

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
З ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ  
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ»  
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»  
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ  
162 «БІОТЕХНОЛОГІЯ ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ»

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії  
Протокол № 10 від 06.06.2022 р.

Дніпро  
ДВНЗ УДХТУ 2022

Методичні вказівки з організації самостійної роботи студентів з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності 162 «Біотехнологія та біоінженерія» / Укл.: В.С. Проценко – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2022. – 44 с.

Укладач В.С. Проценко, д-р хім. наук

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

#### Навчальне видання

Методичні вказівки з організації самостійної роботи студентів з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності 162 «Біотехнологія та біоінженерія»

Укладач ПРОЦЕНКО Вячеслав Сергійович

Авторська редакція  
Комп'ютерна верстка Т.М. Кіжло

Підписано до друку 27.09.22. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.  
Умов. друк. арк. 2,01. Обл.-вид. арк. 2,07. Тираж 100 прим. Зам. № 67.  
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

---

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

Редакційно-видавничий відділ

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| Вступ .....  | 4  |
| 1. Програма навчальної дисципліни .....  | 4  |
| 2. Перелік розділів, які не викладаються на лекціях і виносяться на<br>самостійну проробку студентів ..... | 7  |
| 3. Приклади розв'язання типових задач з фізичної хімії .....   | 8  |
| 4. Приклади розв'язання типових задач з колоїдної хімії .....  | 20 |
| 5. Завдання для індивідуального самостійного виконання .....   | 31 |
| 6. Перелік питань для підготовки до контрольних робіт та іспиту ...  | 37 |
| 7. Список рекомендованої літератури для самостійної роботи .....   | 44 |

## ВСТУП

Методичні вказівки призначені для організації самостійної роботи з дисципліни "Фізична та колоїдна хімія" для студентів спеціальності 162 – біотехнологія та біоінженерія.

Методичні вказівки містять програму навчальної дисципліни, перелік теоретичних розділів, які відповідно до затвердженої робочої програми не викладаються на лекціях і виносяться на самостійну проробку студентів, приклади розв'язання типових задач з фізичної та колоїдної хімії, що супроводжуються коментарями та поясненнями, умови завдань для індивідуального самостійного виконання, перелік питань для підготовки до контрольних робіт та іспиту, а також список рекомендованої літератури.

### 1. ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

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

**Тема 1.1. Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки** (Предмет і зміст курсу фізичної і колоїдної хімії. Їх значення для фахової підготовки майбутніх інженерів-технологів. Термодинамічні системи і термодинамічні параметри. Внутрішня енергія, ентальпія, теплота і робота. Функції стану і процесу. Рівняння для обчислення роботи, зміни ентальпії і внутрішньої енергії у різних процесах. Перший закон термодинаміки – формулювання, математичний вираз. Термохімія. Тепловий ефект. Закон Гесса. Стандартний стан речовини. Стандартні ентальпії утворення і згоряння сполук. Залежність теплового ефекту процесу від температури. Рівняння Кірхгоффа).

**Тема 1.2. Другий і третій закони термодинаміки** (Термодинамічні процеси (рівноважні та нерівноважні, самодовільні та несамодовільні). Другий закон термодинаміки. Ентропія. Ентропія як критерій спрямованості довільних процесів в ізольованих системах. Обчислення змінення ентропії в різних процесах. Постулат Планка – третій закон термодинаміки).

**Тема 1.3. Критерії спрямованості процесів і умови рівноваги у закритих і відкритих системах** (Об'єднаний вираз першого і другого законів термодинаміки. Енергія Гіббса й енергія Гельмгольца як критерії спрямованості і границі перебігання процесів у закритих системах. Характеристичні функції. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Хімічний потенціал).

**Тема 1.4. Хімічна рівновага** (Хімічна рівновага. Закон діючих мас. Стандартна й емпіричні константи рівноваги. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Обчислення складу рівноважної суміші, виходу продукту, ступеню перетворення, ступеню дисоціації. Вплив температури на хімічну рівновагу. Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції. Вплив температури, тиску і домішки інертних газів на зсув рівноваги).

**Тема 1.5. Фазова рівновага** (Фазова рівновага. Умови термодинамічної рівноваги у багатофазних багатокомпонентних системах. Правило фаз Гіббса. Фазова рівновага в однокомпонентних системах. Діаграми стану. Рівняння

Клапейрона-Клаузіуса. Фазові діаграми двокомпонентних систем. Поняття про фізико-хімічний аналіз).

**Тема 1.6. Розчини неелектролітів. Ідеальні розчини** (Способи вираження складу розчинів. Термодинамічна класифікація розчинів (ідеальні, гранично розведені, реальні). Тиск пари над ідеальним розчином. Закон Рауля, наслідки. Відхилення від закону Рауля як результат міжмолекулярної взаємодії в розчинах. Колігативні властивості розчинів).

**Тема 1.7. Розчини неелектролітів. Реальні розчини** (Розчинність газів та твердих тіл у рідинах. Діаграми тиск-склад і температура-склад летких рідин. Закони Коновалова. Азеотропні суміші. Перегонка. Ректифікація. Перегонка з водяною парою. Рівновага рідина-рідина. Взаємна розчинність рідин. Закон розподілу. Екстракція).

**Тема 1.8. Електрохімія** (Слабкі та сильні електроліти. Теорія електролітичної дисоціації. Теорія сильних електролітів. Механізм виникнення електродного потенціалу. Електрорушійні сили й електродні потенціали. Рівняння Нернста. Класифікація електродів. Електродний потенціал. Електроди 1-го, 2-го, газові, окисно-відновні, мембранні та іон-селективні. Електроди для вимірювання рН розчинів. Електроди порівняння).

## ***Змістовий модуль 2 – Хімічна кінетика***

**Тема 2.1. Формальна кінетика** (Основні поняття хімічної кінетики. Швидкість хімічної реакції. Експериментальні методи визначення швидкості хімічних реакцій. Кінетичні криві. Закон діючих мас – основний постулат хімічної кінетики. Константа швидкості. Фактори, що впливають на швидкість реакцій. Молекулярність, порядок реакції. Елементарний акт. Кінетична класифікація хімічних реакцій. Необоротні гомогенні хімічні реакції першого, другого та n-го порядків. Виведення та аналіз кінетичних рівнянь. Час напівперетворення. Методи визначення порядку реакцій: інтегральні та диференціальні).

**Тема 2.2. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. Складні хімічні реакції** (Температурний коефіцієнт швидкості хімічних реакцій. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Експериментальне визначення енергії активації. Двосторонні, паралельні та послідовні реакції першого порядку, кінетичні рівняння та кінетичні криві. Особливості кінетики та механізму ланцюгових реакцій. Кінетика процесів з розгалуженим та нерозгалуженим ланцюгом. Фотохімічні реакції: закони фотохімії, особливості кінетики).

**Тема 2.3. Кінетика гетерогенних процесів** (Стадії гетерогенних реакцій. Закономірності дифузійного масоперенесення речовини і його роль в кінетиці гетерогенних хімічних реакцій. Закони Фіка. Дифузійний і кінетичний контроль швидкості реакції. Залежність швидкості гетерогенних хімічних реакцій від температури).

**Тема 2.4. Каталіз** (Особливості кінетики каталітичних реакцій. Класифікація каталітичних процесів. Гомогенний каталіз. Сутність каталітичної дії, механізми каталізу. Кислотно-основний каталіз. Металокомплексний

каталіз. Ферментативний каталіз. Автокаталіз. Стадії та особливості гетерогенно-каталітичних реакцій. Промотори, інгібітори, каталітична отрута).

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

**Тема 3.1. Колоїдна хімія як наука про поверхневі явища і фізико-хімічні властивості дисперсних систем. Термодинаміка поверхневого шару** (Дві ознаки об'єктів колоїдної хімії – гетерогенність і дисперсність, їхня єдність. Класифікація дисперсних систем (ДС). Загальна характеристика поверхневого шару та його енергія. Поверхневий натяг як мірило вільної енергії на поверхні поділу фаз. Рівняння Гіббса-Гельмгольца для повної поверхневої енергії).

**Тема 3.2. Поверхневі явища у конденсованих системах** (Вплив природи речовини, температури, кривизни поверхні на поверхневий натяг. Рівняння Лапласа, Кельвіна-Томсона. Адгезія, когезія. Змочування і розтікання. Капілярні явища).

**Тема 3.3. Поверхнева енергія і адсорбція** (Види адсорбції, її кількісні характеристики. Залежність величини адсорбції від параметрів системи. Ізотерми адсорбції. Вплив адсорбції на поверхневу енергію. Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса. Поверхнево-активні та інактивні речовини. Будова молекул ПАР. Поверхнева активність. Правило Дюкло-Траубе).

**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 по експериментальним даним. Адсорбційні рівняння Ленгмюра, Генрі, Фрейндліха, БЕТ, визначення адсорбційних констант ПАР. Вплив природи адсорбента, розмірів пор і властивостей компонентів розчину на молекулярну адсорбцію).

**Тема 3.5. Виникнення подвійного електричного шару. Іонна та іонообмінна адсорбція** (Утворення подвійного електричного шару. Сучасні уявлення про будову ПЕШ. Вплив природи адсорбента й іонів на адсорбцію іонів. Іонообмінна адсорбція. Рівняння Нікольського. Іоніти, застосування у промисловості, очищенні питної води та стічних вод, водопідготовці).

### ***Змістовий модуль 4 – Отримання, стійкість, руйнування та властивості дисперсних систем***

**Тема 4.1. Методи отримання ліофобних дисперсних систем** (Диспергування і конденсація – два шляхи отримання ДС. Ефект Ребіндера. Закономірності конденсаційного методу утворення ДС. Фізична і хімічна конденсація. Будова міцел ліофобних золів).

**Тема 4.2. Стійкість і руйнування ліофобних дисперсних систем** (Умови термодинамічної стійкості дисперсних систем. Агрегативна і седиментаційна стійкість. Фактори агрегативної стійкості ДС. Коагуляція, фактори, що її викликають. Вплив електролітів на стійкість золів, поріг коагуляції, правило Шульце-Гарді. Кінетика коагуляції за Смолюховським).

Тема 4.3. **Оптичні властивості і методи дослідження дисперсних систем** (Особливості оптичних властивостей ДС. Розсіювання світла. Рівняння Релея. Визначення розмірів і концентрації частинок дисперсної фази за допомогою ультрамікроскопії, нефелометрії, турбідиметрії. Світлова і електронна мікроскопія. Роздільна здатність мікроскопів).

Тема 4.4. **Молекулярно-кінетичні і електричні властивості дисперсних систем** (Броунівський рух. Рівняння Ейнштейна-Смолуховського для середнього зсуву частинок. Дифузія. Визначення розмірів частинок дисперсної фази. Особливості осмотичного тиску колоїдних систем. Закономірності седиментації у гравітаційному полі. Основи седиментаційного аналізу. Дифузійно-седиментаційна рівновага. Електрокінетичні явища в дисперсних системах (електрофорез, електроосмос, потенціали течії та седиментації), їхнє практичне застосування).

Тема 4.5. **Ліофільні дисперсні системи** (Умови довільного диспергування. Властивості розчинів колоїдних поверхнево-активних речовин. Міцелоутворення. Вплив різних чинників на критичну концентрацію міцелоутворення, методи визначення ККМ. Класифікація колоїдних ПАР. Застосування ПАР. Гідрофільно-ліпофільний баланс. Розчини ВМС як колоїдні системи. Процес набрякання і розчинення ВМС).

Тема 4.6. **Отримання і властивості окремих видів колоїдних систем** (Емульсії, піни, аерозолі. Класифікація за дисперсність та концентрацією. Методи отримання і стабілізації цих систем. Особливості руйнування емульсій, пін і аерозолів. Запобігання забрудненню навколишнього середовища).

## **2. ПЕРЕЛІК РОЗДІЛІВ, ЯКІ НЕ ВИКЛАДАЮТЬСЯ НА ЛЕКЦІЯХ І ВИНОСЯТЬСЯ НА САМОСТІЙНУ ПРОРОБКУ СТУДЕНТІВ**

1. Рівняння для обчислення роботи, зміни ентальпії і внутрішньої енергії у різних процесах.

2. Фазові діаграми двокомпонентних систем. Поняття про фізико-хімічний аналіз.

3. Теорія сильних електролітів. Механізм виникнення електродного потенціалу. Електроди мембранні та іон-селективні. Електроди для вимірювання рН розчинів. Електроди порівняння.

4. Каталітична активність та селективність. Гомогенний каталіз. Кислотно-основний каталіз: специфічний і загальний. Металокомплексний каталіз. Ферментативний каталіз. Автокаталіз. Стадії та особливості гетерогенно-каталітичних реакцій. Промотори, інгібітори, каталітична отрута.

5. Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР. Вплив природи адсорбента, розмірів пор і властивостей компонентів розчину на молекулярну адсорбцію.

6. Утворення подвійного електричного шару. Сучасні уявлення про будову ПЕШ. Іоніти, застосування у промисловості, очищенні питної води та стічних вод, водопідготовці.

7. Визначення розмірів і концентрації частинок дисперсної фази за допомогою ультрамікроскопії, нефелометрії, турбідиметрії. Світлова і електронна мікроскопія. Роздільна здатність мікроскопів.

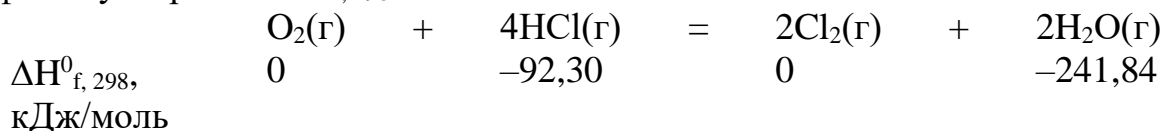
8. Емульсії, піни, аерозолі. Класифікація за дисперсність та концентрацією. Методи отримання і стабілізації цих систем. Особливості руйнування емульсій, пін і аерозолів. Запобігання забрудненню навколишнього середовища.

### 3. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

**Задача 1.** Розрахувати стандартний ізобарний та ізохорний теплові ефекти хімічної реакції а)  $O_2(z) + 4HCl(z) = 2Cl_2(z) + 2H_2O(z)$ ; б)  $ZnO(кр) + H_2(z) = Zn(кр) + H_2O(p)$  за температури 298 К.

*Розв'язок*

а) Для кожного реагенту виписуємо з довідника стандартні теплові ефекти утворення  $\Delta H_{f, 298}^0$ :



Стандартний ізобарний тепловий ефект хімічної реакції (стандартна зміна ентальпії) дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів як множників:

$$\Delta H_{298}^0 = (2 \cdot 0 + 2 \cdot (-241,84)) - (1 \cdot 0 + 4 \cdot (-92,30)) = -114,48 \text{ кДж/моль.}$$

Величина теплового ефекту від'ємна (знак "мінус") – теплота виділяється, тобто реакція екзотермічна.

