ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. М. Коцюбинського

Василінич Т.М.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ТА ЗАВДАННЯ ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ З КУРСУ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»

Вінниця – 2025

Методичні вказівки та завдання до самостійної роботи з курсу "Фізична хімія" для здобувачів СВО бакалавр спеціальностей 102 Хімія, 014.06 Середня освіта (Хімія), 014.05 Середня освіта (Біологія та здоров'я людини) / **укладач Т. М. Василінич.** Вінниця : ВДПУ, 2025. 76 с.

Укладач: Василінич Т.М., кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

Рецензенти:

Сакалова Г.В., доктор технічних наук, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ;

Крикливий Р.Д., кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії ВДПУ імені Михайла Коцюбинського.

Методичні вказівки та завдання до самостійної роботи з курсу "Фізична хімія" розглянуто і схвалено на засіданні Вченої ради природничо-географічного факультету

Протокол від 10.08.2025 року № 2

ВСТУП

Важливою складовою процесу підготовки кваліфікованих фахівців, здатних якісно вирішувати різноманітні задачі професійної діяльності, є самостійна робота здобувачів під час їх навчання у закладі вищої освіти. Методичні вказівки та завдання до самостійної роботи з курсу “Фзична хіміія” складені відповідно до програм хімічних та біологічних спеціальностей педагогічних університетів. Дані вказівки ставлять за мету закріпити теоретичний матеріал з курсу фізичної хімії, сприяти розвитку логічного мислення майбутніх фахівців, отриманню навичок та умінь самостійно проводити математичну обробку експериментальних даних, осмислювання їх.

Внаслідок великого різноманіття розрахункових задач з фізичної хімії від простіших, які потребують лише підстановки величин у відомі формули, до задач, при розв’язанні яких необхідна творча самостійна робота, неможливо виробити єдиний ключ до їх рішення.

Важливою передумовою успішного рішення розрахункових задач з фізичної хімії є глибоке засвоєння теоретичного матеріалу, а також певний мінімум математичних знань і вмінь.

Кожен розділ містить основні теоретичні питання, а також приклади виконання типових завдань та контрольні питання, вправи і задачі для перевірки знань. Довідковий матеріал, необхідний в процесі виконання контрольних завдань, вправ і задач, винесено як додатки до методичних вказівок. До кожного розділу методичних вказівок підібрані запитання, які мають сприяти глибокому засвоєнню основних теоретичних положень фізичної хімії та спрямовувати студентів на опрацювання головних питань курсу при їх самостійній роботі з різними літературними джерелами.

Використання цих методичних вказівок підвищить ефективність навчального процесу і дозволить студентам глибше оволодіти теоретичним матеріалом та закріпити його при виконанні завдань та розв’язуванні задач.

ЗМІСТ

Ідеальні гази……. 5
Реальні гази…….. 6
Перший закон термодинаміки…… 10
Теплоємність…… 11
Робота розширення ідеального газу……... 12
Застосування 1-го закону термодинаміки до різних процесів……..... 13
Термохімія……..15
Другий закон термодинаміки……..19
Хімічна кінетика…….. 27
Хімічна рівновага……. 36
Розчини неелектролітів та електролітів……..... 42
Осмос. Осмотичний тиск…… 45
Закон розподілу Нернста. Екстракція ……47
Електроліз. Закони Фарадея…… 53
Електропровідність розчинів……...57
Електрорушійні сили і рівноважні електродні потенціали……. 64
Рекомендована література……... 73
Додатки……. 74

ІДЕАЛЬНІ ГАЗИ

Газ, який перебуває в такому стані, коли можна знехтувати силами молекулярної взаємодії і об'ємом його молекул, називають ідеальним.

Фізичний стан ідеального газу визначається в цьому випадку трьома параметрами: температурою, тиском і об'ємом.

Всі ці величини пов'язані між собою, залежність між ними називають рівнянням стану або законом *Менделєєва–Клапейрона:*

$$PV = nRT$$

де P – тиск, V – об'єм, T – температура газу, n – кількість молів газу, R – універсальна газова константа (8,314 Дж/(моль·К)).

