

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

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
З ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ  
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»  
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»  
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ  
«151 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ  
ТЕХНОЛОГІЇ»**

**Дніпро 2023**

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
З ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ  
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»  
ЗА ОСВІТНІМ РІВНЕМ «БАКАЛАВР»  
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ  
«151 АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ  
ТЕХНОЛОГІЇ»

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії  
Протокол № 11 від 12.06.2023 р.

Методичні вказівки з організації самостійної роботи студентів з дисципліни «Фізична хімія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності «151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» / Укл.: В.С. Проценко – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 26 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 хімія» за освітнім рівнем «Бакалавр» для студентів спеціальності «151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології»

Укладач ПРОЦЕНКО Вячеслав Сергійович

Авторська редакція

Підписано до друку 11.09.23. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.  
Умов. друк. арк. 1,18. Обл.-вид. арк. 1,24. Тираж 100 прим. Зам. № 104.  
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 самостійну проробку студентів .....	5
3. Приклади розв'язання типових задач з фізичної хімії .....	5
4. Завдання для індивідуального самостійного виконання .....	18
5. Перелік питань для підготовки до контрольних робіт та заліку ...	22
6. Список рекомендованої літератури для самостійної роботи .....	26

## ВСТУП

Методичні вказівки призначені для організації самостійної роботи з дисципліни "Фізична хімія" для студентів спеціальності 151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології.

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 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

Тема 1.1 – Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки. (Предмет і зміст курсу фізичної хімії. Основні поняття термодинаміки: термодинамічні системи, термодинамічні параметри, термодинамічна рівновага, оборотні и необоротні процеси. Внутрішня енергія, теплота і робота. Перше начало термодинаміки, ентальпія. Рівняння для обчислення роботи, зміни ентальпії і внутрішньої енергії у різних процесах. Теоретичні і експериментальні методи фізичної хімії. Закон Гесса. Стандартні ентальпії утворення і згоряння сполук. Залежність теплового ефекту процесу від температури. Зміна ентальпії і теплоємності при фазових переходах).

Тема 1.2 – Другий закон термодинаміки. (Термодинамічні процеси (рівноважні і нерівноважні, довільні та недовільні). Другий закон термодинаміки. Ентропія. Рівняння Клаузіуса. Ентропія як критерій спрямованості довільних процесів в ізольованих системах. Обчислення зміни ентропії в різних процесах. Постулат Планка. Обчислення абсолютної ентропії речовини у ході хімічної реакції).

Тема 1.3 – Критерії спрямованості процесів і умови рівноваги. (Об'єднаний вираз першого і другого начала термодинаміки. Енергія Гіббса і енергія Гельмгольца як критерій спрямованості і границі перебігання процесів у закритих системах. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Хімічний потенціал. Критерій спрямованості процесів і умови рівноваги у відкритих системах).

Тема 1.4 – Хімічна рівновага. (Закон діючих мас. Стандартна і 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 і ізохори хімічної реакції. Вплив температури, тиску і домішки інертних газів на зсув рівноваги. Обчислення констант рівноваги із стандартних величин термодинамічних функцій).

Тема 1.5 – Електрична провідність розчинів. (Механізм переносу струму у розчинах електролітів. Електрична провідність розчинів. Рухливість іонів, її залежність від температури, природи іонів і в'язкості розчинника. Закон незалежного руху іонів Кольрауша. Електропровідність твердих та розплавлених електролітів).

Тема 1.6 – Рівноважні електродні процеси. (Механізм виникнення електродного потенціалу. Рівняння Нернста. Стандартні електродні потенціали у водневій шкалі. Класифікація електродів. Електроди для вимірювання рН розчинів. Електроди порівняння. Взаємні перетворення хімічної і електрохімічної енергії).

Тема 1.7 – Хімічна кінетика. Загальні поняття. Формальна кінетика. (Основні поняття хімічної кінетики. Термодинамічні та кінетичні критерії перебігання хімічних реакцій. Швидкість хімічної реакції: середня та істинна швидкість, швидкість за речовиною. Експериментальні методи визначення швидкості хімічних реакцій. Закон діючих мас – основний постулат хімічної кінетики. Константа швидкості. Фактори, що впливають на швидкість реакцій. Кінетична класифікація хімічних реакцій).

