0,0856	497,2	$0,36 \cdot 10^{-3}$	483,2	60	0,09
2	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ $n = 2$	550,7	0,0159	524,6	$0,26 \cdot 10^{-2}$	568,2	10	0,1
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ $n = 2$	599,0	0,00146	672,0	$5,68 \cdot 10^{-2}$	648,2	28	2,83
4	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ $n = 2$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ $n = 2$	456,2	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700,0	$3,10 \cdot 10^{-3}$	923,2	17	2,38
6	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ $n = 2$	628,4	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780,4	$10,59 \cdot 10^{-2}$	976,2	18	1,87
7	$2NO \rightarrow N_2 + O_2$ $n = 2$	1525, 2	47059	1251, 4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$ $n = 2$	986,0	6,72	1165, 0	977,0	1058,2	65	1,75
9	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0,5O_2$ $n = 1$	298,2	0,00203	288,2	$0,475 \cdot 10^{-3}$	338,2	32	0,93
10	$PH_3 \rightarrow 0,5P_2 + 1,5H_2$ $n = 1$	953,2	0,0183	918,2	$3,8 \cdot 10^{-3}$	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$ $n = 1$	552,2	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593,2	$1,32 \cdot 10^{-3}$	688,2	35	2,5
12	$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ $n = 1$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67

13	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $n = 2$	288,2	0,00031	313,2	$8,15 \cdot 10^{-3}$	303,2	89	3,85
14	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ $n = 1$	655,0	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745,0	$67,6 \cdot 10^{-2}$	698,2	10 4,5	0,8
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$ $n = 2$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$ $n = 2$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$ $n = 2$	353,2	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403,2	$2,37 \cdot 10^{-3}$	423,2	26	0,50
18	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298,2	$0,653 \cdot 10^{-3}$	308,2	$1,663 \cdot 10^{-3}$	313,2	25	1,60
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298,2	$16,09 \cdot 10^{-3}$	308,2	$37,84 \cdot 10^{-3}$	323,2	80	2,96
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	$2,056 \cdot 10^{-5}$	313,2	$109,4 \cdot 10^{-5}$	298,2	67	3,55
22	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	323,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	358,2	0,294	338,2	5	0,5
23	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$ $n = 2$	273,2	0,029	298,2	1,04	265,8	10 0	3,89
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$ $n = 2$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25 <u>приклад</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ $n = 1$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85

## 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  $k_0$  при двох температурах (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  $\tau$ , обчислюємо за формулою:

$$x = C_0(1 - e^{-k_3\tau}) = 1,85(1 - e^{-5,71415}) \approx 1,85 \text{ моль/дм}^3$$

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

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

$$\frac{35,5}{0,765} = \gamma^{\frac{328,2 - 298,2}{10}} = \gamma^3; \quad \gamma = \sqrt[3]{\frac{35,5}{0,765}} = 3,59$$

б) 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:

$$k_{T+25}/k_T = \gamma^{2.5} = 3,59^{2.5} = 24,48 \text{ разів.}$$

## 2.6 Домашнє розрахункове завдання за темою „Кінетика фотохімічних процесів”

При проходженні світлового потоку з довжиною хвилі  $\lambda$  через реактор, в якому перебігала реакція за заданим рівнянням, було отримано  $m$  речовини  $A$ . Кількість поглинутої енергії електромагнітного випромінювання  $E_{\text{абс}}$ . Розрахувати квантовий вихід.

Необхідні для розрахунку дані взяти з таблиці 2.6.1.