При $P=1{,}013\cdot10^5$ Па та T=273,15 К в об'ємі 22,4 л (0,0224 $м^3$) міститься 1 моль ідеального газу або $6{,}0238\cdot10^{23}$ його молекул.

Газові суміші вважаються ідеальними в умовах, при яких величини, які характеризують їх стан (P, V), підпорядковуються законам Дальтона і Амага.

Закон Дальтона (T=const):

$$P = P_1+P_2+P_3+...+P_i,$$

$$P_i = P\cdot N_i$$

де P – загальний тиск суміші газів; p_i – парціальний тиск компонента газової суміші; N_i – мольна частка і–го компонента суміші.

Парціальним тиском називається тиск, який здійснював би кожний газ, який складає систему, якби він один займав об'єм суміші (при тій же температурі).

Закон Амага (T=const):

$$V = V_1+V_2+V_3+...+V_i,$$

$$V_i = V\cdot N_i$$

де V – загальний об'єм суміші газів; V_i – парціальний об'єм і–го компонента газів.

Парціальним об'ємом називається об'єм, який займає компонент суміші, якщо його тиск дорівнює загальному тискові. Парціальний тиск та парціальний об'єм компонента і зв'язані рівнянням:

$$V_i\cdot P = P_i\cdot V$$

Величини, які характеризують стан газів (P, V, T), підпорядковуються законам ідеальних газів при високих температурах та низьких тисках.

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Привести до нормальних умов газ (вичислити об'єм, який займає дана кількість газу при T=273 К та $P=1{,}013\cdot10^5$ Па), якщо відомо, що при T=373 К та $P= 13{,}33\cdot10^2$ Па його об'єм дорівнює $3\cdot10^{-2}$ $м^3$.

Розв'язування: Відповідно до рівняння Менделєєва- Клапейрона

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{PV}{T}$$

$$V = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T}{T_1 \cdot P} = \frac{13{,}33 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{373 \cdot 1{,}01325 \cdot 10^5} = 2{,}89 \cdot 10^{-4}\left(м^3\right) = 0{,}3(л)$$

Відповідь: V=0,3(л)

Задача 2.

Вичислити парціальні об'єми води, азоту та кисню та парціальні тиски азоту і кисню в вологому повітрі. Загальний об'єм суміші – 2л, загальний тиск – $1{,}01325 \cdot 10^5$ Па, парціальний тиск води – $1{,}233 \cdot 10^4$ Па. Склад повітря – 21 об.% O_2, та 79 об.% N_2.

Розв'язування: Обчислюємо парціальний об'єм води ($V(H_2O)$). Відповідно до рівняння $V_i \cdot P = P_i \cdot V$

$$V = \frac{V \cdot P}{P} = \frac{2 \cdot 1{,}233 \cdot 10^4}{1{,}01325 \cdot 10^5} = 0{,}24(л).$$

Сума парціальних об'ємів O_2, та N_2:

$$V(O_2)+V(N_2) = V - V(H_2O) = 2 - 0{,}24 = 1{,}76\ (л).$$

Оскільки із умов задачі витікає, що:

$$\frac{V_{O_2}}{V_{N_2}} = \frac{0{,}21}{0{,}79}$$

то

$$V(O_2) = 1{,}76 \cdot 0{,}21 = 0{,}37\ (л),$$
$$V(N_2) = 1{,}76 \cdot 0{,}79 = 1{,}39\ (л).$$

Обчислюємо парціальні тиски O_2 та N_2:

$$P_{O_2} = \frac{V_{O_2} \cdot P}{V} = \frac{1{,}01325 \cdot 10^5 \cdot 0{,}37}{2} = 1{,}866 \cdot 10^4(Па).$$

$$P(N_2) = P - P(H_2O) - P(O_2) = 1{,}01325 \cdot 10^5 - 0{,}1233 \cdot 10^5 - 0{,}1866 \cdot 10^5 = 7{,}033 \cdot 10^4\ (Па).$$

Відповідь: $P(N_2) = 7{,}033 \cdot 10^4$ (Па).