Тема 1.8 – Вплив температури на швидкість хімічних реакцій. (Правило Вант-Гоффа. Коефіцієнт Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Дослідне визначення енергії активації).

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

Проробка розділів, які не викладаються на лекціях:

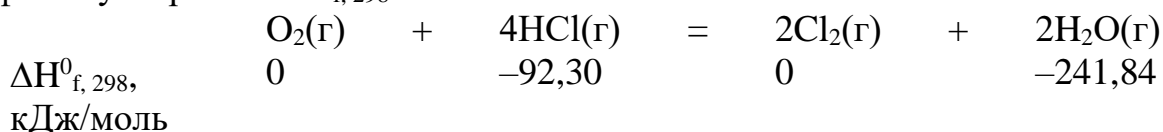
- діаграми плавкості,
- розчини електролітів,
- теорії хімічної кінетики,
- кінетика складних реакцій,
- каталіз.

## 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:

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

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

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

$$\Delta U_T = \Delta H^0_T - \Delta nRT.$$

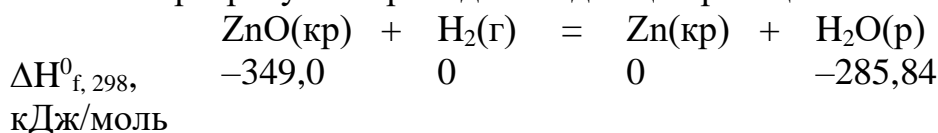
$$\text{Якщо } T = 298 \text{ К, то } \Delta U_{298} = \Delta H^0_{298} - \Delta nR \cdot 298.$$

$\Delta n$  – 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:

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

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

б) аналогічні розрахунки проводимо і для цієї реакції:



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

$\Delta H^0_{298} > 0$ , 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  $\text{H}_2$  (сума коефіцієнтів 1))

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

**Задача 2.** Розрахувати стандартний ізобарний тепловий ефект реакції  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$  за температури  $T = 1000 \text{ К}$ .

Розв'язок

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

	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	+	$2\text{H}_2(\text{г})$	=	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$
$\Delta H^0_{f, 298}$ , 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
Температурний 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 Кірхгоффа:

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

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  $\Delta H_{1000}^0$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= -311,42 \cdot 10^3 + (-73,526) \cdot (1000 - 298) + \frac{1}{2} (90,31 \cdot 10^{-3}) \cdot (1000^2 - 298^2) + \\ &\frac{1}{3} (-16,52 \cdot 10^{-6}) \cdot (1000^3 - 298^3) + \frac{1}{4} (-5,07 \cdot 10^{-9}) \cdot (1000^4 - 298^4) - \\ &- (-1,004 \cdot 10^5) \cdot \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = -328745. \end{aligned}$$

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  $298 \text{ К}$ . 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  $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298 \cdot \Delta S^0_{298} = -566,02 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-172,63) = -514576,26$  (Дж/моль).

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

**Задача 4.** Для хімічної реакції  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\alpha) + 3\text{CO}_2(\text{г})$  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:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta d M_3 + \Delta c' M_{-2}),$$

де  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_{298}$  – 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  $\Delta H^0_{f, 298}$ , стандартні ентропії  $S^0_{298}$ , а також значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$ ,  $d$  у рівняннях для температурної залежності теплоємності:

Розрахунок		$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр})$	$+ 3\text{CO}(\text{г})$	$= 2\text{Fe}(\alpha)$	$+ 3\text{CO}_2(\text{г})$
енгальпії,	$\Delta H^0_{f, 298}$ , кДж/моль	-821,32	-110,5	0	-393,51
ентропії та відповідних коефіцієнтів у ході реакції:	$S^0_{298}$ , 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
	$c \cdot 10^6$	–	–	–	–
	$d \cdot 10^9$	–	–	–	–
	Температурний інтервал	298–1000	298–2500	298–700	298–2500

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

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

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

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

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

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

Для температури  $T = 600$  К згідно з табличними даними  $M_0 = 0,1962$ ,  $M_1 = 0,0759 \cdot 10^3$ ;  $M_2 = 0,0303 \cdot 10^6$ ;  $M_3 = 0,01246 \cdot 10^9$ ;  $M_4 = 0,1423 \cdot 10^{-5}$ .