Таблиця 2.6.1

№	Реакція	$\lambda$ , нм	Речовина $A$	$m$ , г	$E_{\text{абс}}$ , Дж
1	$\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$	420	$\text{CHCl}_3$	15	$3 \cdot 10^2$
2	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	330	$\text{SO}_2$	50	$3 \cdot 10^5$
3	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	450	$\text{NO}_2$	7	$3 \cdot 10^4$
4	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	400	$\text{CH}_3\text{OH}$	42	$5 \cdot 10^5$
5	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}$	300	$\text{CH}_3\text{COOH}$	45	6,5
6	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	350	$\text{C}_2\text{H}_4$	60	$3 \cdot 10^5$
7	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$	415	$\text{C}_2\text{H}_2$	90	$4 \cdot 10^6$
8	$\text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	650	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	100	$6 \cdot 10^5$
9	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$	500	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	150	$8 \cdot 10^5$
10	$\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	360	$\text{C}_6\text{H}_6$	32	4,7
11	$\text{CHOH} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	540	$\text{CH}_3\text{OH}$	80	$3 \cdot 10^3$
12	$\text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 + 2\text{HCl}$	480	$\text{CHCl}_2$	50	$5 \cdot 10^5$
13	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{H}_2 + \text{CO}$	650	$\text{CO}$	48	$5,3 \cdot 10^5$
14	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCOOH}$	400	$\text{HCOOH}$	200	4,6
15	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH}$	380	$\text{HCOOH}$	60	$4,9 \cdot 10^5$
16	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	520	$\text{CH}_3\text{OH}$	46	$8 \cdot 10^5$
17	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	600	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	100	$90 \cdot 10^4$
18	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	480	$\text{C}_2\text{H}_6$	300	21
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	580	$\text{CH}_4$	16	$3 \cdot 10^5$
20	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	440	$\text{CO}_2$	20	$7 \cdot 10^5$
21	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	340	$\text{Cl}_2$	40	$33 \cdot 10^4$
22	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	320	$\text{HCl}$	10	$3 \cdot 10^5$
23	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	520	$\text{CO}$	50	$6 \cdot 10^5$
24	$2\text{NH}_3 + 3\text{SO}_3 = 2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	600	$\text{NO}_2$	70	$4 \cdot 10^5$
приклад	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	400	$\text{COCl}_2$	100	1

### Приклад розв'язання

Квантовий вихід реакції:

$$\gamma = \frac{n_p}{n_a}, \text{ де}$$

$n_p$  – число молекул в одиниці об'єму, що прореагували в результаті поглинання кванту світлового потоку за одиницю часу;

$n_a$  – число квантів світлового потоку, що поглинуті за одиницю часу тим самим одиничним об'ємом розчину.

$$n_a = \frac{E}{h \cdot \nu}, \text{ де } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Розрахуємо число молекул:

$$n_p = n \cdot N_A, \quad n_p = \frac{100\text{г}}{99\text{г/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,081 \cdot 10^{23}$$

Розрахуємо число квантів світлового потоку:

$$n_a = \frac{1 \cdot 400 \cdot 10^{-9}}{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 20,11 \cdot 10^{17}$$

Таким чином квантовий вихід дорівнює:

$$\gamma = \frac{6,081 \cdot 10^{23}}{20,11 \cdot 10^{17}} = 0,3 \cdot 10^6$$

### 2.7 Домашнє розрахункове завдання за темою „Кінетика гетерогенних реакцій”

Гранична розчинність речовини  $A$  у воді при температурі  $t_1$  дорівнює  $C_{нас}$  (табл. 2.7.1). За час  $\tau_1$  у посудині, що містить  $V$  (дм<sup>3</sup>) води, розчинилося  $n_1$  моль речовини  $A$ . Швидкість процесу розчинення контролюється стадією дифузії. Певне значення товщини дифузійного шару ( $\delta$ ) підтримується перемішуванням розчину зі сталою швидкістю. Площа поверхні границі поділу фаз у ході дослідів залишається постійною ( $S = \text{const}$ ).

1. Визначити константу швидкості процесу розчинення речовини  $A$  за рівнянням Шукарева (хв<sup>-1</sup>).

2. Визначити кількість речовини  $A$ , що розчиниться за час  $\tau_2$  від початку процесу та побудувати графік залежності концентрації речовини  $A$  у розчині від часу, що пройшов з початку розчинення.

3. Розрахувати величину коефіцієнту масопереносу  $D/\delta$  (см/с).

4. Визначити швидкість розчинення (г/с·м<sup>3</sup>) у момент часу  $\tau_2$ .

(Густину чистої води і розчину  $A$  прийняти рівною 1 г/см<sup>3</sup>. Зміною в'язкості розчину в ході процесу розчинення знехтувати).