Ізохорний тепловий ефект реакції (зміну внутрішньої енергії) розраховують за рівнянням:

$$\Delta U_T = \Delta H_T^0 - \Delta nRT.$$

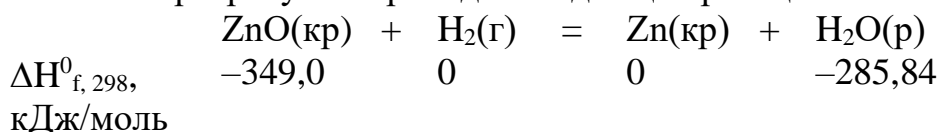
$$\text{Якщо } T = 298 \text{ К, то } \Delta U_{298} = \Delta H_{298}^0 - \Delta nR \cdot 298.$$

$\Delta n$  – це зміна кількості газоподібних реагентів у ході реакції; розраховується як різниця між сумою стехіометричних коефіцієнтів газоподібних продуктів реакції і сумою стехіометричних коефіцієнтів газоподібних вихідних речовин:

$$\Delta n = (2 + 2) - (1 + 4) = -1.$$

$$\text{Тоді } \Delta U_{298} = \Delta H_{298}^0 - \Delta nR \cdot 298 = -114,48 \cdot 10^3 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 298 = -112002,43 \text{ Дж/моль.}$$

б) аналогічні розрахунки проводимо і для цієї реакції:



$$\Delta H_{298}^0 = (1 \cdot 0 + 1 \cdot (-285,84)) - (1 \cdot (-349,0) + 1 \cdot 0) = +63,16 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta H_{298}^0 > 0$ , значить теплота поглинається, реакція ендотермічна.



$\Delta n = 0 - 1 = -1$  (зверніть увагу: серед продуктів газоподібних речовин немає (сума коефіцієнтів 0), серед вихідних речовин газом є лише водень  $H_2$  (сума коефіцієнтів 1))

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298}^0 - \Delta n R \cdot 298 = 63,16 \cdot 10^3 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 298 = 65637,57 \text{ Дж/моль.}$$

**Задача 2.** Розрахувати стандартний ізобарний тепловий ефект реакції  $C_2H_2 (z) + 2H_2 (z) = C_2H_6 (z)$  за температури  $T = 1000 \text{ К}$ .

*Розв'язок*

Для кожного реагенту виписуємо з довідника стандартні теплові ефекти утворення  $\Delta H_{f, 298}^0$ , а також значення коефіцієнтів  $a, b, c, c', d$  у рівняннях для температурної залежності теплоємності:

|                                     | $C_2H_2 (г)$ | $+ 2H_2 (г)$ | $= C_2H_6 (г)$ |
|-------------------------------------|--------------|--------------|----------------|
| $\Delta H_{f, 298}^0$ ,<br>кДж/моль | 226,75       | 0            | -84,67         |
| a                                   | 23,46        | 27,28        | 4,494          |
| $b \cdot 10^3$                      | 85,77        | 3,26         | 182,26         |
| $c' \cdot 10^{-5}$                  | —            | 0,502        | —              |
| $c \cdot 10^6$                      | -58,34       | —            | -74,86         |
| $d \cdot 10^9$                      | 15,87        | —            | 10,8           |
| Температур-<br>ний інтервал         | 298–1500     | 298–3000     | 298–1500       |

Розраховуємо зміну ентальпії та відповідних коефіцієнтів у ході реакції:

$$\Delta H_{298}^0 = -84,67 - (226,75 + 2 \cdot 0) = -311,42 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta a = 4,494 - (23,46 + 2 \cdot 27,28) = -73,526;$$

$$\Delta b = (182,26 - (85,77 + 2 \cdot 3,326)) \cdot 10^{-3} = 90,31 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = (0 - 2 \cdot 0,502) \cdot 10^5 = -1,004 \cdot 10^5;$$

$$\Delta c = (-74,86 - (-58,34)) \cdot 10^{-6} = -16,52 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta d = (10,8 - 15,87) \cdot 10^{-9} = -5,07 \cdot 10^{-9}.$$

Згідно з рівнянням Кірхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = & \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298^3) + \\ & + \frac{1}{4} \Delta d(T^4 - 298^4) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned}$$

Задана в умові температура  $T = 1000 \text{ К}$  входить до температурних інтервалів всіх реагентів, для яких у довіднику наведені коефіцієнти  $a, b, c, c', d$ . Тому їх зміни можна використати для розрахунку  $\Delta H_{1000}^0$ :

$$\Delta H_{1000}^0 = -311,42 \cdot 10^3 + (-73,526) \cdot (1000 - 298) + \frac{1}{2} (90,31 \cdot 10^{-3}) \cdot (1000^2 - 298^2) +$$

$$\frac{1}{3} (-16,52 \cdot 10^{-6}) \cdot (1000^3 - 298^3) + \frac{1}{4} (-5,07 \cdot 10^{-9}) \cdot (1000^4 - 298^4) -$$

$$-(-1,004 \cdot 10^5) \cdot \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = -328745.$$

Отже,  $\Delta H_{1000}^0 = -328745 \text{ Дж/моль}$ .

**Задача 3.** Розрахувати стандартні зміни ентропії та енергії Гіббса у ході реакції  $2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$  за температури 298 К. Зробити висновок про можливість самодовільного проходження цієї реакції за стандартних умов.

*Розв'язок*

З довідника виписуємо для всіх реагентів значення стандартних теплот утворення ( $\Delta H_{f,298}^0$ ) та ентропій ( $S_{298}^0$ ):

|                        |          |   |          |   |            |
|------------------------|----------|---|----------|---|------------|
|                        | $2CO(g)$ | + | $O_2(g)$ | = | $2CO_2(g)$ |
| $\Delta H_{f,298}^0$ , | -110,5   |   | 0        |   | -393,51    |
| кДж/моль               |          |   |          |   |            |
| $S_{298}^0$ ,          | 197,4    |   | 205,03   |   | 213,6      |
| Дж/моль·К              |          |   |          |   |            |

Стандартні зміни ентальпії та ентропії у ході реакції визначаємо як різницю між сумами відповідних значень  $\Delta H_{f,298}^0$  та  $S_{298}^0$  продуктів та вихідних реагентів:

$$\Delta H_{298}^0 = (2 \cdot (-393,51)) - (2 \cdot (-110,5) + 0) = -566,02 \text{ (кДж/моль)},$$

$$\Delta S_{298}^0 = (2 \cdot 213,6) - (2 \cdot 197,4 + 205,03) = -172,63 \text{ (Дж/моль·К)}.$$

Стандартну зміну енергії Гіббса розраховуємо за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0.$$

Для температури  $T = 298$  маємо  $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 = -566,02 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-172,63) = -514576,26 \text{ (Дж/моль)}$ .

Оскільки  $\Delta G_{298}^0 < 0$ , то самодовільне проходження вказаної реакції за стандартних умов термодинамічно можливе.

**Задача 4.** Для хімічної реакції  $Fe_2O_3(кр) + 3CO(g) = 2Fe(\alpha) + 3CO_2(g)$  визначити стандартну зміну енергії Гіббса  $\Delta G^0$  за температури  $T = 600$  К, користуючись рівнянням Гьомкіна-Шварцмана.

*Розв'язок*

Стандартну зміну енергії Гіббса  $\Delta G^0$  для довільного значення температури  $T$  можна розрахувати за рівнянням Гьомкіна-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta dM_3 + \Delta c'M_{-2}),$$

де  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  – відповідні стандартні зміни ентальпії та ентропії за температури 298 К;  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$ ,  $\Delta c'$  – зміни коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $c'$  у рівняннях для температурної залежності теплоємності реагентів;  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_{-2}$  – відповідні значення табличних коефіцієнтів, що залежать тільки від температури але не залежать від природи реакції.

Для кожного реагенту виписуємо з довідника стандартні теплові ефекти утворення  $\Delta H_{f,298}^0$ , стандартні ентропії  $S_{298}^0$ , а також значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$ ,  $d$  у рівняннях для температурної залежності теплоємності:

|                        |               |   |          |   |               |   |            |
|------------------------|---------------|---|----------|---|---------------|---|------------|
|                        | $Fe_2O_3(кр)$ | + | $3CO(g)$ | = | $2Fe(\alpha)$ | + | $3CO_2(g)$ |
| $\Delta H_{f,298}^0$ , | -821,32       |   | -110,5   |   | 0             |   | -393,51    |
| кДж/моль               |               |   |          |   |               |   |            |

|                                |          |          |         |          |
|--------------------------------|----------|----------|---------|----------|
| $S^0_{298}$ ,<br>Дж/моль·К     | 89,96    | 197,4    | 27,15   | 213,6    |
| a                              | 97,74    | 28,41    | 19,25   | 44,14    |
| $b \cdot 10^3$                 | 72,13    | 4,10     | 21,0    | 9,04     |
| $c' \cdot 10^{-5}$             | -12,89   | -0,46    | -       | -8,53    |
| $c \cdot 10^6$                 | -        | -        | -       | -        |
| $d \cdot 10^9$                 | -        | -        | -       | -        |
| Темпера-<br>турний<br>інтервал | 298–1000 | 298–2500 | 298–700 | 298–2500 |

Розраховуємо змінювання ентальпії, ентропії та відповідних коефіцієнтів у ході реакції:

$$\Delta H^0_{298} = (2 \cdot 0 + 3 \cdot (-393,51) - (1 \cdot (-821,32) + 3 \cdot (-110,5))) = -27,71 \text{ (кДж/моль)};$$

$$\Delta S^0_{298} = (2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 213,6) - (89,96 + 3 \cdot 197,4) = 15,94 \text{ (Дж/моль·К)};$$

$$\Delta a = (2 \cdot 19,25 + 3 \cdot 44,14) - (97,74 + 3 \cdot 28,41) = -12,05;$$

$$\Delta b = ((2 \cdot 21,0 + 3 \cdot 9,04) - (72,13 + 3 \cdot 4,10)) \cdot 10^{-3} = -15,31 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = ((2 \cdot 0 + 3 \cdot (-8,53)) - (1 \cdot (-12,89) + 3 \cdot (-0,46))) \cdot 10^5 = -11,32 \cdot 10^5;$$

$$\Delta c = 0; \quad \Delta d = 0.$$

Для температури  $T = 600 \text{ К}$  згідно з табличними даними  $M_0 = 0,1962$ ,  $M_1 = 0,0759 \cdot 10^3$ ;  $M_2 = 0,0303 \cdot 10^6$ ;  $M_3 = 0,01246 \cdot 10^9$ ;  $M_{-2} = 0,1423 \cdot 10^{-5}$ .

Задана температура  $T = 600 \text{ К}$  входить до температурних інтервалів всіх реагентів, для яких у довіднику наведені коефіцієнти  $a$ ,  $b$ ,  $c'$ . Тому їх зміни можна використати для розрахунку  $\Delta G^0_{600}$ . Таким чином, отримуємо:

$$\Delta G^0_{600} = -27,71 \cdot 10^3 - 600 \cdot 15,94 - 600 \cdot (-12,05 \cdot 0,1962 + (-15,31 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,0759 \cdot 10^3 + 0 \cdot 0,0303 \cdot 10^6 + 0 \cdot 0,01246 \cdot 10^9 + (-11,32 \cdot 10^5) \cdot 0,1423 \cdot 10^{-5}) = -34192 \text{ (Дж/моль)}.$$

**Задача 5.** Для хімічної реакції  $\text{Ti}(\alpha) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{TiCl}_4(\text{г})$  записати вирази для констант рівноваги  $K^0$ ,  $K_P$  і  $K_C$ , вказати розмірності цих величин та розрахувати їх значення за температури  $T = 1000 \text{ К}$ , якщо для цієї температури величина стандартної зміни енергії Гіббса у ході реакції дорівнює  $\Delta G^0_{1000} = -636,664 \text{ кДж/моль}$ .

#### Розв'язок

Спочатку визначимо зміну кількості газоподібних речовин у ході реакції:  
 $\Delta \nu = 1 - 2 = -1$ .

Вираз для стандартної константи рівноваги даної реакції має вигляд:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_{\text{TiCl}_4}}{\tilde{P}_{\text{Cl}_2}^2},$$

де  $\tilde{P}_{\text{TiCl}_4}$  та  $\tilde{P}_{\text{Cl}_2}$  – відносні рівноважні парціальні тиски тетрахлориду титану та хлору відповідно. *Стандартна константа рівноваги завжди безрозмірна.*

Вирази для емпіричних констант рівноваги  $K_P$  і  $K_C$  мають вигляд:

$$K_P = \frac{\bar{P}_{\text{TiCl}_4}}{\bar{P}_{\text{Cl}_2}^2}, \quad K_C = \frac{\bar{C}_{\text{TiCl}_4}}{\bar{C}_{\text{Cl}_2}^2},$$

де  $\bar{P}_{\text{TiCl}_4}$ ,  $\bar{P}_{\text{Cl}_2}$  та  $\bar{C}_{\text{TiCl}_4}$ ,  $\bar{C}_{\text{Cl}_2}$  – відповідно рівноважні парціальні тиски та рівноважні концентрації тетрахлориду титану та хлору.

Константи рівноваги  $K_P$  і  $K_C$  мають розмірність  $\text{Па}^{\Delta v}$  та  $(\text{моль}/\text{м}^3)^{\Delta v}$  відповідно. Отже для даної реакції розмірності  $K_P$  і  $K_C$  складають  $\text{Па}^{-1}$  та  $(\text{моль}/\text{м}^3)^{-1}$ , відповідно.

Визначаємо стандартну константу рівноваги за рівнянням:

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right).$$

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-636,664 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 1000}\right) = 1,808 \cdot 10^{33}.$$

Емпіричні константи рівноваги  $K_P$  і  $K_C$  розраховуємо за рівняннями:

$$K_P = K^0 (P^0)^{\Delta v}, \quad K_C = K_P (RT)^{-\Delta v}.$$

Отже:

$$K_P = 1,808 \cdot 10^{33} (1,0133 \cdot 10^5)^{-1} = 1,784 \cdot 10^{28} (\text{Па}^{-1}).$$

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta n} = 1,784 \cdot 10^{28} (8,314 \cdot 1000)^1 = 1,483 \cdot 10^{32} (\text{моль}/\text{м}^3)^{-1}.$$

**Задача 6.** За температури 823 К за реакцією  $2A(\text{г})+B(\text{г})=D(\text{г})$  з 1 моль речовини А і 2 моль речовини В у момент досягнення рівноваги утворюється 0,2 моль речовини D. Визначити  $K_P$  і  $K_C$  для цієї реакції, якщо об'єм системи підтримують сталим  $V = 0,05 \text{ м}^3$ .

*Розв'язок*

Відповідно до стехіометрії даної реакції, якщо утворюється 0,2 моль D, то на це витрачається стільки ж, тобто 0,2 моль речовини В, а речовини А удвічі більше –  $2 \cdot 0,2 = 0,4$  моль. Значить, рівноважна суміш містить наступну кількість речовин:

$$n_A = 1 - 0,4 = 0,6 \text{ моль}; \quad n_B = 2 - 0,2 = 1,8 \text{ моль}; \quad n_D = 0,2 \text{ моль}.$$

Ці розрахунки зручно зображувати у такій таблиці:

|  | 2A(г)               | + | B(г)            | = | D(г)            |
|--|---------------------|---|-----------------|---|-----------------|
| Початкова кількість речовини, моль               | 1                   |   | 2               |   | 0               |
| Прорегувало речовини, моль                       | $2 \cdot 0,2 = 0,4$ |   | 0,2             |   | 0,2             |
| Отримано речовини при досягненні рівноваги, моль | $1 - 0,4 = 0,6$     |   | $2 - 0,2 = 1,8$ |   | $0 + 0,2 = 0,2$ |

Тоді рівноважні концентрації реагентів дорівнюють:  $\bar{C}_A = \frac{n_A}{V}$ ,  $\bar{C}_B = \frac{n_B}{V}$ ,

$$\bar{C}_D = \frac{n_D}{V}.$$

Вираховуємо значення константи рівноваги:

$$K_C = \frac{\bar{C}_D}{\bar{C}_A^2 \cdot \bar{C}_B} = \frac{n_D \cdot V^2 \cdot V}{V \cdot n_A^2 \cdot n_B} = \frac{n_D \cdot V^2}{n_A^2 \cdot n_B} = \frac{0,2 \cdot 0,05^2}{0,6^2 \cdot 1,8} = 7,72 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/м}^3\text{)}^{-2}.$$

Оскільки  $K_C = K_P(RT)^{-\Delta\nu}$ , де зміна кількості газоподібних речовин для даної реакції  $\Delta n = 1 - (2 + 1) = -2$ , то маємо:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta\nu} = 7,72 \cdot 10^{-4} \cdot (8,314 \cdot 823)^{-2} = 1,65 \cdot 10^{-11} \text{ (Па}^{-2}\text{)}.$$

**Задача 7.** Для хімічної реакції  $2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$ ,  $\Delta H < 0$ , використовуючи принцип Ле Шательє-Брауна, поясніть, як впливає на зміщення рівноваги та на рівноважну концентрацію продуктів реакції і значення константи рівноваги  $K_P$ :

1) підвищення температури, 2) підвищення загального тиску, 3) додавання домішок інертного газу до системи при підтриманні сталого значення загального тиску.