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

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

**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  $T = 1000$  К, якщо для цієї температури величина стандартної зміни енергії Гіббса у ході реакції дорівнює  $\Delta G_{1000}^0 = -636,664$  кДж/моль.

Розв'язок

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

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

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

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

**Задача 6.** За температури 823 К за реакцією  $2A(g) + B(g) = D(g)$  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:

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

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  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$ , де зміна кількості газоподібних речовин для даної реакції  $\Delta n = 1 - (2 + 1) = -2$ , то маємо:

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

**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-реактивів, 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  $T_1 = 40$  °С, а за тиску  $P_2 = 755$  мм рт. ст. кипить за  $T_2 = 60$  °С. Розрахувати молярну та питому теплоту випаровування хлороформу, а також зміну ентропії при випаровуванні за температури 60 °С.

### Розв'язок

Молярну теплоту випаровування знаходимо за рівнянням:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{8,314 \cdot 313 \cdot 333}{333 - 313} \ln \frac{755}{369} = 31019 \text{ (Дж/моль)}.$$

(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  $(C_2H_5)_2O$  за температури 293 К дорівнює  $5,89 \cdot 10^4$  Па. Визначити тиск пари ефіру над 3 мас.% розчином аніліну  $C_2H_5NH_2$  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  $K=2,5 \cdot 10^{-5}$  (при температурі 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  $pH = -\lg [H^+] = -\lg (C\alpha) = -\lg (0,05 \cdot 0,022) = 2,96$ .

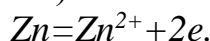
**Задача 13. (Варіант 1).** Для гальванічного елемента



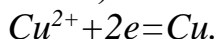
розрахувати значення електрорушійної сили (ЕРС) при  $T=298$  К, якщо активності іонів у розчині дорівнюють  $a_1=0,01$ ,  $a_2=0,2$ , а також відомі стандартні електродні потенціали  $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$  В і  $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337$  В.

Розв'язок

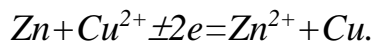
Анодна напівреакція (окислення):



Катодна напівреакція (відновлення):



Рівняння сумарної реакції:



Потенціал електродів знаходимо за рівнянням Нернста:

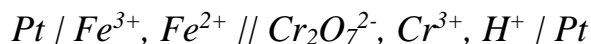
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} = -0,763 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 0,01 = -0,822 \text{ (В)}.$$

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

Значення ЕРС гальванічного елемента:

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

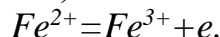
**Задача 13. (Варіант 2).** Для окислювально-відновного гальванічного елемента



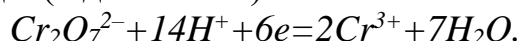
розрахувати значення електрорушійної сили (ЕРС) при  $T=298\text{ K}$ , якщо активності іонів у розчині дорівнюють  $a_{Fe^{3+}}=0,045$ ,  $a_{Fe^{2+}}=0,08$ ,  $a_{Cr_2O_7^{2-}}=0,1$ ,  $a_{Cr^{3+}}=0,52$ ,  $a_{H^+}=0,01$ ,  $a_{H_2O}=1$ . Стандартні електродні потенціали  $E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt}^0 = 0,771\text{ В}$ ,  $E_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+|Pt}^0 = 1,333\text{ В}$ .

**Розв'язок**

Анодна напівреакція (окислення):



Катодна напівреакція (відновлення):



Рівняння сумарної реакції:



Потенціал електродів знаходимо за рівнянням Нернста:

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

$$E_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+} = E_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot a_{H^+}^{14}}{a_{Cr^{3+}}^2 \cdot a_{H_2O}^7} =$$

$$= 1,333 + \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96500} \ln \frac{0,1 \cdot 0,01^{14}}{0,52^2 \cdot 1^7} = 1,053\text{ (В)}.$$

Значення ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E_+ - E_- = E_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+} - E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = 1,053 - 0,756 = 0,297\text{ (В)}.$$

**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" (хв<sup>-1</sup>). 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:

$\tau_A$ , хв	0	1150	2050	3600
$C_A$ , моль/дм <sup>3</sup>	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  $A$  у момент часу  $\tau$  з початку реакції,  $C_{A0}$  – початкова (вихідна) концентрація  $A$ .