Таблиця 2.7.1

Вариант	Речовина $A$	$t_1$ , °C	$C_{нас}$ , г/100 г $H_2O$	$\tau_1$ , хв	$V$ , дм <sup>3</sup>	$n_1$ , моль	$S$ , см <sup>2</sup>	$\tau_2$ , хв
1	Ca(OH) <sub>2</sub>	30	0,153	100	1	$1,35 \cdot 10^{-3}$	1	250
2	HgI <sub>2</sub>	20	$5,91 \cdot 10^{-3}$	8	1	$4,4 \cdot 10^{-7}$	3,5	16
3	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	20	0,12	15	1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	4	4
4	PbCrO <sub>4</sub>	20	$4,3 \cdot 10^{-6}$	20	2	$2,48 \cdot 10^{-9}$	2,5	35
5	TlBrO <sub>3</sub>	20	$3,46 \cdot 10^{-2}$	20	2	$6,0 \cdot 10^{-6}$	1	60
6	PbI <sub>2</sub>	20	$6,8 \cdot 10^{-2}$	7	2	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,5	24
7	CaSO <sub>4</sub>	10	0,1928	6	2	$1,32 \cdot 10^{-3}$	18	18
8	PbSO <sub>4</sub>	30	$4,9 \cdot 10^{-3}$	12	2	$3,3 \cdot 10^{-6}$	6	25
9	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	3,2	5	1	$2,4 \cdot 10^{-3}$	2	15
10	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	$3,9 \cdot 10^{-2}$	3	1	$5,16 \cdot 10^{-6}$	1	10
11	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0	0,43	3	1	$5,3 \cdot 10^{-4}$	4	33
12	RbClO <sub>4</sub>	0	0,5	4	1	$3,25 \cdot 10^{-4}$	5,5	28
13	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	10	1	$1,5 \cdot 10^{-7}$	2,5	26
14	PbI <sub>2</sub>	30	$9,0 \cdot 10^{-2}$	9	2	$1,3 \cdot 10^{-5}$	7	32
15	BaSiF <sub>6</sub>	20	$2,6 \cdot 10^{-2}$	14	2	$7 \cdot 10^{-5}$	5	5
16	CaSO <sub>4</sub>	30	0,209	13	2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	9	55
17	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	20	0,73	20	2	$8,2 \cdot 10^{-4}$	2	80
18	TlBrO <sub>3</sub>	40	$7,36 \cdot 10^{-2}$	6	2	$5,43 \cdot 10^{-5}$	1,5	54
19	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,69	4	1	$9,6 \cdot 10^{-4}$	20	28
20	PbSO <sub>4</sub>	10	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2	1	$9,9 \cdot 10^{-7}$	2	44
21	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	0,88	11	1	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3	55
22	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	$2,0 \cdot 10^{-4}$	18	1	$1,3 \cdot 10^{-7}$	1,5	3
23	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	4,5	10	1	$7 \cdot 10^{-3}$	6	48
24	PbSO <sub>4</sub>	40	$5,6 \cdot 10^{-3}$	7	2	$2,4 \cdot 10^{-6}$	5	26
Приклад	BaSO <sub>4</sub>	20	$2 \cdot 10^{-2}$	10	1	$1,29 \cdot 10^{-4}$	2	28

### Приклад розв'язання

Швидкість процесу розчинення при постійному перемішуванні

контролюється стадією дифузії і описується рівнянням Фіка:  $\frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} S$ ,

диференційна форма якого:  $\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{V\delta} (C_{нас} - C)$

До п. 1 Потрібно визначити константу швидкості реакції за рівнянням Щукарева.

Виходячи з умови задачі, концентрація речовини в розчині змінюється з часом, тому розрахунки проводимо за наступними формулами:

$$k_{розч} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \ln \frac{C_{нас} - C_1}{C_{нас} - C_2}; \quad \frac{D S}{V \delta} = k_{розч}$$

Перерахуємо концентрацію насиченого розчину у моль/дм<sup>3</sup>.

Молекулярна маса BaSO<sub>4</sub> дорівнює 233 г/моль (об'єм води 1 дм<sup>3</sup>), тому:

$$C_{нас} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{233 \cdot 1} = 8,583 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$C_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{1,29 \cdot 10^{-4}}{1} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$k_{розч} = \frac{1}{10 - 0} \ln \frac{8,583 \cdot 10^{-4} - 0}{8,583 \cdot 10^{-4} - 1,29 \cdot 10^{-4}} = 1,63 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$$

До п.2: Визначимо кількість BaSO<sub>4</sub>, що розчиниться за 28 хвилин від початку процесу за рівнянням:

$$1,63 \cdot 10^{-2} = \frac{1}{28 - 10} \ln \frac{8,583 \cdot 10^{-4} - 1,29 \cdot 10^{-4}}{8,583 \cdot 10^{-4} - C_2}, \quad C_2 = 3,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Оскільки об'єм розчину становить 1 дм<sup>3</sup>, то  $n_2 = 3,15 \cdot 10^{-4}$  моль.