#### *Розв'язок*

1) Дана реакція екзотермічна ( $\Delta H < 0$ ), тобто теплота виділяється, значить зворотна реакція буде ендотермічною ( $\Delta H > 0$ ), тобто в ній теплота поглинається. Згідно з принципом Ле Шательє-Брауна при зростанні температури завжди підсилюється протікання ендотермічного процесу (що супроводжується поглинанням теплоти). Таким чином, у даному випадку зростання температури призводить до підсилення зворотної реакції і зміщення рівноваги ліворуч (у бік вихідних речовин). При цьому рівноважна концентрація продукту зменшується, константа рівноваги  $K_P$  зменшується.

2) Для даної реакції зміна кількості газоподібних речовин становить  $\Delta\nu = 2 - (2 + 1) = -1 < 0$ , тобто реакція супроводжується зменшенням кількості (і об'єму) газів. Згідно з принципом Ле Шательє-Брауна при зростанні тиску завжди підсилюється протікання процесу, що супроводжується зменшенням об'єму газоподібних речовин. Таким чином у даному випадку зростання тиску призводить до підсилення прямого процесу і зміщення рівноваги праворуч (у бік продуктів реакції). При цьому рівноважна концентрація продукту збільшується, *але* значення константи рівноваги  $K_P$  *не змінюється*.

3) Додавання домішки інертного газу при підтриманні сталого значення загального тиску призводить до зниження парціальних тисків усіх газів-реагентів, тобто до розбавлення суміші, що еквівалентне зменшенню загального тиску. Згідно з принципом Ле Шательє-Брауна це буде мати наслідком зсув рівноваги вліво (у бік вихідних речовин). При цьому рівноважна концентрація продукту зменшується, *але* значення константи рівноваги  $K_P$  *не змінюється*.

**Задача 8.** За зовнішнього тиску  $P_1 = 369$  мм рт. ст. хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ) кипить за  $T_1 = 40^\circ\text{C}$ , а за тиску  $P_2 = 755$  мм рт. ст. кипить за  $T_2 = 60^\circ\text{C}$ . Розрахувати молярну та питому теплоту випаровування хлороформу, а також зміну ентропії при випаровуванні за температури  $60^\circ\text{C}$ .

*Розв'язок*

Молярну теплоту випаровування знаходимо за рівнянням:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{8,314 \cdot 313 \cdot 333}{333 - 313} \ln \frac{755}{369} = 31019 \text{ (Дж/моль)}.$$

(Температури були переведені у шкалу Кельвіна!).

Питому теплоту випаровування знаходимо за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{ПИТОМ}} = \Delta H / M_r = 31019 / 119,5 = 259,57 \text{ (Дж/г)} = 259,57 \cdot 10^3 \text{ (Дж/кг)},$$

де  $M_r = 119,5$  г/моль – молярна маса хлороформу.

Зміну ентропії у процесі випаровування розраховуємо за формулою:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{31019}{333} = 93,15 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

**Задача 9.** Визначити ебуліоскопічну постійну води та температуру кипіння водного розчину, що містить 0,01 моль нелеткої речовини у 200 г води за стандартного тиску (1 атм). Теплота випаровування води  $\Delta H_B = 40,685$  кДж/моль.

*Розв'язок*

Ебуліоскопічну постійну знаходимо за рівнянням:

$$K_E = \frac{RT_{K,1}^2 M_r}{1000 \Delta H_B} = \frac{8,314 \cdot 373,16^2 \cdot 18}{1000 \cdot 40,685 \cdot 10^3} = 0,512 \text{ (К} \cdot \text{кг/моль)},$$

де  $T_{K,1} = 373,16$  К – температура кипіння розчинника – води ( $P = 1$  атм),  $M_r$  – молярна маса води (г/моль).

Вираховуємо молярну концентрацію розчину:

$$m = n_2/g_1 = 0,01/0,2 = 0,05 \text{ (моль/кг)},$$

де  $n_2$  – кількість розчиненої речовини (моль),  $g_1$  – маса розчинника (кг).

Підвищення температури кипіння дорівнює:

$$\Delta T_K = K_E \cdot m = 0,512 \cdot 0,05 = 0,0256 \text{ (К)}.$$

Тоді температура кипіння розчину:

$$T_{K,\text{розчину}} = T_{K,1} + \Delta T_K = 373,16 + 0,0256 = 373,186 \text{ (К)}.$$

**Задача 10.** Тиск насиченої пари діетилового ефіру ( $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  за температури 293 К дорівнює  $5,89 \cdot 10^4$  Па. Визначити тиск пари ефіру над 3 мас.% розчином аніліну  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  в ефірі.

*Розв'язок*

Вважаємо даний розчин ідеальним і використовуємо для нього рівняння Рауля:

$$P_{\text{еф}} = P_{\text{еф}}^0 (1 - x_{\text{ан}}),$$

де  $P_{\text{еф}}$  – тиск пари ефіру над розчином,  $P_{\text{еф}}^0$  – тиск насиченої пари ефіру,  $x_{\text{ан}}$  – мольна частка розчиненої речовини (аніліну).

Через те, що концентрація розчину становить 3 мас.%, то у 100 г розчину міститься 3 г аніліну і  $100 - 3 = 97$  г ефіру. Розрахуємо кількість речовини

аніліну і ефіру:  $n_{\text{ан}} = 3/45 = 0,067$  (моль),  $n_{\text{еф}} = 97/74 = 1,31$  (моль), де 45 і 74 – молярні маси аніліну та ефіру, відповідно.

Мольна частка аніліну у розчині:

$$x_{\text{ан}} = n_{\text{ан}} / (n_{\text{ан}} + n_{\text{еф}}) = 0,067 / (0,067 + 1,31) = 0,049.$$

$$\text{Тоді } P_{\text{еф}} = 5,89 \cdot 10^4 \cdot (1 - 0,049) = 5,60 \cdot 10^4 \text{ (Па)}.$$

**Задача 11.** У воді розчинили 1 г полімеру, одержавши 1 дм<sup>3</sup> розчину. За температури 25 °С осмотичний тиск цього розчину становить 300 Па. Визначити середню молярну масу полімеру.

*Розв'язок*

З формули для осмотичного тиску  $\pi = CRT$  випливає, що  $C = \pi / (RT)$ .

Отже, молярна концентрація розчину  $C = 300 / (8,314 \cdot 298) = 0,121$  (моль/м<sup>3</sup>).

Виходить, що 1 м<sup>3</sup> розчину містить 0,121 моль даного полімеру, значить 1 дм<sup>3</sup> – у 1000 разів меншу кількість, тобто  $n = 0,121 \cdot 10^{-3}$  моль. А за умовою задачі це  $g = 1$  г полімеру. Таким чином, молярна маса полімеру  $M_r = g/n = 1 / 0,121 \cdot 10^{-3} = 8264$  г/моль.

**Задача 12.** Константа дисоціації слабкої одноосновної кислоти дорівнює  $K = 2,5 \cdot 10^{-5}$  (298 К). Чому дорівнює ступінь дисоціації електроліту та рН водного розчину цієї кислоти, якщо концентрація становить  $C = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.

*Розв'язок*

Згідно з законом розведення Оствальда:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Отримуємо і розв'язуємо рівняння:

$$2,5 \cdot 10^{-5} = 0,05\alpha^2 / (1 - \alpha),$$

$$2,5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-5}\alpha = 0,05\alpha^2,$$

$$0,05\alpha^2 + 2,5 \cdot 10^{-5}\alpha - 2,5 \cdot 10^{-5} = 0,$$

$$D = b^2 - 4ac = (2,5 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 0,05 \cdot (-2,5 \cdot 10^{-5}) = 5 \cdot 10^{-6},$$

$$\alpha = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{-2,5 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{5 \cdot 10^{-6}}}{2 \cdot 0,05},$$

$$\alpha_1 = 0,022, \alpha_2 = -0,023.$$

Від'ємне значення  $\alpha$  не має фізичного смислу, тому  $\alpha = 0,022$  (або 2,2%).

При дисоціації слабкої одноосновної кислоти концентрація іонів  $H^+$  дорівнює  $[H^+] = C\alpha$ . Як відомо, водневий показник рН для не дуже концентрованих розчинів можна розрахувати за рівнянням  $pH = -\lg [H^+]$ . Отже  $pH = -\lg [H^+] = -\lg (C\alpha) = -\lg (0,05 \cdot 0,022) = 2,96$ .

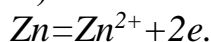
**Задача 13. (Варіант 1).** Для гальванічного елемента



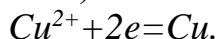
розрахувати значення електрорушійної сили (ЕРС) при  $T = 298$  К, якщо активності іонів у розчині дорівнюють  $a_1 = 0,01$ ,  $a_2 = 0,2$ , а також відомі стандартні електродні потенціали  $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$  В і  $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337$  В.

*Розв'язок*

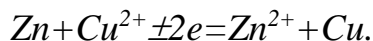
Анодна напівреакція (окислення):



Катодна напівреакція (відновлення):



Рівняння сумарної реакції:



Потенціал електродів знаходимо за рівнянням Нернста:

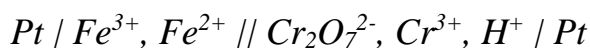
$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 0,01 = -0,822 \text{ (В)}.$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 0,2 = 0,316 \text{ (В)}.$$

Значення ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = 0,316 - (-0,822) = 1,138 \text{ (В)}.$$

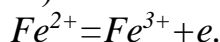
**Задача 13. (Варіант 2).** Для окислювально-відновного гальванічного елемента



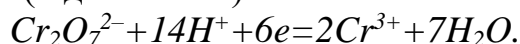
розрахувати значення електрорушійної сили (ЕРС) при  $T=298 \text{ К}$ , якщо активності іонів у розчині дорівнюють  $a_{\text{Fe}^{3+}}=0,045$ ,  $a_{\text{Fe}^{2+}}=0,08$ ,  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}=0,1$ ,  $a_{\text{Cr}^{3+}}=0,52$ ,  $a_{\text{H}^+}=0,01$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$ . Стандартні електродні потенціали  $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+|\text{Pt}}^0 = 1,333 \text{ В}$ .

*Розв'язок*

Анодна напівреакція (окислення):



Катодна напівреакція (відновлення):



Рівняння сумарної реакції:



Потенціал електродів знаходимо за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0,771 + \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \ln \frac{0,045}{0,08} = 0,756 \text{ (В)},$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+} &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7} = \\ &= 1,333 + \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96500} \ln \frac{0,1 \cdot 0,01^{14}}{0,52^2 \cdot 1^7} = 1,053 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

Значення ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+} - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 1,053 - 0,756 = 0,297 \text{ (В)}.$$



**Задача 14.** Константа швидкості деякої реакції  $A \rightarrow B$  дорівнює  $0,05 \text{ хв}^{-1}$ . Скільки речовини (у моль/дм<sup>3</sup>) прореагує за 10 хвилин, якщо початкова концентрація  $C_{A0}=0,2 \text{ моль/дм}^3$ ?

*Розв'язок*

Розмірність константи швидкості в даному випадку – час у степені "–1" ( $\text{хв}^{-1}$ ). Тому це реакція 1-го порядку. Кінетичне рівняння реакції першого порядку має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A},$$

де  $k$  – константа швидкості,  $C_{A0}$  – початкова концентрація речовини  $A$  (у момент часу  $\tau=0$ ),  $C_A$  – концентрація речовини  $A$  у момент часу  $\tau$ .

Підставляємо числові значення у кінетичне рівняння і знаходимо  $C_A$ :

$$0,05 = \frac{1}{10} \ln \frac{0,2}{C_A}; \ln 0,2 - \ln C_A = 0,05 \cdot 10 = 0,5;$$

$$\ln C_A = \ln 0,2 - 0,5 = -1,61 - 0,5 = -2,11; C_A = \exp(-2,11) = 0,12 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Кількість речовини, що прореагувала ( $x$ ), дорівнює різниці концентрації початкової і концентрації поточної (на даний момент часу):

$$x = C_{A0} - C_A = 0,2 - 0,12 = 0,08 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

**Задача 15.** Реакція  $A \rightarrow B$  першого порядку. За 10 секунд реакція проходить на 20%. Протягом якого часу ця реакція проходить на 60%?

*Розв'язок*

За 10 секунд реакція проходить на 20%, це значить, що залишається  $100\% - 20\% = 80\%$  від початкової концентрації, тобто поточна концентрація на даний момент часу  $C_A = 0,8C_{A0}$ , де  $C_{A0}$  – початкова концентрація речовини  $A$ . Підставляючи це значення у кінетичне рівняння реакцій першого порядку, знаходимо константу швидкості:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{0,8C_{A0}} = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{0,8} = 0,022 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Реакція проходить на 60% – це значить, що залишається  $100\% - 60\% = 40\%$  від початкової концентрації, тобто поточна концентрація  $C_A = 0,4C_{A0}$ . Підставляємо це значення у кінетичне рівняння і, знаючи константу швидкості, знаходимо час  $\tau$ :

$$0,022 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{0,4C_{A0}}; 0,022 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{0,4}; \tau = 41,65 \text{ (с)}.$$

**Задача 16.** Для реакції  $A \rightarrow B$  отримана залежність концентрації речовини  $A$  від часу, що пройшов з моменту початку реакції:

|                          |       |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\tau_A, \text{ хв}$     | 0     | 1150  | 2050  | 3600  |
| $C_A, \text{ моль/дм}^3$ | 0,500 | 0,375 | 0,300 | 0,202 |

Який порядок цієї реакції і чому дорівнює константа швидкості?

### Розв'язок

Задачу розв'язуємо методом підстановки. Якщо припустити, що порядок реакції перший ( $n=1$ ), то справедливе кінетичне рівняння реакції першого порядку:  $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ , якщо ж порядок реакції другий ( $n=2$ ), то кінетичне

рівняння має вигляд:  $k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right)$ . У цих рівняннях  $k$  – константа

швидкості,  $C_A$  – поточна концентрація речовини А у момент часу  $\tau$  з початку реакції,  $C_{A0}$  – початкова (вихідна) концентрація А.