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

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

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



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

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

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

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

Значення константи швидкості, розраховані за рівнянням для першого порядку, практично сталі (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.

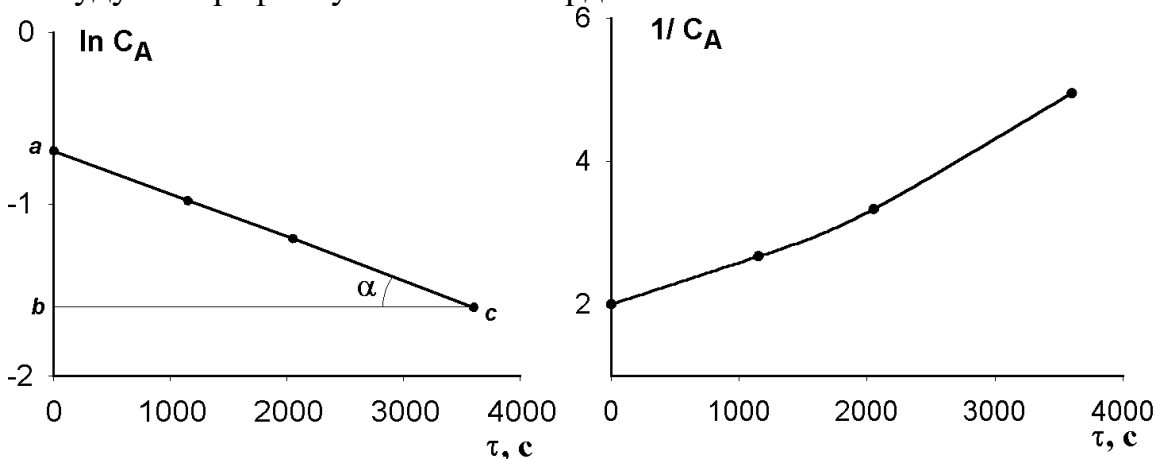
Розв'язок

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:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 393 \cdot 413}{413 - 393} \ln \frac{1,98 \cdot 10^{-3}}{4,02 \cdot 10^{-4}} = 107577 \text{ (Дж/моль)} = 107,577 \text{ (кДж/моль)}.$$

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. ЗАВДАННЯ ДЛЯ ІНДИВІДУАЛЬНОГО САМОСТІЙНОГО ВИКОНАННЯ

##### *Домашнє розрахункове завдання № 1*

Для заданої реакції (табл. 1) визначити:

1. Стандартний ізобарний та ізохорний теплові ефекти за температури 298 К.
2. Стандартну зміну ентропії за температури 298 К.
3. Стандартну зміну енергії Гіббса за температури 298 К.
4. Стандартну константу рівноваги  $K^0$ , емпіричні константи рівноваги  $K_p$  та  $K_C$  при 298 К.
5. Яким чином впливає підвищення температури та збільшення тиску на значення константи рівноваги та на вихід продуктів реакції (відповідь детально обґрунтувати, користуючись принципом Ле Шательє-Брауна).

Таблиця 1

<i>№ вар.</i>	<i>Реакція</i>	<i>№ вар.</i>	<i>Реакція</i>
1	$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	16	$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{r})$
2	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}(\text{r})$	17	$2\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{r}) + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	18	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{n-C}_6\text{H}_{14}(\text{r})$
4	$2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	19	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$
5	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	20	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$
6	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	21	$2\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$
7	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{H}_2$	22	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO}$
8	$2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	23	$4\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{r}) + 11\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 4\text{HCOOH}(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
9	$\text{C}(\text{графіт}) + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	24	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_{12}(\text{r})$
10	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	25	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{r}) + \text{HCl}$
11	$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	26	$\text{n-C}_6\text{H}_{14}(\text{r}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 4\text{H}_2$
12	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH}(\text{r})$	27	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2$
13	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	28	$2\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
14	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) \rightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$	29	$2\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + \text{H}_2$	30	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