Для побудування графіка залежності концентрації BaSO<sub>4</sub> у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення, обчислюємо концентрації BaSO<sub>4</sub> для декількох значень часу.

Дані заносимо до таблиці:

$\tau$ , хв	0	10	28	35	45	$\infty$
$C \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	0	1,29	3,15	3,733	4,12	8,583

Будуємо графік:

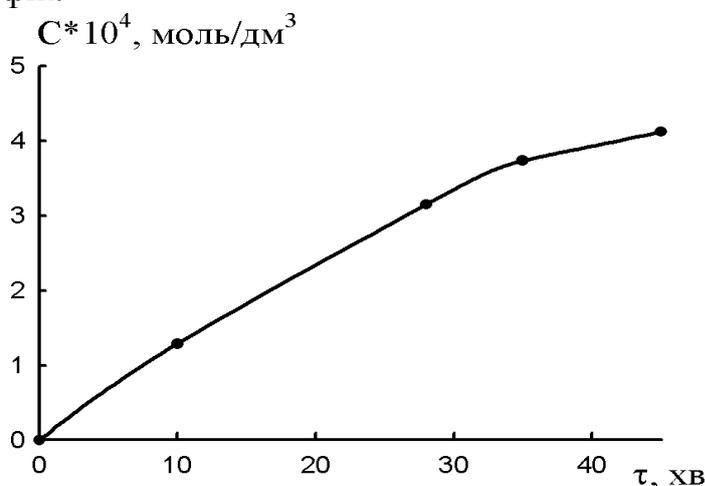


Рис. 5. Залежність концентрації BaSO<sub>4</sub> у розчині від часу, що пройшов від початку розчинення

До п.3: Величину  $\frac{D}{\delta}$  обчислимо за рівнянням:

$$\frac{D}{\delta} = \frac{k_{розч} \cdot V}{S} = \frac{1,63 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{2} = 8,15 \text{ см/хв} = 0,136 \text{ см/с}.$$

До п.4: Швидкість гетерогенного процесу розчинення в момент часу  $\tau$  визначається за рівнянням (30):  $\omega_{\tau} = k_{розч}(C_{нас} - C_{\tau})$

Тоді в момент часу  $\tau_2$ :

$$\omega_2 = 1,63 \cdot 10^{-2} (8,583 \cdot 10^{-4} - 3,15 \cdot 10^{-4}) \cdot \frac{233}{60} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/(с} \cdot \text{дм}^3) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ г/(с} \cdot \text{м}^3).$$

### 3 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 згоряння.
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  $\Delta G$  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  $\Delta G$  в ізобарно-ізотермічних або зміна енергії Гельмгольца в ізохорно-ізотермічних умовах?
11. Що таке хімічна рівновага? Якою величиною вона характеризується?  $K^{\circ}$ ,  $K_p$  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 значенням двох констант рівноваги при двох температурах?

17. Що називається фазою, компонентом, ступенем вільності? Навести висновок 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 та еквівалентна електропровідність. Їх залежність від концентрації і температури.

31. Експериментальні методи дослідження електропровідності електролітів. Кондуктометрія.

32. Визначення ступеня дисоціації і константи дисоціації слабого електроліту.

33. Електроди 1-го, 2-го роду, газові та 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  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta S$  хімічної реакції, що перебігає в гальванічному елементі? Як розрахувати константу рівноваги цієї реакції?

37. Методи вимірювання та 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 катализ?

45. Катализ. Класифікація каталітичних реакцій. Характеристики катализатора (активність, селективність, механічні властивості). Як впливає катализатор на кінетику реакції і чому?

46. Що таке катализатор, інгібітор, промотор, каталітична отрута?

47. Як змінюється енергія активації процесу при введенні в систему катализатора 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 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.: Высш. шк., 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.

6. Киселёва Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 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.: Высш. шк., 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. – 448с.
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. Беляновська, 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. Беляновська. – 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.: Высш. шк., 1979. – 119 с.
20. Ерёмин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1978. – 391 с.
21. Ерёмин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1976. – 374 с.
22. Шаталов А.Я. Маршаков И.К. Практикум по физической химии. – М.: Высш. шк., 1975. – 287 с.
23. Антропов Л.И. 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.