Розрахуємо за цими кінетичними рівняннями константи швидкості для кожного моменту часу.

$$\text{Для } n = 1: \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{1150} \ln \frac{0,500}{0,375} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (хв}^{-1}\text{)},$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{2050} \ln \frac{0,500}{0,300} = 2,49 \cdot 10^{-4} \text{ (хв}^{-1}\text{)},$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{3600} \ln \frac{0,500}{0,202} = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

$$\text{Для } n = 2: \quad k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{1150} \left( \frac{1}{0,375} - \frac{1}{0,500} \right) = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ (моль}^{-1}\text{дм}^3\text{хв}^{-1}\text{)},$$

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{2050} \left( \frac{1}{0,300} - \frac{1}{0,500} \right) = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль}^{-1}\text{дм}^3\text{хв}^{-1}\text{)},$$

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{3600} \left( \frac{1}{0,202} - \frac{1}{0,500} \right) = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль}^{-1}\text{дм}^3\text{хв}^{-1}\text{)}.$$

Значення константи швидкості, розраховані за рівнянням для першого порядку, практично стали (вони "коливаються" біля певного середнього значення, і відхилення обумовлені, очевидно, похибками визначення концентрації та розрахунків). А от "константи" швидкості, розраховані за рівнянням для другого порядку, монотонно зростають – константа так себе "поводити" не може. Отже порядок реакції *перший*:  $n=1$ . Середнє арифметичне значення константи швидкості:

$$k = (2,5 \cdot 10^{-4} + 2,49 \cdot 10^{-4} + 2,52 \cdot 10^{-4}) / 3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

**Задача 17.** Розв'язати *задачу 16* графічним методом.

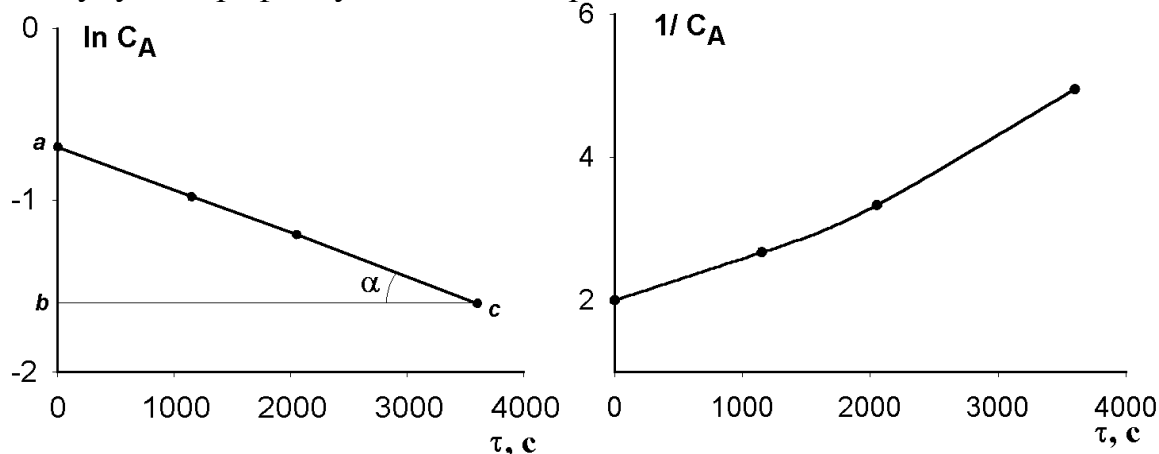
### Розв'язок

Для розв'язання попередньої задачі графічним методом треба побудувати графіки у координатах  $\ln C_A$ ,  $\tau$  і  $1/C_A$ ,  $\tau$ . Якщо пряма лінія виходить в координатах  $\ln C_A$ ,  $\tau$ , то реакція першого порядку. Якщо пряма лінія виходить в координатах  $1/C_A$ ,  $\tau$ , то реакція другого порядку. Тангенс кута нахилу відповідної прямої дорівнює константі швидкості реакції.

Для кожного моменту часу розрахуємо значення  $\ln C_A$  і  $1/C_A$ :

|                              |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\tau_A$ , хв                | 0     | 1150  | 2050  | 3600  |
| $C_A$ , моль/дм <sup>3</sup> | 0,500 | 0,375 | 0,300 | 0,202 |
| $\ln C_A$                    | -0,69 | -0,98 | -1,2  | -1,6  |
| $1/C_A$                      | 2     | 2,67  | 3,33  | 4,95  |

Будуємо графіки у вказаних координатах:



Як видно, в координатах  $\ln C_A$ ,  $\tau$  отримана пряма лінія, що свідчить про перший порядок реакції. Константу швидкості знаходимо як тангенс кута нахилу цієї прямої лінії:

$$K = \operatorname{tg} \alpha = ab/bc = (-0,69 - (-1,60)) / (3600 - 0) \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

**Задача 18.** Для певної хімічної реакції за температури  $T_1=393$  К константа швидкості дорівнює  $k_1=4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а за температури  $T_2=413$  К константа швидкості дорівнює  $k_2=1,98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Визначити енергію активації і передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса. Розрахувати константу швидкості за температури  $T_3=400$  К. Розрахувати температурний коефіцієнт швидкості в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$ .

*Розв'язок*

Енергію активації можна розрахувати за рівнянням:

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 393 \cdot 413}{413 - 393} \ln \frac{1,98 \cdot 10^{-3}}{4,02 \cdot 10^{-4}} = 107577 \text{ (Дж/моль)} = 107,577 \text{ (кДж/моль)}.$$

Передекспоненційний множник знаходимо з рівняння Арреніуса, записаного у вигляді:

$$A = k \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right).$$

Для розрахунку підставимо у це рівняння значення  $T_1$  і  $k_1$ :

$$A = k \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = 4,02 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{107,577 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 393}\right) = 8 \cdot 10^{10} \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

(Примітка: якщо підставити  $T_2$  і  $k_2$ , то, очевидно, виходить таке ж значення  $A$  – перевірте це самостійно!).

Константу швидкості за температури  $T_3=400$  К розраховуємо за рівнянням Арреніуса:

$$k_3 = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_3}\right) = 8 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{107,577 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 400}\right) = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Температурний коефіцієнт швидкості  $\gamma$  в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$  розраховуємо за рівнянням правила Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad \frac{1,98 \cdot 10^{-3}}{4,02 \cdot 10^{-4}} = \gamma^{\frac{413 - 393}{10}}; \quad 4,925 = \gamma^2; \quad \gamma = \sqrt{4,925} = 2,22.$$

#### 4. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ З КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**Задача 1.** Розрахувати питому поверхню сферичних крапельок рідини (у  $\text{м}^2/\text{м}^3$  і  $\text{м}^2/\text{кг}$ ), а також діаметр крапельок, якщо густина рідини  $13,54 \text{ г}/\text{см}^3$ , дисперсність крапельок  $0,5 \text{ мкм}^{-1}$ .

*Розв'язок*

Дисперсність – це величина, що обернено пропорційна розміру (діаметру) частинки. Отже, діаметр крапельок:

$$d = \frac{1}{D} = \frac{1}{0,5 \cdot 10^6} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ (м)}.$$

Питома поверхня – це відношення загальної поверхні фази до її загального об'єму (або маси). Для частинок сферичної форми питому поверхню знаходять за формулами:

$$S_{\text{ПИТ}} = 6D = \frac{6}{d} = \frac{6}{2 \cdot 10^{-6}} = 3 \cdot 10^6 \text{ (м}^2/\text{м}^3\text{)}$$

або

$$S_{\text{ПИТ}} = \frac{6}{d\rho} = \frac{6}{2 \cdot 10^{-6} \cdot 13,54 \cdot 10^3} = 221,6 \text{ (м}^2/\text{кг)}.$$

**Задача 2.** Обчислити питому поверхню золю сульфїду арсену  $\text{As}_2\text{S}_3$ , середній діаметр частинок дисперсної фази якого дорівнює  $d=60 \text{ нм}$ , а густина  $\rho=3,43 \text{ г}/\text{см}^3$  (відповідь надати в  $\text{м}^2/\text{м}^3$  і  $\text{м}^2/\text{кг}$ ).

*Розв'язок*

Питома поверхня – це відношення площі поверхні до об'єму фази або до її маси. Отже:

$$S_{\text{ПИТ}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = \frac{6}{60 \cdot 10^{-9}} = 10^8 \text{ (м}^2/\text{м}^3\text{)},$$

$$S_{\text{ПИТ}} = \frac{S}{m} = \frac{S}{\rho V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{6}{d\rho} = \frac{6}{60 \cdot 10^{-9} \cdot 3,43 \cdot 10^3} = 2,92 \cdot 10^4 \text{ (м}^2/\text{кг)}.$$

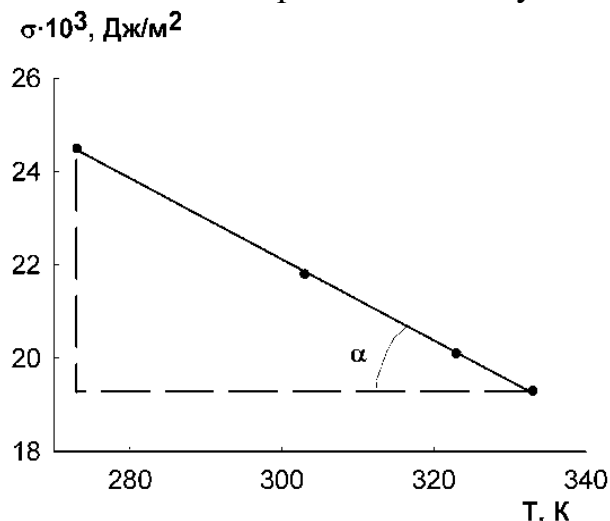
**Задача 3.** Отримана залежність поверхневого натягу рідкого метанолу від температури:

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| T, К                                    | 273  | 303  | 323  | 333  |
| $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup> | 24,5 | 21,8 | 20,1 | 19,3 |

Визначити повну внутрішню енергію та ентропію поверхневого шару.

*Розв'язок*

Будуємо графік залежності поверхневого натягу від температури.



Визначаємо тангенс кута нахилу отриманої прямої лінії:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{(24,5 - 19,3) \cdot 10^{-3}}{333 - 273} = 8,67 \cdot 10^{-5}.$$

Отже, температурний коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P = -\operatorname{tg}\alpha = -8,67 \cdot 10^{-5} \text{ (Дж/(м}^2\cdot\text{К))}.$$

Згідно з рівнянням Гіббса-Гельмгольца для повної поверхневої енергії  $U_S$ :

$$U_S = \sigma - T \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P.$$

У це рівняння можна підставити будь-яке значення температури  $T$  і відповідний їй поверхневий натяг  $\sigma$  (але в жодному разі не можна підставляти середні значення!!!). Підставимо "перші" значення  $T$  і  $\sigma$  з таблиці даних:

$$U_S = 24,5 \cdot 10^{-3} - 273 \cdot (-8,67 \cdot 10^{-5}) = 0,048 \text{ (Дж/м}^2\text{)}.$$

**(Примітка:** якщо підставити будь-яку іншу пару відповідних значень поверхневого натягу і температури, то виходить таке ж значення – перевірте це самостійно!)

Ентропія поверхневого шару визначається за рівнянням:

$$S_S = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P = 8,67 \cdot 10^{-5} \text{ (Дж/(м}^2\cdot\text{К))}.$$

**Задача 4.** Розрахувати роботу адгезії у системі ртуть/скло, якщо крайовий кут  $\theta=130^\circ$ , а поверхневий натяг ртуті  $\sigma=475$  мДж/м<sup>2</sup> (температура 293 К). Визначити коефіцієнт розтікання ртуті на склі.

*Розв'язок*

Роботу адгезії визначаємо за рівнянням Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta),$$

отже,

$$W_a = 475(1 + \cos 130^\circ) = 170 \text{ (мДж/м}^2\text{)}.$$

Коефіцієнт розтікання обчислюємо за допомогою рівняння:

$$f = W_a - W_k,$$

де  $W_k = 2\sigma$  – робота когезії.

Маємо:

$$f = 170 - 2 \cdot 475 = -780 \text{ (мДж/м}^2\text{)}.$$

Оскільки  $f < 0$ , то ртуть не розтікається на склі.

**Задача 5.** Визначити надлишковий тиск у краплинах води радіусом 0,2 мкм, а також рівноважний тиск пари над такими краплями, якщо при температурі 293 К поверхневий натяг води дорівнює  $\sigma=72,7$  мДж/м<sup>2</sup>, її густина  $\rho=0,998$  г/см<sup>3</sup>, а тиск пари над плоскою поверхнею  $P_s=2338$  Па.

*Розв'язок*

Знаходимо надлишковий тиск за допомогою рівняння Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3}}{0,2 \cdot 10^{-6}} = 727000 \text{ (Па)}.$$

Рівноважний тиск над викривленою поверхнею  $P$  можна знайти, використовуючи рівняння Томсона (Кельвіна):

$$\ln \frac{P}{P_s} = \frac{2\sigma V_m}{RT_r},$$

де  $P_s$  – рівноважний тиск над плоскою поверхнею,  $R$  – універсальна газова постійна,  $T$  – температура,  $r$  – радіус кривизни,  $V_m$  – молярний об'єм речовини.

Молярний об'єм знаходимо за молярною масою води ( $M_r=18$  г/моль= $18 \cdot 10^{-3}$  кг/моль) та її густиною  $\rho=0,998$  г/см<sup>3</sup>= $998$  кг/м<sup>3</sup>:

$$V_m = \frac{M_r}{\rho} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{998} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (м}^3\text{/моль)}.$$

Проводимо обчислення:

$$\ln \frac{P}{P_s} = \frac{2 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{8,314 \cdot 293 \cdot 0,2 \cdot 10^{-6}} = 5,372 \cdot 10^{-3},$$

$$\frac{P}{P_s} = \exp(5,372 \cdot 10^{-3}) = 1,005, \quad \frac{P}{2338} = 1,005,$$

$$P = 2338 \cdot 1,005 = 2350 \text{ (Па)}.$$

**Задача 6.** При вимірюванні адсорбції води на силікагелі отримані такі дані:

|                        |      |      |       |       |
|------------------------|------|------|-------|-------|
| $P \cdot 10^{-2}$ , Па | 3,04 | 7,72 | 14,03 | 17,77 |
| A, моль/кг             | 4,44 | 9,22 | 13,22 | 14,89 |

Визначити константи у рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.

*Розв'язок*

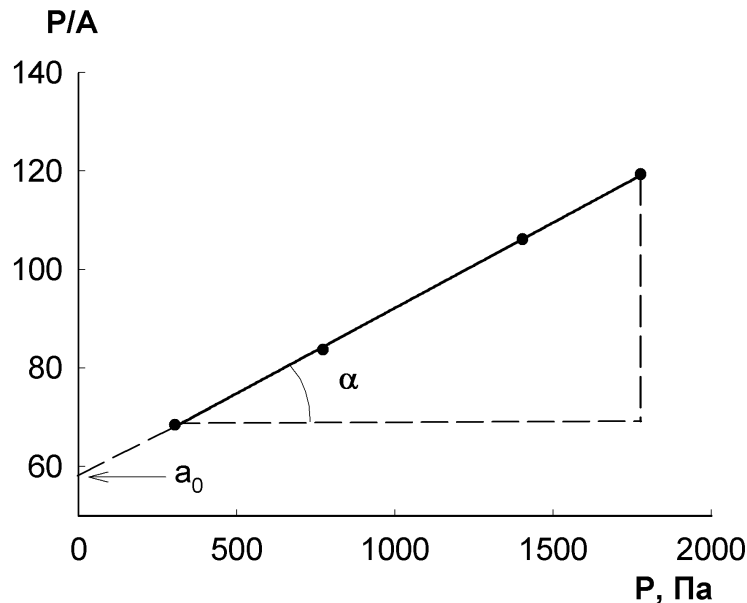
Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра в лінійній формі має такий вигляд:

$$\frac{P}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}}P.$$

Це рівняння прямої лінії в координатах  $\frac{P}{A}, P$ ; тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює  $\frac{1}{A_{\infty}}$ , а довжина відрізка, який відтинає на осі ординат ця пряма, дорівнює  $\frac{1}{A_{\infty}K}$ .