## Домашнє розрахункове завдання № 2

Для електрохімічного елемента (таблиця 2, числа під кожним видом іонів відповідають активності відповідного реагенту) для температури  $T = 298 \text{ K}$ :

1. Записати рівняння реакцій, що відбуваються на катоді, аноді та гальванічному елементі у цілому;
2. Обчислити стандартне значення ЕРС;
3. Обчислити стандартну константу рівноваги електрохімічної реакції;
4. Обчислити електродні потенціали півелементів при заданих активностях іонів;
5. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента при заданих активностях іонів.

Стандартні електродні потенціали для розрахунку візьміть у довіднику [Краткий справочник физико-химических величин] або у методичних вказівках № 1395 чи іншій довідковій літературі.

Таблиця 2

№ вар.	Електрохімічний елемент	№ вар.	Електрохімічний елемент
1	Pt   $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{OH}^-$    $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$   Pt 0,1 0,02 0,1 0,05 0,01	16	Pt   $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$    $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$   Pt 0,30 0,1 0,002 0,002
2	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sn}^{2+}$   Pt 0,32 0,12 0,17 0,44	17	Pt   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$    $\text{UO}_2^+$ , $\text{U}^{4+}$ , $\text{H}^+$   Pt 0,01 0,02 0,24 0,03 0,001
3	Pt   $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$    $\text{V}^{3+}$ , $\text{V}^{2+}$   Pt 0,2 0,05 0,3 0,2	18	Pt   $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$    $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$   Pt 0,01 0,02 0,03 0,07
4	Pt   $\text{I}_3^-$ , $\text{I}^-$    $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$   Pt 0,1 0,2 0,07 0,08	19	Pt   $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sn}^{2+}$    $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{H}^+$   Pt 0,01 0,02 0,05 0,01 0,01
5	Pt   $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$    $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Tl}^+$   Pt 0,1 0,2 0,4 0,3	20	Pt   $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{OH}^-$    $\text{MnO}_4^-$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{OH}^-$   Pt 0,3 0,5 0,002 0,01 1 0,003
6	Pt   $\text{UO}_2^{2+}$ , $\text{UO}_2^+$    $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$   Pt 0,01 0,02 0,02 0,002	21	Pt   $\text{ClO}_4^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{OH}^-$    $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$   Pt 0,16 0,14 0,003 0,2 0,1
7	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$   Pt 0,023 0,01 0,003 0,001	22	Pt   $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$    $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$   Pt 0,1 0,04 0,003 0,02
8	Pt   $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sn}^{2+}$    $\text{ClO}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$   Pt 0,12 0,14 0,26 0,34 0,03	23	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{V}^{3+}$ , $\text{V}^{2+}$   Pt 0,32 0,06 0,07 0,01
9	Pt   $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$    $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$   Pt 0,03 0,02 0,06 0,04	24	Pt   $\text{H}^+$ , $\text{H}_2$    $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$   Pt 0,1 1 атм 0,04 0,003
10	Pt   $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$    $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_2^-$ , $\text{OH}^-$   Pt 0,06 0,04 0,03 0,02 0,07	25	Pt   $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{OH}^-$    $\text{Tl}^{3+}$ , $\text{Tl}^+$   Pt 0,01 0,02 0,005 0,04 0,03
11	Pt   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$    $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$   Pt 0,02 0,05 0,009 0,01	26	Pt   $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$    $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{H}^+$   Pt 0,06 0,02 0,02 0,15 0,008

12	Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>    Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sup>3+</sup> , H <sup>+</sup>   Pt 0,03 0,14 0,15 0,01 0,2	27	Pt   Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>    Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sup>3+</sup> , H <sup>+</sup>   Pt 0,2 0,04 0,06 0,14 0,001
13	Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>    Π <sup>3+</sup> , Π <sup>+</sup>   Pt 0,03 0,14 0,15 0,01	28	Pt   H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub>    S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Pt 0,01 2 атм 0,05 0,007
14	Pt   Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>    Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>   Pt 0,3 0,2 0,002 0,03	29	Pt   V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>    Π <sup>3+</sup> , Π <sup>+</sup>   Pt 0,032 0,026 0,06 0,02
15	Pt   V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>    Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup>   Pt 0,3 0,2 0,002 0,03	30	Pt   V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>    Π <sup>3+</sup> , Π <sup>+</sup>   Pt 0,01 0,02 0,07 0,08