РЕАЛЬНІ ГАЗИ

Закони ідеальних газів і наслідки, які витікають з цих законів широко застосовують в різних технологічних розрахунках. Проте збіг обчислених результатів з дослідними даними спостерігається лише в обмеженій області температур і тиску. Так, наприклад, за нормальних умов закони ідеальних газів застосовують тільки до одноатомних газів (He, Ne, Ar і ін.). Для двоатомних газів (H_2, N_2, O_2 і ін.) ці закони застосовні при вищих температурах (100–200°C), а для трьох– і чотирьохатомних газів (CO_2, NH_3, H_2S і ін.) – при деякому зрідженні і достатньо високій температурі (порядка 300–400°C і вище). Встановлено, що застосування законів ідеальних газів дає при розрахунках похибку не більше 1%, якщо 1 кмоль газу займає об'єм не менше 5 м^3 (для одно– і двоатомних газів) і не менше 20 м^3 (для трьох– і багатоатомних газів).

Гази, що знаходяться в умовах, для яких непридатні закони ідеальних газів і рівняння газового стану, називаються реальними або неідеальними.

Параметри стану p, V, T таких газів для 1 кмоль зв'язані між собою рівнянням Ван–дер–Ваальса:

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)\cdot(V-b)=RT$$

де P – тиск,Па; V – об'єм 1 кмоль газу, $м^3$, a – стала, яка враховує взаємне притягання молекул газу, $дж\cdot м^3/кмоль^2$; b – стала, яка враховує власний об'єм молекул газу, $м^3/кмоль$. Сталі a і b залежать від природи газу.

Рівняння Ван–дер–Ваальса достатньо точно (точніше, ніж рівняння стану ідеального газу) характеризує стан реальних газів при температурах вище за критичних і об'ємах одного кіломоля не менше 0,3 $м^3$. В області температур нижчих за критичні і при об'ємах одного кіломоля менше 0,3 $м^3$ рівняння Ван–дер–Ваальса непридатне. У цих умовах користуються рівнянням Менделєєва–Клапейрона з введенням поправочного коефіцієнта Z_c, який називають *коефіцієнтом стиснення газу* :

$$PV = Z_c\cdot RT$$

Для ідеальних газів $Z_c = 1$. Для реальних газів величина Z_c відрізняється від одиниці і є зручною характеристикою відхилення газу від ідеального стану.

Коефіцієнт стиснення Z_c є функцією викликаного тиску і викликаної температури τ:

$$\pi = p/p_{кр},\ \tau = T/T_{кр}$$

де p – тиск газу; T – абсолютна температура газу; $p_{кр}$ – критичний тиск газу; $T_{кр}$ – критична температура газу.

Коефіцієнт стиснення визначають або графічним шляхом, або розраховують, використовуючи таблицю значень Z_c.

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Розрахувати тиск, що утворює 1 кмоль двоокису карбону при 50° C і об'ємі 1 $м^3$. Скориставшись рівняннями Ван–дер–Ваальса і Менделєєва – Клапейрона, порівняти отримані результати в одному і другому випадках.

Розв'язування: За рівнянням Ван–дер–Ваальса розраховуємо тиск

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2};\ T = 273 + 50 = 323^o\ K$$

Константи a і b для двоокису вуглецю знаходимо з довідника:

$$a = 0{,}365\ дж\cdot м^3/кмоль^2,\ b = 0{,}0427\ м^3/кмоль$$

$$p=\frac{8{,}314\cdot10^3\cdot323}{1-0{,}0427}-\frac{0{,}365}{1}=2804999{,}6\,Па.$$

За рівнянням Менделєєва – Клапейрона одержуємо

$$p=\frac{RT}{V}=\frac{8{,}314\cdot10^3\cdot323}{1}=2685000\,Па.$$

Розбіжність в результатах складає 4,28%. При такому великому тиску двоокис карбону відхиляється від ідеального стану і точніші результати виходять при обчисленнях з використанням рівняння Ван–дер–Ваальса.

Відповідь: P=2685,000 кПа.

Задача 2.

Визначити об'єм, який займає 1 кмоль водню при –100° С і $3{,}888 \cdot 10^7$Па.