Обчислюємо значення  $\frac{P}{A}$  для кожної експериментальної точки та будуємо графік:

|               |       |       |        |        |
|---------------|-------|-------|--------|--------|
| P, Па         | 304   | 772   | 1403   | 1777   |
| $\frac{P}{A}$ | 68,47 | 83,73 | 106,13 | 119,34 |



З графіка знаходимо, що тангенс кута нахилу прямої  $\text{tg}\alpha = \frac{119,34 - 68,47}{1777 - 304} = 0,0345$ , а довжина відрізка, який відтинає на осі ординат ця пряма, дорівнює  $a_0 \approx 58$ .

Отже,  $\frac{1}{A_{\infty}} = \text{tg}\alpha = 0,0345$ , звідки максимальне (граничне) значення адсорбції  $A_{\infty} = \frac{1}{0,0345} = 28,96$  (моль/кг); а  $\frac{1}{A_{\infty}K} = a_0 = 58$ , звідси константа адсорбційної рівноваги дорівнює  $K = \frac{1}{A_{\infty}a_0} = \frac{1}{28,96 \cdot 58} = 5,95 \cdot 10^{-4}$  (Па<sup>-1</sup>).

**Задача 7.** Використовуючи рівняння ізотерми БЕТ, визначити питому поверхню адсорбенту за ізотермою адсорбції азоту:

|               |        |       |       |       |
|---------------|--------|-------|-------|-------|
| $P/P_S$       | 0,0288 | 0,050 | 0,110 | 0,136 |
| $A$ , моль/кг | 2,16   | 2,39  | 2,86  | 3,02  |

Площа, яку займає одна молекула азоту в адсорбційному шарі, дорівнює  $0,16 \text{ нм}^2$ .

*Розв'язок*

Рівняння ізотерми адсорбції БЕТ в лінійній формі має такий вигляд:

$$\frac{\frac{P}{P_S}}{A \left(1 - \frac{P}{P_S}\right)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot \frac{P}{P_S}$$

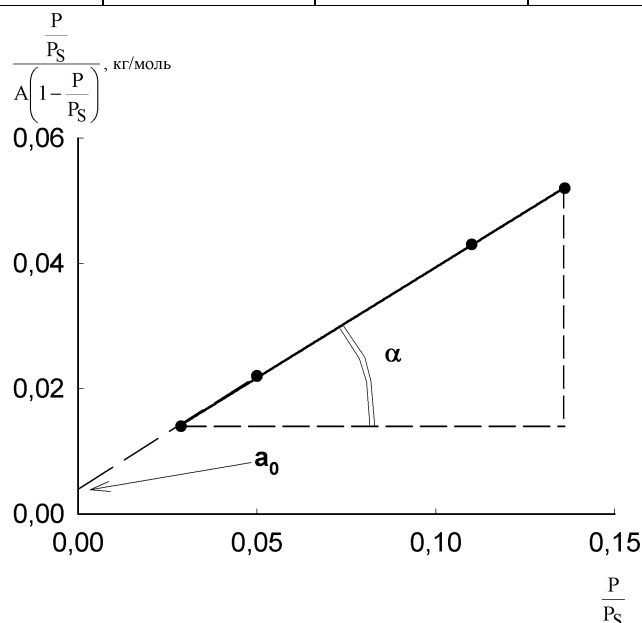
Згідно з цим рівнянням, пряма, побудована в координатах  $\frac{\frac{P}{P_S}}{A \left(1 - \frac{P}{P_S}\right)}$ ,  $\frac{P}{P_S}$ , має

тангенс кута нахилу, рівний  $\frac{C-1}{A_\infty C}$ , а довжина відрізка, який відтинає на осі ординат ця пряма, дорівнює  $\frac{1}{A_\infty C}$ .

Користуючись наведеними в умові експериментальними даними, обчислюємо значення  $\frac{\frac{P}{P_S}}{A \left(1 - \frac{P}{P_S}\right)}$  та будемо графік ізотерми адсорбції БЕТ в лінійній формі:

$$\frac{\frac{P}{P_S}}{A \left(1 - \frac{P}{P_S}\right)}$$

|  |        |       |       |       |
|--|--------|-------|-------|-------|
| $\frac{P}{P_S}$  | 0,0288 | 0,050 | 0,110 | 0,136 |
| $\frac{\frac{P}{P_S}}{A \left(1 - \frac{P}{P_S}\right)}$ , кг/моль | 0,014  | 0,022 | 0,043 | 0,052 |





З графіка знаходимо, що тангенс кута нахилу прямої  $\operatorname{tg}\alpha = \frac{0,052 - 0,014}{0,136 - 0,0288} = 0,354$ , а довжина відрізка, який відтинає на осі ординат ця

пряма, дорівнює  $a_0 \approx 0,004$ .

$$\text{Отже, } \frac{C-1}{A_{\infty}C} = \operatorname{tg}\alpha = 0,354 \text{ і } \frac{1}{A_{\infty}C} = a_0 = 0,004.$$

Ми отримали систему двох рівнянь з двома змінними:

$$\begin{cases} \frac{C-1}{A_{\infty}C} = 0,354 \\ \frac{1}{A_{\infty}C} = 0,004 \end{cases}.$$

Розв'язуємо цю систему і отримуємо остаточно коефіцієнти в рівнянні БЕТ:

$$A_{\infty} = 2,79 \text{ моль/кг, } C = 89,5.$$

Питома поверхня адсорбенту визначається за рівнянням:

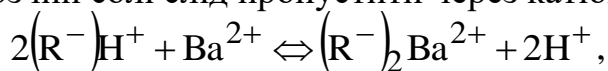
$$S_{\text{ПИТ}} = A_{\infty} N_A S_0 = 2,79 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,16 \cdot 10^{-18} = 268732 \text{ (м}^2\text{/кг)},$$

де  $N_A$  – число Авогадро,  $S_0$  – площа, яку займає одна молекула адсорбату в адсорбційному шарі (м<sup>2</sup>).

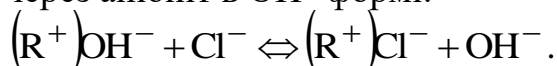
**Задача 8.** 2 л 0,05 н. водного розчину  $\text{BaCl}_2$  знесолюють шляхом пропускання його через іонообмінні колонки. Скільки грамів катіоніту і аніоніту необхідно для цього, якщо повна обмінна ємність (ПОЄ) дорівнює 2 мг-екв/г і для катіоніту, і для аніоніту?

*Розв'язок*

Для знесолення розчин солі слід пропустити через катіоніт у  $\text{H}^+$ -формі:



а потім пропустити через аніоніт в  $\text{OH}^-$ -формі:



Кількість речовини  $\text{BaCl}_2$  дорівнює:

$$n_{\text{екв}} = V \cdot C_N = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ г-екв.}$$

Оскільки  $\text{ПОЄ} = \frac{n_{\text{екв}}}{m}$ , то маса і катіоніту, і аніоніту буде становити:

$$m = 0,1 \text{ г-екв} / 2 \cdot 10^{-3} \text{ г-екв/г} = 50 \text{ г.}$$

**Задача 9.** Визначити радіус частинок гідрозолу, якщо середній зсув частинки за 210 с складає 18,4 мкм. Температура 293 К, в'язкість середовища  $10^{-3}$  Па·с.

*Розв'язок*

Величина середнього зсуву пов'язана з коефіцієнтом дифузії формулою Ейнштейна-Смолуховського:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau.$$

Знаходимо коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{\overline{\Delta^2}}{2\tau} = \frac{(18,4 \cdot 10^{-6})^2}{2 \cdot 210} = 8,06 \cdot 10^{-13} \text{ (м}^2\text{/с)}.$$

Коефіцієнт дифузії пов'язаний з радіусом частинки  $r$  рівнянням Ейнштейна-Стокса:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

де  $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постійна Больцмана,  $T$  – температура,  $\eta$  – в'язкість середовища.

Обчислюємо радіус частинок:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 8,06 \cdot 10^{-13}} = 2,66 \cdot 10^{-7} \text{ (м)}.$$

**Задача 10.** Частинки бентоніту з радіусом  $r=0,6$  мкм осідають у водному середовищі (густина  $1,0$  г/см<sup>3</sup>) під дією сили тяжіння. Визначити час, за який частинка пройде шлях  $20$  см, якщо густина бентоніту  $2,1$  г/см<sup>3</sup>, а в'язкість середовища  $2 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

*Розв'язок*

Рівняння для швидкості седиментації сферичних частинок у гравітаційному полі (під дією сили тяжіння) таке:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta},$$

де  $g=9,81$  м/с<sup>2</sup> – прискорення вільного падіння,  $\rho$  – густина речовини частинок (дисперсної фази),  $\rho_0$  – густина дисперсійного середовища,  $r$  – радіус частинок,  $\eta$  – в'язкість середовища.

Проводимо обрахунки, переводячи всі розмірності у СІ:

$$u = \frac{2 \cdot 9,81(2100 - 1000) \cdot (0,6 \cdot 10^{-6})^2}{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} = 4,316 \cdot 10^{-7} \text{ (м/с)}.$$

Знаходимо час  $\tau$ , за який частинка пройде шлях  $\Delta x$ , за допомогою елементарного рівняння для швидкості руху:

$$u = \frac{\Delta x}{\tau} \rightarrow \tau = \frac{\Delta x}{u} = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{4,316 \cdot 10^{-7}} = 463392 \text{ (с)} \approx 128 \text{ (год)}.$$

**Задача 11.** Розрахувати осмотичний тиск гідрозолу SiO<sub>2</sub> з концентрацією  $20$  мас.% при температурі  $293$  К, якщо питома поверхня частинок  $S_{\text{пит}}=2,7 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/кг. Густина дисперсної фази  $\rho=2,2$  г/см<sup>3</sup>, густина дисперсійного середовища  $\rho_0=1$  г/см<sup>3</sup>.

*Розв'язок*

Осмотичний тиск знаходимо за формулою:

$$\pi = \nu kT = \frac{c}{m} kT,$$

де  $\nu$  – концентрація частинок (в  $1 \text{ м}^3$  золю),  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура,  $c$  – концентрація дисперсної фази ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $m$  – маса однієї частинки дисперсної фази.

Знаходимо масову концентрацію дисперсної фази (у  $\text{кг}/\text{м}^3$ ). Для цього скористаємося даними про масову частку золю: 20% – це означає, що в 1 кг золю міститься 0,2 кг дисперсної фази і 0,8 кг дисперсійного середовища. Тоді маємо:

$$c = \frac{m_{\text{ф}}}{V} = \frac{m_{\text{ф}}}{V_{\text{ф}} + V_{\text{сер}}} = \frac{m_{\text{ф}}}{\frac{m_{\text{ф}}}{\rho} + \frac{m_{\text{сер}}}{\rho_0}} = \frac{0,2}{\frac{0,2}{2,2 \cdot 10^3} + \frac{0,8}{1 \cdot 10^3}} = 224,5 \text{ (кг}/\text{м}^3\text{)}.$$

Масу сферичної частинки можна обчислити за елементарною формулою (помноживши об'єм на густину):

$$m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho$$

Для частинок сферичної форми діаметр пов'язаний з питомою поверхнею наступною формулою (див. вище Задачі № 1, 2 з колоїдної хімії:  $S_{\text{пит}} = \frac{6}{d\rho}$ .

Тоді  $d = \frac{6}{S_{\text{пит}} \rho}$ ). Отже:

$$m = \frac{36\pi}{S_{\text{пит}}^3 \cdot \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ (кг)}.$$

Таким чином, обчислюємо осмотичний тиск золю:

$$\pi = \frac{224,5}{1,19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 763 \text{ (Па)}.$$

**Задача 12.** Осмотичний тиск деякого гідрозолю становить 15 Па при температурі  $15^\circ\text{C}$ . Яким буде осмотичний тиск цього золю, якщо температуру підвищити до  $30^\circ\text{C}$ ?

*Розв'язок*

Осмотичний тиск золю прямо пропорційний температурі:

$$\pi = \nu kT = \frac{\nu}{N_A} RT.$$

Отже, маємо таке співвідношення для одного і того ж золю за двох різних температур:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Таким чином, отримуємо:

$$\pi_2 = \pi_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 15 \cdot \frac{273 + 30}{273 + 15} = 15,78 \text{ (Па)}.$$

**Задача 13.** Розрахувати електрокінетичний потенціал поверхні частинок бентонітової глини, якщо при електрофорезі ці частинки за 15 хвилин зміщуються на 6 мм у напрямі аноду. Напруга між електродами 100 В, відстань між електродами 25 см, відносна діелектрична проникність середовища  $\epsilon=78,2$ , в'язкість середовища  $\eta=8,94 \cdot 10^{-4}$  Па·с.

*Розв'язок*

Рівняння Гельмгольца-Смолуховського для електрофорезу має наступний вигляд:

$$\xi = \frac{\eta u}{\epsilon_0 \epsilon E},$$

де  $\xi$  – електрокінетичний потенціал,  $u$  – швидкість руху частинок,  $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – електрична стала (застаріла назва – діелектрична проникність вакууму),  $E$  – напруженість електричного поля.

Знаходимо швидкість руху частинок на підставі величини пройденого за даний час шляху:

$$u = \frac{\Delta x}{\tau} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 60} = 6,67 \cdot 10^{-6} \text{ (м/с)}.$$

Знаходимо напруженість електричного поля як відношення напруги між електродами до відстані між ними:

$$E = \frac{V}{L} = \frac{100}{0,25} = 400 \text{ (В/м)}.$$

Обчислюємо електрокінетичний потенціал за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

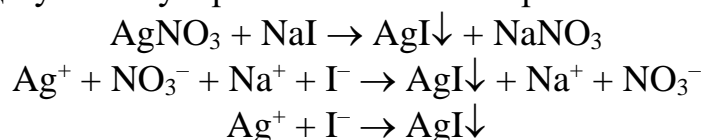
$$\xi = \frac{8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 6,67 \cdot 10^{-6}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 78,2 \cdot 400} = 0,0215 \text{ (В)}.$$

Оскільки частинки рухаються у напрямку аноду (тобто, позитивного електроду), то вони заряджені негативно. Отже, остаточно, електрокінетичний потенціал дорівнює  $\xi=-0,0215$  В.

**Задача 14.** При достатньо повільному введенні водного розчину  $\text{AgNO}_3$  (концентрація  $0,015$  моль/дм<sup>3</sup>, об'єм  $0,020$  дм<sup>3</sup>) у розчин  $\text{NaI}$  (концентрація  $0,025$  моль/дм<sup>3</sup>, об'єм  $0,025$  дм<sup>3</sup>) можливе утворення золю  $\text{AgI}$ . Запишіть формулу міцели золю.

*Розв'язок*

Рівняння реакції у молекулярній та повній і скороченій іонній формах:



Оскільки в осад випадає  $\text{AgI}$ , то саме він буде складати тверду фазу золю.

Відповідно до правила Фаянса-Панета, на поверхні кристалічної решітки  $\text{AgI}$  можуть адсорбуватися або іони  $\text{Ag}^+$  (у випадку надлишку  $\text{AgNO}_3$ ), або іони  $\text{I}^-$  (у випадку надлишку  $\text{NaI}$ ). Обчислимо, який же електроліт в даному випадку у надлишку.