### Домашнє розрахункове завдання № 3

За значеннями констант швидкості хімічної реакції при двох температурах (табл. 3) визначити:

1. Енергію активації.
2. Передекспоненційний множник у рівнянні Арреніуса.
3. Константу швидкості за температури T<sub>3</sub>.
4. Кількість вихідної речовини, витраченої за час τ (хв), якщо початкова концентрація дорівнює C<sub>0</sub> (моль/дм<sup>3</sup>) (температура T<sub>3</sub>).
5. Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі температур від T<sub>1</sub> до T<sub>2</sub>.

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

Таблиця 3

№	Реакція	T <sub>1</sub> , K	k <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> , K	k <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> , K	τ	C <sub>0</sub>
1	H <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub> → 2HBr n = 2	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,09
2	H <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub> → 2HBr n = 2	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	H <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> → 2HI n = 2	599,0	0,0015	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	H <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> → 2HI n = 2	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	2HI → H <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> n = 2	456,2	0,942·10 <sup>-6</sup>	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	2HI → H <sub>2</sub> + I <sub>2</sub> n = 2	628,4	0,809·10 <sup>-4</sup>	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	2NO → N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> n = 2	1525,2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	2NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + 2O <sub>2</sub> n = 2	986,0	6,72	1165,0	977,0	1058,2	65	1,75
9	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,5O <sub>2</sub> n = 1	298,2	0,002	288,2	0,475·10 <sup>-3</sup>	338,2	32	0,93

10	$\text{PH}_3 \rightarrow 0,5\text{P}_2 + 1,5\text{H}_2$ $n = 1$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ $n = 1$	552,2	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593,2	$0,132 \cdot 10^{-2}$	688,2	35	2,5
12	$\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $n = 1$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67
13	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $n = 2$	288,2	$0,31 \cdot 10^{-3}$	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ $n = 1$	655,0	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745,0	$67,6 \cdot 10^{-2}$	698,2	104,5	0,8
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$ $n = 2$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$ $n = 2$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$ $n = 2$	353,2	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298,2	$0,653 \cdot 10^{-3}$	308,2	$1,663 \cdot 10^{-3}$	313,2	25	1,60
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	298,2	$16,09 \cdot 10^{-3}$	308,2	$37,84 \cdot 10^{-3}$	323,2	80	2,96
21	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $n = 2$	273,2	$2,056 \cdot 10^{-5}$	313,2	$109,4 \cdot 10^{-5}$	298,2	67	3,55
22	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ $n = 2$	323,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	358,2	$294,0 \cdot 10^{-3}$	338,2	5	0,5
23	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$ $n = 2$	273,2	0,029	298,2	1,04	265,8	100	3,89
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$ $n = 2$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ $n = 1$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85

26	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$ $n = 1$	298	0,003	300	0,005	338,2	10	0,33
27	$\text{PH}_3 \rightarrow 0,5\text{P}_2 + 1,5\text{H}_2$ $n = 1$	953	0,018	925	0,0041	988	75	0,7
28	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ $n = 1$	552	$0,6 \cdot 10^{-4}$	598	0,2	688	15	0,5
29	$\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $n = 1$	283	1,00	315	8,1	383	10	1,01
30	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $n = 2$	288	$3 \cdot 10^{-4}$	313	0,0081	310	50	0,92

## 5. ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ ТА ЗАЛІКУ

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 впливають з нього?

11. Що таке тепловий ефект хімічної реакції? Які реакції називають екзо- і ендотермічними?

12. Рівняння Кірхгофа 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 компоненту у суміші ідеальних газів? Що таке стандартний хімічний потенціал?
25. Запишіть вираз закону діючих мас для газофазної 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 газової 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 енергії 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?

## **6. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ**

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