Кількість речовини  $\text{AgNO}_3$  складає:

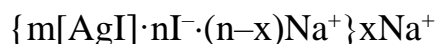
$$n_{\text{AgNO}_3} = C \cdot V = 0,015 \cdot 0,020 = 0,0003 \text{ моль.}$$

Кількість речовини  $\text{NaI}$  складає:

$$n_{\text{NaI}} = C \cdot V = 0,025 \cdot 0,025 = 0,000625 \text{ моль.}$$

Отже, у надлишку  $\text{NaI}$ . Тому, на поверхні  $\text{AgI}$  будуть адсорбуватися іони  $\Gamma^-$ , а протиіонами будуть іони  $\text{Na}^+$ .

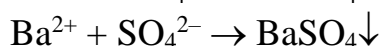
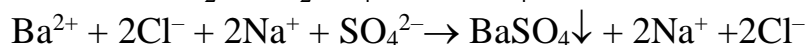
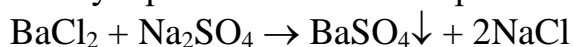
Пишемо формулу міцели золю:



**Задача 15.** Запишіть формули міцел золів, що утворюються за хімічною реакцією  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ , у надлишку кожного з компонентів.

*Розв'язок*

Рівняння реакції у молекулярній та повній і скороченій іонній формах:



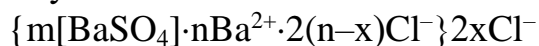
Оскільки в осад випадає  $\text{BaSO}_4$ , то саме він буде складати тверду фазу золю.

Відповідно до правила Фаянса-Панета, на поверхні кристалічної решітки  $\text{BaSO}_4$  можуть адсорбуватися або іони  $\text{Ba}^{2+}$  (у випадку надлишку  $\text{BaCl}_2$ ), або іони  $\text{SO}_4^{2-}$  (у випадку надлишку  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

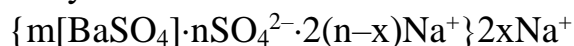
Відповідно, у першому випадку протиіонами будуть  $\text{Cl}^-$ , а у другому випадку –  $\text{Na}^+$ .

Запишемо формули міцели золю:

– для випадку надлишку  $\text{BaCl}_2$ :



– для випадку надлишку  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :



**Задача 16.** При вивченні кінетики коагуляції водного золю  $\text{AgI}$  коагулянтном  $\text{K}_2\text{SO}_4$  отримали такі експериментальні дані:

|                             |      |      |      |      |
|-----------------------------|------|------|------|------|
| $\tau, \text{с}$            | 0    | 40   | 200  | 280  |
| $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 2,69 | 2,49 | 2,04 | 1,85 |

( $\tau$  – час,  $v_{\Sigma}$  – концентрація частинок в одиниці об'єму).

Визначити час половинної коагуляції та дослідне значення константи швидкості швидкої коагуляції. Обчисліть теоретичне значення константи швидкості швидкої коагуляції за температури  $T=283 \text{ К}$  і в'язкості середовища  $\eta=1,308 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  і порівняйте з дослідним значенням, зробіть висновок.

*Розв'язок*

Рівняння Смолуховського для швидкої коагуляції у лінійній формі має вигляд:

$$\frac{v_0}{v} = 1 + \frac{\tau}{\theta},$$

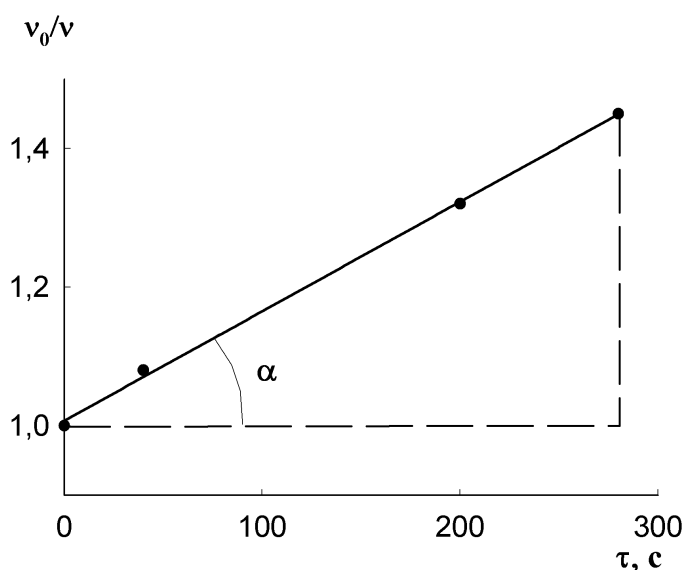
де  $v_0$  – концентрація частинок у початковий момент часу ( $\tau=0$ );  $v_{\Sigma}$  – концентрація частинок у певний момент часу  $\tau$ ;  $\theta$  – час половинної коагуляції.

Побудова графіка у координатах  $v_0/v_\Sigma$ ,  $\tau$  дає пряму лінію, яка відтинає на осі ординат відрізок з довжиною 1 (одиниця) при нульовому значенні часу. А котангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює величині  $\theta$ .

Обчислюємо значення  $\frac{v_0}{v}$  для кожного моменту часу ( $v_0=2,69 \cdot 10^{14}$  частинок/м<sup>3</sup>):

|                  |   |      |      |      |
|------------------|---|------|------|------|
| $\tau, \text{с}$ | 0 | 40   | 200  | 280  |
| $\frac{v_0}{v}$  | 1 | 1,08 | 1,32 | 1,45 |

Будуємо графік в координатах  $\frac{v_0}{v}, \tau$ :



Знаходимо котангенс кута нахилу цієї прямої (відношення довжини суміжного катету до довжини протилежного катету):

$$\text{ctg} \alpha = \frac{280 - 0}{1,45 - 1} = 622,2.$$

Час половинної коагуляції  $\theta = \text{ctg} \alpha = 622,2 \text{ с}$ .

Константу швидкості коагуляції знаходять за рівнянням:

$$k = \frac{1}{v_0 \theta} = \frac{1}{2,69 \cdot 10^{14} \cdot 622,2} = 5,97 \cdot 10^{-18} \text{ (м}^3/\text{с)}.$$

Теоретичне значення константи швидкості швидкої коагуляції знаходимо за допомогою рівняння:

$$k = \frac{8k_B T}{3\eta} = \frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 283}{3 \cdot 1,308 \cdot 10^{-3}} = 7,55 \cdot 10^{-18} \text{ (м}^3/\text{с)},$$

де  $k_B$  – постійна Больцмана.

Теоретичне значення константи швидкості практично збігається з обчисленим за експериментальними даними. Отже, коагуляція є швидкою і підкорюється теорії Смолуховського.

**Задача 17.** Розрахувати час половинної коагуляції аерозолу з дисперсністю  $5 \text{ мкм}^{-1}$  і концентрацією  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ , якщо константа швидкості швидкої коагуляції за Смолуховським дорівнює  $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ . Густина частинок аерозолу вважати рівною  $2,2 \text{ г/см}^3$ .

*Розв'язок*

Константа швидкості коагуляції за теорією Смолуховського:

$$k = \frac{1}{v_0 \theta}$$

Тоді час половинної коагуляції можна знайти за рівнянням:

$$\theta = \frac{1}{v_0 k}$$

Необхідно тепер розрахувати концентрацію частинок в одиниці об'єму  $v_0$ .  
Діаметр частинки:

$$d = \frac{1}{D} = \frac{1}{5 \cdot 10^{+6}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ (м)}.$$

Об'єм сферичної частинки:

$$V_{\text{ч}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{2 \cdot 10^{-7}}{2}\right)^3 = 4,19 \cdot 10^{-21} \text{ (м}^3\text{)}.$$

Загальний об'єм частинок, що приходить на одиницю об'єму аерозолу:

$$V_{\text{заг}} = \frac{c}{\rho} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^3} = 6,82 \cdot 10^{-7} \text{ (м}^3/\text{м}^3\text{)}.$$

Концентрація (кількість) частинок в одиниці об'єму аерозолу:

$$v_0 = \frac{V_{\text{заг}}}{V_{\text{ч}}} = \frac{6,82 \cdot 10^{-7}}{4,19 \cdot 10^{-21}} = 1,628 \cdot 10^{14}$$

Отже, час половинної коагуляції можна знайти за рівнянням:

$$\theta = \frac{1}{v_0 k} = \frac{1}{1,628 \cdot 10^{14} \cdot 3 \cdot 10^{-16}} = 20,5 \text{ (с)}.$$

## 5. ЗАВДАННЯ ДЛЯ ІНДИВІДУАЛЬНОГО САМОСТІЙНОГО ВИКОНАННЯ

### *Домашнє розрахункове завдання № 1*

Для реакції А (табл. 5.1) визначити:

1. Стандартний ізобарний та ізохорний теплові ефекти за температури 298 К.
2. Стандартний ізобарний тепловий ефект за температури Т.
3. Стандартну зміну ентропії за температури 298 К.
4. Стандартну зміну енергії Гіббса (стандартну хімічну спорідненість) за температури 298 К.
5. Стандартну хімічну спорідненість при заданій температурі Т (за рівнянням Гьомкіна-Шварцмана).

6. Стандартну константу рівноваги  $K^0$  та емпіричні константи рівноваги  $K_P$  і  $K_C$  при температурі  $T$ .

7. Яким чином впливає підвищення температури, збільшення тиску, додавання інертних газів на значення константи рівноваги та на вихід продуктів реакції (відповідь детально обґрунтувати, користуючись принципом Ле Шательє-Брауна).

Таблиця 5.1

| № вар. | Реакція А   | Т, К | № вар. | Реакція А   | Т, К |
|--------|---|------|--------|---|------|
| 1      | $4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$                 | 1000 | 16     | $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{r})$  | 500  |
| 2      | $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}(\text{r})$                             | 800  | 17     | $2\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{r}) + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$    | 700  |
| 3      | $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$                   | 900  | 18     | $\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{н-C}_6\text{H}_{14}(\text{r})$  | 500  |
| 4      | $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$    | 800  | 19     | $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$   | 400  |
| 5      | $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$                                    | 400  | 20     | $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$  | 500  |
| 6      | $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$                                    | 1100 | 21     | $2\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$   | 400  |
| 7      | $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{H}_2$        | 1000 | 22     | $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO}$   | 600  |
| 8      | $2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ | 1000 | 23     | $4\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{r}) + 11\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 4\text{HCOOH}(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ | 400  |
| 9      | $\text{C}(\text{графіт}) + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$                                     | 800  | 24     | $\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_{12}(\text{r})$                                    | 500  |
| 10     | $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$                 | 400  | 25     | $\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{r}) + \text{HCl}$                       | 400  |
| 11     | $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$                                       | 500  | 26     | $\text{н-C}_6\text{H}_{14}(\text{r}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 4\text{H}_2$  | 500  |
| 12     | $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH}(\text{r})$                            | 700  | 27     | $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2$   | 400  |
| 13     | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$                                | 600  | 28     | $2\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$  | 600  |
| 14     | $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$         | 340  | 29     | $2\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$   | 700  |
| 15     | $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + \text{H}_2$                           | 310  | 30     | $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  | 900  |

### Домашнє розрахункове завдання № 2

За значеннями констант швидкості хімічної реакції при двох температурах (табл. 5.2) визначити:

1. Енергію активації.
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 дорівнює  $T_3$ ).



5. Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$ .

6. У скільки разів зросте швидкість реакції, якщо підвищити температуру від  $T_1$  на  $35^\circ$ .

(Загальний порядок реакції дорівнює  $n$ . Розмірність констант швидкості для реакцій першого порядку –  $\text{хв}^{-1}$ , для реакцій другого порядку –  $\text{хв}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Таблиця 5.2

| №  | Реакція   | $T_1, K$ | $k_1$                 | $T_2, K$ | $k_2$                 | $T_3, K$ | $\tau$ | $C_0$ |
|----|---|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|--------|-------|
| 1  | 2   | 3        | 4                     | 5        | 6                     | 7        | 8      | 9     |
| 1  | $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$<br>$n = 2$   | 574,5    | 0,0856                | 497,2    | 0,00036               | 483,2    | 60     | 0,09  |
| 2  | $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$<br>$n = 2$   | 550,7    | 0,0159                | 524,6    | 0,0026                | 568,2    | 10     | 0,1   |
| 3  | $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$<br>$n = 2$   | 599,0    | 0,0015                | 672,0    | 0,0568                | 648,2    | 28     | 2,83  |
| 4  | $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$<br>$n = 2$   | 683,0    | 0,0659                | 716,0    | 0,375                 | 693,2    | 27     | 1,83  |
| 5  | $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$<br>$n = 2$   | 456,2    | $0,942 \cdot 10^{-6}$ | 700,0    | 0,00310               | 923,2    | 17     | 2,38  |
| 6  | $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$<br>$n = 2$   | 628,4    | $0,809 \cdot 10^{-4}$ | 780,4    | 0,1059                | 976,2    | 18     | 1,87  |
| 7  | $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$<br>$n = 2$   | 1525,2   | 47059                 | 1251,4   | 1073                  | 1423,2   | 45     | 2,83  |
| 8  | $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$<br>$n = 2$  | 986,0    | 6,72                  | 1165,0   | 977,0                 | 1058,2   | 65     | 1,75  |
| 9  | $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$<br>$n = 1$  | 298,2    | 0,002                 | 288,2    | $0,475 \cdot 10^{-3}$ | 338,2    | 32     | 0,93  |
| 10 | $\text{PH}_3 \rightarrow 0,5\text{P}_2 + 1,5\text{H}_2$<br>$n = 1$  | 953,2    | 0,0183                | 918,2    | 0,0038                | 988,2    | 80     | 0,87  |
| 11 | $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$<br>$n = 1$   | 552,2    | $0,609 \cdot 10^{-4}$ | 593,2    | $0,132 \cdot 10^{-2}$ | 688,2    | 35     | 2,5   |
| 12 | $\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$<br>$n = 1$ | 283,2    | 1,00                  | 305,2    | 7,15                  | 383,2    | 35     | 1,67  |
| 13 | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$<br>$n = 2$  | 288,2    | $0,31 \cdot 10^{-3}$  | 313,2    | 0,00815               | 303,2    | 89     | 3,85  |
| 14 | $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$<br>$n = 1$  | 655,0    | $0,53 \cdot 10^{-2}$  | 745,0    | $67,6 \cdot 10^{-2}$  | 698,2    | 104,5  | 0,8   |
| 15 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$<br>$n = 2$                     | 273,3    | 0,0336                | 303,2    | 2,125                 | 288,2    | 10     | 0,87  |
| 16 | $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$<br>$n = 2$        | 297,7    | 0,68                  | 316,8    | 5,23                  | 303,2    | 18     | 0,96  |

Продовження табл. 5.2

| 1  | 2  | 3     | 4                     | 5     | 6                     | 7     | 8   | 9    |
|----|--|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----|------|
| 17 | $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$<br>$\text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$<br>$n = 2$  | 353,2 | $0,222 \cdot 10^{-4}$ | 403,2 | 0,00237               | 423,2 | 26  | 0,50 |
| 18 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$<br>$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br>$n = 2$                   | 282,6 | 2,307                 | 318,1 | 21,65                 | 343,2 | 15  | 0,95 |
| 19 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$<br>$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>$n = 2$                               | 298,2 | $0,653 \cdot 10^{-3}$ | 308,2 | $1,663 \cdot 10^{-3}$ | 313,2 | 25  | 1,60 |
| 20 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$<br>$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>$n = 2$                               | 298,2 | $16,09 \cdot 10^{-3}$ | 308,2 | $37,84 \cdot 10^{-3}$ | 323,2 | 80  | 2,96 |
| 21 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$<br>$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$<br>$n = 2$             | 273,2 | $2,056 \cdot 10^{-5}$ | 313,2 | $109,4 \cdot 10^{-5}$ | 298,2 | 67  | 3,55 |
| 22 | $2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow$<br>$\text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$<br>$n = 2$  | 323,2 | $5,5 \cdot 10^{-3}$   | 358,2 | $294,0 \cdot 10^{-3}$ | 338,2 | 5   | 0,5  |
| 23 | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow$<br>$\text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$<br>$n = 2$  | 273,2 | 0,029                 | 298,2 | 1,04                  | 265,8 | 100 | 3,89 |
| 24 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$<br>$n = 2$ | 298,2 | 1,44                  | 338,2 | 2,01                  | 318,2 | 90  | 2,67 |
| 25 | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$<br>$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$<br>$n = 1$         | 298,2 | 0,765                 | 328,2 | 35,5                  | 313,2 | 15  | 1,85 |

### Домашнє розрахункове завдання № 3

При достатньо повільному введенні розчину речовини В (концентрація  $C_B$ , об'єм  $V_B$ ) у розчин речовини А (концентрація  $C_A$ , об'єм  $V_A$ ) можливе утворення золю (табл. 5.3).

1) Наведіть рівняння хімічної реакції у молекулярній, іонній повній і іонній скороченій формах; розрахуйте, яка речовина взята у надлишку; запишіть формулу міцели золю.

2) Вкажіть, до якого полюсу будуть прямувати частинки золю у полі постійного електричного струму? Як називається це явище? Обчисліть, з якою швидкістю (мм/хв) будуть пересуватися частинки золю, якщо діелектрична проникність середовища  $\epsilon = 80,1$ , в'язкість середовища  $\eta = 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , відстань між електродами 40 см, напруга на електродах дорівнює (**N·50**) В, електрокінетичний потенціал (по модулю) дорівнює  $\xi = (350-5\cdot\text{N}) \text{ мВ}$  (де N – номер Вашого варіанту).

3) Накресліть схему будови подвійного електричного шару, що утвориться на поверхні частинки золю, покажіть і поясніть хід залежності "потенціал – відстань від твердої фази". Нарисуйте як зміниться хід залежності "потенціал – відстань від твердої фази" при зростанні іонної сили розчину.

Таблиця 5.3

| № вар. | A   | C <sub>A</sub> , моль/л | V <sub>A</sub> , мл | B                                 | C <sub>B</sub> , моль/л | V <sub>B</sub> , мл |
|--------|---|-------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1      | NiCl <sub>2</sub>                               | 0,09                    | 84                  | Li <sub>2</sub> S                 | 0,04                    | 50                  |
| 2      | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,068                   | 60                  | KOH                               | 0,05                    | 30                  |
| 3      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 0,015                   | 50                  | BaCl <sub>2</sub>                 | 0,02                    | 47                  |
| 4      | SnCl <sub>2</sub>                               | 0,059                   | 60                  | K <sub>2</sub> S                  | 0,038                   | 44                  |
| 5      | MgCl <sub>2</sub>                               | 0,02                    | 24                  | NaOH                              | 0,057                   | 70                  |
| 6      | NH <sub>4</sub> CNS                             | 0,025                   | 80                  | AgNO <sub>3</sub>                 | 0,05                    | 68                  |
| 7      | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S               | 0,045                   | 95                  | AgNO <sub>3</sub>                 | 0,094                   | 45                  |
| 8      | CaCl <sub>2</sub>                               | 0,03                    | 53                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,095                   | 96                  |
| 9      | BaCl <sub>2</sub>                               | 0,035                   | 50                  | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,067                   | 34                  |
| 10     | BeCl <sub>2</sub>                               | 0,04                    | 67                  | NH <sub>4</sub> OH                | 0,08                    | 60                  |
| 11     | AgNO <sub>3</sub>                               | 0,040                   | 70                  | HCl                               | 0,023                   | 70                  |
| 12     | AlCl <sub>3</sub>                               | 0,05                    | 40                  | NaOH                              | 0,035                   | 73                  |
| 13     | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                 | 0,064                   | 65                  | AgNO <sub>3</sub>                 | 0,03                    | 64                  |
| 14     | NaI   | 0,15                    | 1,0                 | AgNO <sub>3</sub>                 | 0,095                   | 98                  |
| 15     | MnCl <sub>2</sub>                               | 0,03                    | 78                  | NaOH                              | 0,04                    | 45                  |
| 16     | ZnCl <sub>2</sub>                               | 0,063                   | 50                  | K <sub>2</sub> S                  | 0,047                   | 62                  |
| 17     | MnCl <sub>2</sub>                               | 0,089                   | 64                  | K <sub>2</sub> S                  | 0,098                   | 10                  |
| 18     | FeCl <sub>3</sub>                               | 0,034                   | 58                  | NaOH                              | 0,08                    | 35                  |
| 19     | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 0,07                    | 30                  | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,034                   | 63                  |
| 20     | CoCl <sub>2</sub>                               | 0,064                   | 65                  | K <sub>2</sub> S                  | 0,075                   | 25                  |
| 21     | Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,047                   | 96                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,075                   | 60                  |
| 22     | AgNO <sub>3</sub>                               | 0,075                   | 69                  | H <sub>2</sub> S                  | 0,02                    | 41                  |
| 23     | CdCl <sub>2</sub>                               | 0,07                    | 85                  | H <sub>2</sub> S                  | 0,053                   | 52                  |
| 24     | CrCl <sub>3</sub>                               | 0,055                   | 36                  | KOH                               | 0,073                   | 20                  |
| 25     | FeCl <sub>3</sub>                               | 0,06                    | 37                  | Ca(OH) <sub>2</sub>               | 0,01                    | 12                  |

#### Домашнє розрахункове завдання № 4

При вивченні кінетики коагуляції золю, одержаного відповідно до умови задачі № 3, певним коагулянтотом отримали експериментальні дані, наведені у табл. 5.4 ( $v_{\Sigma}$  – сумарна кількість частинок у 1 м<sup>3</sup> золю).

1) Вкажіть, від заряду катіонів чи аніонів буде залежати поріг коагуляції? Оберіть найбільш економічний коагулятор з погляду найменшої його витрати (у моль) з наступного ряду запропонованих речовин: AlCl<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Відповідь обґрунтуйте за допомогою відповідного правила.

2) Графічним методом встановіть можливість застосування рівняння Смолуховського до даного процесу.

3) Визначте час половинної коагуляції і константу швидкості коагуляції за експериментальними даними.

4) Обчисліть теоретичне значення константи швидкості швидкої коагуляції за температури T (див. табл.) і в'язкості середовища  $1 \cdot 10^{-3}$  Па і порівняйте з його дослідним значенням, зробіть висновок.

Таблиця 5.4

| № вар. | Т, К | Експериментальні дані       |       |       |       |      |      |      |      |
|--------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
|        |      | $\tau, c$                   |       |       |       |      |      |      |      |
| 1      | 293  | $\tau, c$                   | 0     | 40    | 60    | 120  | 160  | 200  | 240  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 15    | 13,5  | 11,5  | 8,15 | 6,82 | 5,85 | 4,12 |
| 2      | 298  | $\tau, c$                   | 0     | 40    | 140   | 200  | 280  | 340  | 400  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 2,69  | 2,49  | 2,17  | 2,04 | 1,85 | 1,75 | 1,52 |
| 3      | 303  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 120   | 260  | 360  | 400  | 440  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 5,22  | 4,96  | 4,48  | 2,92 | 2,5  | 2,37 | 2,04 |
| 4      | 308  | $\tau, c$                   | 0     | 50    | 125   | 200  | 300  | 400  | 500  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 20,2  | 19,1  | 15,04 | 9,54 | 5,66 | 2,45 | 0,21 |
| 5      | 293  | $\tau, c$                   | 0     | 25    | 100   | 180  | 240  | 300  | 360  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 20,26 | 16,25 | 9,05  | 6,27 | 5,14 | 4,35 | 3,78 |
| 6      | 298  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 140   | 300  | 360  | 420  | 500  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 10,5  | 8,2   | 5,65  | 3,68 | 2,28 | 1,93 | 1,01 |
| 7      | 313  | $\tau, c$                   | 0,    | 40    | 80    | 120  | 160  | 220  | 300  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 15,1  | 11,12 | 8,88  | 7,44 | 6,3  | 5,17 | 4,57 |
| 8      | 318  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 140   | 200  | 280  | 360  | 410  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 5,20  | 4,35  | 3,65  | 3,26 | 2,82 | 2,51 | 2,05 |
| 9      | 293  | $\tau, c$                   | 0     | 80    | 160   | 240  | 320  | 400  | 480  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 2,72  | 2,35  | 2,12  | 1,95 | 1,79 | 1,65 | 1,43 |
| 10     | 298  | $\tau, c$                   | 0     | 100   | 160   | 200  | 350  | 380  | 420  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 10,5  | 6,44  | 5,3   | 4,75 | 3,56 | 3,16 | 2,98 |
| 11     | 323  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 120   | 180  | 220  | 300  | 360  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 2,69  | 2,44  | 2,24  | 2,07 | 1,99 | 1,89 | 1,81 |
| 12     | 328  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 100   | 140  | 220  | 320  | 380  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 20,1  | 11,54 | 9,02  | 7,40 | 5,46 | 4,12 | 3,68 |
| 13     | 293  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 100   | 140  | 200  | 300  | 400  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 15,0  | 10,0  | 8,11  | 6,82 | 5,49 | 4,17 | 2,96 |
| 14     | 333  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 100   | 300  | 360  | 460  | 520  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 2,7   | 2,54  | 2,28  | 1,58 | 1,41 | 1,22 | 0,94 |
| 15     | 298  | $\tau, c$                   | 0     | 40    | 160   | 260  | 350  | 450  | 500  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 20,2  | 13,47 | 6,82  | 4,81 | 3,88 | 3,16 | 2,78 |
| 16     | 293  | $\tau, c$                   | 0     | 80    | 120   | 240  | 340  | 400  | 480  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 10,5  | 7,0   | 6,0   | 4,25 | 3,24 | 3,04 | 2,71 |
| 17     | 338  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 240   | 360  | 480  | 600  | 800  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 5,22  | 4,35  | 2,83  | 2,30 | 1,95 | 1,68 | 1,15 |
| 18     | 343  | $\tau, c$                   | 0     | 100   | 140   | 220  | 280  | 320  | 400  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 20,3  | 9,02  | 7,45  | 5,48 | 4,59 | 4,18 | 3,20 |
| 19     | 293  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 120   | 260  | 360  | 400  | 500  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 5,23  | 4,18  | 3,84  | 2,92 | 2,50 | 2,37 | 2,11 |
| 20     | 348  | $\tau, c$                   | 0     | 40    | 80    | 120  | 160  | 200  | 260  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 15,0  | 13,5  | 10,2  | 8,15 | 6,82 | 5,85 | 4,53 |
| 21     | 298  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 120   | 180  | 220  | 300  | 380  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 2,7   | 2,44  | 2,24  | 2,07 | 1,99 | 1,82 | 1,65 |
| 22     | 313  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 140   | 300  | 360  | 420  | 480  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 10,5  | 8,2   | 5,65  | 3,68 | 2,28 | 2,03 | 1,88 |
| 23     | 293  | $\tau, c$                   | 0     | 60    | 120   | 180  | 220  | 300  | 380  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 2,69  | 2,45  | 2,23  | 2,09 | 1,97 | 1,83 | 1,64 |
| 24     | 328  | $\tau, c$                   | 0     | 25    | 100   | 180  | 240  | 300  | 360  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 20,30 | 16,25 | 9,07  | 6,27 | 5,14 | 4,35 | 3,57 |
| 25     | 298  | $\tau, c$                   | 0     | 40    | 80    | 120  | 160  | 200  | 240  |
|        |      | $v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}$ | 15,0  | 13,5  | 10,2  | 8,15 | 6,2  | 5,85 | 5,45 |

## 6. ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ ТА ІСПИТУ

### 7 ТЕТРАМЕСТР, ФІЗИЧНА ХІМІЯ

1. Що таке термодинамічна система? Класифікація термодинамічних систем.
2. Напишіть математичний вираз 1-го початку термодинаміки у диференціальній та інтегральній формах. Які величини у цих рівняннях є функціями стану?
3. Що таке теплота і робота?
4. Що таке внутрішня енергія термодинамічної системи? Чи є внутрішня енергія функцією стану?
5. Що таке ентальпія термодинамічної системи?
6. Напишіть формулу, що пов'язує між собою ентальпію та внутрішню енергію термодинамічної системи. Чи є теплота процесу функцією стану?
7. Що таке питома та молярна теплоємності? Розмірності цих величин. Які рівняння використовують для опису залежності теплоємності від температури?
8. Що таке істина і середня теплоємність? Запишіть вираз для  $C_p$  та  $C_v$ . На яку величину відрізняються між собою значення  $C_p$  та  $C_v$  для ідеальних газів?
9. Що таке стандартна теплота утворення хімічної сполуки?
10. Сформулюйте закон Гесса. Які наслідки випливають з нього?
11. Що таке тепловий ефект хімічної реакції? Які реакції називають екзо- і ендотермічними?
12. Рівняння Кірхгоффа у диференціальній формі та його аналіз.
13. Сформулюйте другий закон термодинаміки.
14. Запишіть математичний вираз другого закону термодинаміки для рівноважного та нерівноважного процесів, що проходять у ізольованій системі.
15. За якими формулами обчислюють зміну ентропії у процесі: а) нагрівання (охолодження) речовини, б) фазового перетворення, в) ізобарно-ізотермічного змішування ідеальних газів?
16. Що таке характеристичні функції? Наведіть приклади.
17. Критерії самодовільного протікання процесу та стану рівноваги у ізольованій термодинамічній системі.
18. Що є критерієм самодовільного протікання процесу у закритій термодинамічній системі а) за сталих  $T$  і  $P$ , б) за сталих  $T$  і  $V$ ?
19. Який термодинамічний потенціал слід вибрати у ролі критерію спрямованості реакції, якщо вона проходить за сталого тиску та сталої температури? Яка умова самодовільного проходження процесу, виражена за допомогою цього потенціалу?
20. Який термодинамічний потенціал слід вибрати у ролі критерію спрямованості реакції, якщо вона проходить у закритому автоклаві ( $V = \text{const}$ ) за сталої температури? Яка умова самодовільного проходження процесу, виражена за допомогою цього потенціалу?
21. Запишіть рівняння Гіббса-Гельмгольца.

22. Що таке термодинамічний потенціал? Наведіть приклади термодинамічних потенціалів.

23. Сформулюйте постулат Планка (третій закон термодинаміки).

24. Що таке хімічний потенціал? За якою формулою розраховують хімічний потенціал компонента у суміші ідеальних газів? Що таке стандартний хімічний потенціал?

25. Запишіть вираз закону діючих мас для газозазної хімічної реакції  $aA + bB = cC + dD$ . Вкажіть розмірності констант рівноваги  $K^0$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ . Запишіть формули, які зв'язують між собою значення цих констант рівноваги. Від яких чинників залежить значення констант рівноваги для ідеальної газозазної суміші?

26. Запишіть і прокоментуйте рівняння ізотерми хімічної реакції.

27. Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції в диференціальній формі, їх аналіз.

28. Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції в інтегральній формі. Як, користуючись цими рівняннями, графічно визначити тепловий ефект хімічної реакції?

29. Сформулюйте принцип Ле Шательє-Брауна. Користуючись принципом Ле Шательє-Брауна, поясніть, як впливає на рівноважний вихід продукту екзотермічної реакції  $2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$ : 1) підвищення загального тиску у системі, 2) підвищення температури.

30. Що таке фаза, компонент та число термодинамічних ступенів свободи? Правило фаз Гіббса.

31. Запишіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса та проаналізуйте його для процесу плавлення.

32. Який вигляд приймає рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесів випаровування та сублімації речовини? Користуючись цим рівнянням, поясніть, як залежить температура кипіння рідини від тиску.

33. Нарисуйте схематично діаграму стану води. Вкажіть на цій діаграмі поле пару, рідини, твердого льоду; криві випаровування, возгонки та плавлення. Що таке потрійна точка?

34. Що таке розчин? Способи вираження їх концентрацій.

35. Сформулюйте закон Рауля. Що таке ідеальні розчини? Які причини відхилення від закону Рауля?

36. Які ви знаєте колігативні властивості розчинів? За якими формулами обчислюють підвищення температури кипіння та замерзання розчинів, осмотичний тиск розчинів?

37. Сформулюйте перший та другий закони Коновалова.

38. Наведіть схематично діаграму стану для бінарних летких сумішей у координатах температура кипіння – склад для ідеального розчину та поясніть її.

39. Наведіть схематично діаграму стану для бінарних летких сумішей у координатах температура кипіння – склад для значних відхилень розчину від закону Рауля та поясніть її. Що таке азеотропна точка? азеотропна суміш?

40. Які типи бінарних рідких сумішей з обмеженою розчинністю одна в одній можуть бути? Наведіть типові діаграми стану "температура – склад".

41. Запишіть і поясніть закон розподілу. Що таке екстрагування? Для чого воно використовується?

42. Від яких факторів залежить розчинність газів та твердих речовин у рідинах? Рівняння Генрі та Шредера.

43. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації. Поясніть, чим відрізняються сильні та слабкі електроліти.

44. Що таке ступінь електролітичної дисоціації, константа дисоціації? Запишіть рівняння закону розведення Оствальда.

45. Іонний добуток води. Водневий показник кислотності середовища рН. Що таке кисле, нейтральне та лужне середовище?

46. Що таке гальванічний елемент, анод, катод? Що таке електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента? Запишіть рівняння залежності ЕРС від активності іонів, що беруть участь у електрохімічній реакції (рівняння Нернста).

47. Що таке електродний потенціал та стандартний електродний потенціал?

48. Що таке електроди першого, другого роду, окиснювально-відновні, газові електроди? Наведіть конкретні приклади, запишіть для них рівняння Нернста.

49. Що називається швидкістю хімічної реакції? У яких одиницях вимірюють швидкість гомогенної хімічної реакції?

50. Для реакції  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  ( $a, b, c, d$  – відповідні стехіометричні коефіцієнти) запишіть рівняння для швидкості хімічної реакції та швидкості за кожною речовиною.

51. Які фактори впливають на швидкість хімічної реакції?

52. Як формулюється основний постулат хімічної кінетики?

53. Який фізичний смисл має константа швидкості хімічної реакції? Яка розмірність константи швидкості хімічної реакції?

54. Які фактори впливають на величину константи швидкості хімічної реакції?

55. Що називають молекулярністю хімічної реакції? Чому молекулярність хімічних реакцій не перевищує трьох? В яких випадках молекулярність і порядок реакції збігаються?

56. Що таке механізм хімічної реакції? Що таке елементарна стадія хімічної реакції?

57. Запишіть кінетичне рівняння для необоротної реакції 1-го порядку в диференціальній та інтегральній формі. Вкажіть розмірність константи швидкості.

58. Запишіть кінетичне рівняння для необоротної реакції 2-го порядку у диференціальній формі.

59. Запишіть кінетичне рівняння для необоротної реакції 2-го порядку в інтегральній формі.

60. Як графічно визначити значення константи швидкості необоротної реакції: а) 1-го порядку, б) 2-го порядку?

61. Що означає термін "час напівперетворення"? Як його можна розрахувати для реакцій 1-го, 2-го порядків?

62. Запишіть рівняння Арреніуса для залежності константи швидкості хімічної реакції від температури. Вкажіть назви величин, які входять до цього рівняння, та їх розмірності.

63. Що таке енергія активації хімічної реакції? На основі яких експериментальних даних і яким чином можна розрахувати значення енергії активації?

64. Як формулюється правило Вант-Гоффа для температурної залежності швидкості хімічної реакції? Для яких реакцій воно використовується?

65. На основі яких експериментальних даних і яким чином можна розрахувати значення енергії активації та передекспоненційного множника графічним методом?

66. Який вигляд має графік залежності логарифма константи швидкості хімічної реакції від  $T^{-1}$ ? Що можна визначити за цим графіком?

67. Нарисуйте енергетичну діаграму хімічної реакції і поясніть, як тепловий ефект хімічної реакції пов'язаний з енергіями активації прямої та оборотної реакцій.

68. Які реакції називаються складними? Їх класифікація.

69. Які реакції називають ланцюговими? Назвіть основні стадії ланцюгової реакції на прикладі взаємодії хлору і водню.

70. Якими особливостями характеризується кінетика ланцюгових хімічних реакцій?

71. Що таке ланцюгові реакції з нерозгалуженим і розгалуженим ланцюгами? Наведіть конкретні приклади.

72. Нарисуйте графік залежності швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від тиску та прокоментуйте його. Від чого залежать границі спалахування у розгалужених ланцюгових реакціях?

73. Нарисуйте діаграму, що ілюструє залежність швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від тиску та температури? Що таке півострів спалахування?

74. Які реакції називають фотохімічними? Назвіть особливості цих реакцій. Сформулюйте закони фотохімії.

75. Що таке каталіз? Назвіть основні особливості каталітичних реакцій. Класифікація каталітичних процесів.

76. Що таке каталізатор хімічної реакції? Як змінюється енергія активації реакції при введенні каталізатора до системи?

77. Що таке гетерогенна хімічна реакція? Назвіть особливості кінетики та стадії гетерогенних процесів. Лімітувальна (швидкістьвизначальна) стадія.

78. Що називається процесом дифузії? Запишіть математичний вираз першого закону Фіка. Від яких чинників і як залежить швидкість дифузії?



## 8 ТЕТРАМЕСТР, КОЛОЇДНА ХІМІЯ

1. Що таке дисперсна система? Ознаки дисперсних систем.
2. Що таке дисперсність і питома поверхня? Виведіть рівняння, що зв'язує питому поверхню і дисперсність для сферичних частинок.
3. За якими ознаками класифікують дисперсні системи?
4. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища.
5. Що таке вільнодисперсні та зв'язанодисперсні системи? Класифікація дисперсних систем за розміром частинок (за дисперсністю).
6. Що таке поверхневий натяг? Його фізичний смисл. В яких одиницях він вимірюється?
7. Як поверхневий натяг залежить від природи речовини, що утворює поверхню (міжмолекулярної взаємодії)?
8. Як і чому залежить поверхневий натяг рідин від температури? Що таке температурний коефіцієнт поверхневого натягу?
9. Запишіть рівняння Гіббса-Гельмгольца для повної поверхневої енергії.
10. Як впливає кривизна поверхні і природа рідини на її внутрішній тиск? Запишіть та прокоментуйте рівняння Лапласа.
11. Які причини підняття (опускання) рідин у капілярах? Запишіть рівняння Жюрена.
12. Запишіть і прокоментуйте рівняння Томсона-Кельвіна.
13. Що називають адсорбцією? Класифікація адсорбційних процесів. Що таке адсорбент і адсорбат?
14. Що таке поверхнева активність? Що таке поверхнево-активні (ПАР) і поверхнево-інактивні речовини? Будова молекул ПАР (наведіть приклади).
15. Ізотерма адсорбції Генрі (запишіть рівняння ізотерми та зобразіть графічно). При яких умовах виконується при адсорбції закон Генрі?
16. Основні положення адсорбційної теорії Ленгмюра. Рівняння і графік ізотерми Ленгмюра в загальній (нелінійній) та лінійній формах.
17. Запишіть емпіричне адсорбційне рівняння Фрейндліха. У яких випадках його використовують? Як графічно визначити константи в цьому рівнянні?
18. Основні положення теорії БЕТ. Рівняння і графік ізотерми БЕТ.
19. Який знак має зміна енергії Гіббса при адсорбції? Який знак має тепловий ефект при адсорбції (це екзотермічний чи ендотермічний процес)?
20. Що таке адгезія і когезія? Що таке робота адгезії і когезії і за допомогою яких рівнянь їх можна обчислити?
21. Що таке змочування? Що таке крайовий кут змочування? Наведіть рівняння Юнга.
22. Охарактеризуйте гідрофільні і гідрофобні поверхні. Як можна вплинути на змочування поверхні?
23. Як записується умова розтікання рідини по поверхні твердого тіла або іншої рідини? Як розрахувати коефіцієнт розтікання?

24. Поясніть, як будуть орієнтуватися молекули аліфатичних спиртів (або кислот) при адсорбції їх: а) з водних розчинів на активованому вугіллі, б) з водних розчинів на межі розчин/повітря.

25. Особливості адсорбції іонів із розчинів. Правила Фаянса-Панетта.

26. Ліотропні ряди. Розташуйте іони  $Ba^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cs^+$  у порядку зростання їхньої адсорбційної здатності.

27. Що таке іонообмінні адсорбенти? Будова іонітів. Класифікація іонітів.

28. Що становлять собою іоніти? Наведіть приклад реакції іонного обміну на катіоніті і аніоніті.

29. Що таке обмінна ємність іоніту? Що називають повною і динамічною обмінною ємністю іоніту та як їх визначають? Одиниці вимірювання ПОЄ і ДОЄ. Чому відрізняються значення ПОЄ (СОЄ) і ДОЄ?

30. Запишіть і поясніть рівняння Нікольського.

31. Електрокінетичні явища. Рівняння Гельмгольца-Смолуховського для електрофорезу і електроосмосу.

32. Що таке броунівський рух? Що є причиною його виникнення? Що таке середній квадратичний зсув? Як, вимірявши його, визначити розмір колоїдної частинки?

33. Як можна визначити розмір дисперсних частинок або їх концентрацію у ліозолях за осмотичним тиском?

34. За яким рівнянням обчислюють коефіцієнт дифузії частинок в колоїдних системах? В яких системах коефіцієнт дифузії вище: у колоїдних системах чи в істинних розчинах? Чому?

35. Дифузійно-седиментаційна рівновага в золях, гіпсометричний закон. Які дисперсні системи підкорюються цьому закону?

36. Які сили діють на сферичну частинку, що седиментує в гравітаційному полі? Виведіть формулу для швидкості седиментації.

37. Напишіть рівняння для швидкості седиментації в гравітаційному полі. Зміненням яких параметрів системи можна змінювати швидкість осадження частинки?

38. Для чого використовують седиментаційний аналіз? На якому рівнянні ґрунтується цей аналіз?

39. За якою ознакою дисперсні системи розподіляють на ліофобні і ліофільні? Чим пояснюється самодовільне зростання міжфазної поверхні при утворенні ліофільних дисперсних систем?

40. Якими методами отримують ліофобні дисперсні системи? Наведіть приклади.

41. На що витрачається робота при роздрібненні матеріалів? В чому полягає сутність ефекту Ребіндера (адсорбційне зниження міцності тіл)?

42. Які фактори сприяють утворенню більш дрібних частинок при конденсаційному методі утворення дисперсних систем?

43. Сформулюйте правило Фаянса-Панета і використайте його для написання формули міцели золю, що утворюється в результаті взаємодії у водному розчині за реакцією:  $AgNO_3 + KCl \rightarrow \dots$  у надлишку кожного з компонентів.

44. Термодинамічні і кінетичні фактори стійкості ліофобних дисперсних систем. Перелічить їх і коротко охарактеризуйте.

45. Назвіть види стійкості дисперсних систем за класифікацією Пескова. В чому полягає відмінність між ліофільними і ліофобними колоїдними системами?

46. Що таке коагуляція, коалесценція, ізотермічна перегонка, флокуляція, пептизація?

47. Чим обумовлена агрегативна нестійкість ліофобних дисперсних систем? Які процеси самодовільно проходять в цих системах?

48. Основні положення теорії швидкої коагуляції Смолюховського.

49. Напишіть рівняння для швидкості коагуляції за теорією Смолюховського. Що таке час половинної коагуляції? Як можна визначити час половинної коагуляції? Як визначити константу швидкості швидкої коагуляції?

50. Що таке поріг коагуляції? Сформулюйте правило Шульце-Гарді.

51. Частинки золю заряджені негативно. Порівняйте величини порогів швидкої коагуляції, що викликають електроліти CsCl і AlCl<sub>3</sub>. Відповідь поясніть.

52. Які існують способи захисту ліофобних золів від коагуляції? Які речовини найчастіше використовують у ролі стабілізаторів золів?

53. Опишіть ефект Тіндаля. Рівняння Релея і його аналіз.

54. Використовуючи рівняння Релея, поясніть, чому небо має блакитний колір.

55. Що таке опалесценція? Чим зумовлене це явище?

56. Чим ультрамікроскоп відрізняється від звичайного оптичного мікроскопа?

57. Чим визначається мінімальний розмір об'єкта (розрізнявальна здатність), який можна спостерігати у світловому мікроскопі? Чому приблизно дорівнює ця величина?

58. Чому роздільна здатність електронної мікроскопії вища, ніж в світловій мікроскопії?

59. Чим турбидиметрія відрізняється від нефелометрії? Для визначення яких характеристик дисперсних систем використовують ці методи?

60. Класифікація ПАР. Нарисуйте можливі варіанти вигляду залежності поверхневого натягу розчину від концентрації ПАР. Що таке ККМ?

61. Що таке ККМ? Методи визначення ККМ.

62. На чому ґрунтується використання ПАР у якості стабілізаторів дисперсних систем? В чому полягає механізм миючої дії розчинів ПАР?

63. Що таке гідрофільно-ліпофільний баланс? Числа ГЛБ.

64. Яке явище називають сольобілізацією? Чим обумовлене це явище? Яке практичне значення цього явища?

65. Що таке високомолекулярна сполука (ВМС), полімер? Що таке набрякання, степінь набрякання?

66. Запишіть в диференціальній і інтегральній формах кінетичне рівняння для процесу набрякання.

67. Яким чином можна визначити константу швидкості набрякання полімеру? Як і чому впливає температура на швидкість набрякання?

68. Що таке ізоелектрична точка? Як і чому впливає рН розчину на максимальний ступінь набрякання  $\alpha_{\max}$  (нарисуйте графік)? Відповідь пояснити.

69. Що таке емульсія? Що таке пряма і зворотна емульсії? Яким способом стабілізують емульсії? Класифікація емульсій за концентрацією.

70. Що таке піна? Чим піна відрізняється від газової емульсії? Основні властивості пін.

71. Що таке аерозоль? Класифікація аерозолів.

## 7. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
2. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
3. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Вінниця: Нова Книга, 2007. – 496 с.
4. Слободнюк Р.Є. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Компакт-ЛВ, 2007. – 336 с.
5. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – Київ: Ірпінь: ВТФ "Перун", 2007. – 512 с..
6. Воловик Л.С. Фізична хімія. – Київ: Фірма "ІНКОС", Центр навчальної літератури, 2007. – 196 с.
7. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – Київ: Центр учбової літератури, 2009. – 312 с.
8. Костржицький А.І. Калінов О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.