Розв'язування: При такому високому тиску і низькій температурі рівняння Менделєєва – Клапейрона і Ван–дер–Ваальса непридатні. В даному випадку слід скористатися рівнянням $PV = Z_c \cdot RT$, звідки об'єм газу становитиме:

$$V = \frac{Z_c RT}{p}, \ \text{T} = 273{,}2 - 100 = 173{,}2\ K.$$

Обчислюємо π і τ за рівняннями: $\pi = p/p_{кр}$, $\tau = T/T_{кр}$.

Значення критичного тиску і критичної температури для водню знаходимо з довідника:

$$t^{H2}_{Кр} = -239{,}9^{o}\ K \text{ або } T^{H2}_{Кр} = 33{,}3\ ^{o}K,\ p_{Кр} = 1{,}296 \cdot 10^6\ Па.$$

$$\pi = \frac{3{,}888 \cdot 10^7}{1{,}296 \cdot 10^6} = 30,\ \tau = \frac{173{,}2}{33{,}3} = 5{,}19.$$

За довідником знаходимо, що при π = 30 і τ= 5 Z_c = 1,57,а при π = 30 і τ= 6 Z_c = 1,50. З приведених даних виходить, що при зростанні τ на 1 при одному і тому ж приведеному тиску (π = 30) Z_c зменшується на 0,07. З пропорції одержуємо, що при зростанні τ на 0,19 Z_c зменшиться на 0,19 – 0,07 = 0,0133.

Отже, значення Z_c при π = 30 і τ = 5,19 буде рівне

$$Z_c = 1{,}57 - 0{,}0133 = 1{,}5567.$$

Тоді

$$V = \frac{1{,}5567 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 173{,}2}{3{,}888 \cdot 10^7} = 0{,}05765 м^3 (57{,}65 л)$$

Відповідь: V=57,65*л*.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Тиск газу в балоні при 17°С становить $1{,}52 \cdot 10^7$ Па. При якій температурі тиск газу буде складати 60% від початкового?
2. За нормальних умов об'єм газу рівний 100 $м^3$. До якої температури потрібно нагріти цей газ, щоб при $9{,}852 \cdot 10^4$ Па об'єм його став рівним 122 $м^3$?
3. Маса 1 $м^3$ азоту при температурі 10°С і тиску $9{,}86 \cdot 10^4$ Па становить 1,175 кг. Якою буде маса 1 $м^3$ азоту при $p = 1{,}092 \cdot 10^5$ Па (температура стала)?
4. 64 г кисню під тиском $4{,}052 \cdot 10^5$ Па займають об'єм 10л. Який тиск необхідно прикласти, щоб концентрація газу стала 0,3 моль/л при сталій температурі?
5. Газову суміш приготували з 2л водню під тиском 93280Па та 5л метану під тиском 111900 Па. Об'єм суміші дорівнює сумі об'ємів взятих газів. Розрахувати парціальні тиски газів та загальний тиск суміші.
6. 0,024кг кисню при $p = 6{,}079 \cdot 10^5$ Па займають об'єм 3л. Розрахуйте, який потрібен тиск, щоб концентрація кисню була 0,1моль/$дм^3$, якщо температура незмінна.

7. Рівноважна суміш, яка містить 0,7 кмоль CO, 0,2 кмоль Cl_2 і 0,5 кмоль $COCl_2$, знаходиться під тиском 10^5 Па. Визначити парціальні тиски газів в суміші.
8. Обчислити загальний тиск газів в посудині ємкістю 200л, якщо при температурі 135°С в ній міститься суміш 82 г бензену і 23,5 г толуену.
9. Газова суміш має у своєму складі 3м^3 диоксиду вуглецю взятому при тиску 95940Па, 4 м^3 кисню під тиском 106600 Па, 6 м^3 азоту, взятому при тиску 93280 Па. Загальний об'єм суміші – 10 м^3. Визначити парціальні тиски газів в суміші та загальний тиск суміші (температура постійна).
10. Обчислити, до якої температури потрібно нагрівати газ, що знаходиться у відкритій посудині при 15°С, щоб в ньому залишилася 1/4 початкової кількості. Розширення посудини до уваги не брати.
11. Скільки грамів водяної пари міститься в кімнаті розміром 12×6×4 м^3 при 20°С, якщо відносна вологість 60%? Тиск насиченої пари води при цій температурі 2337 Па.
12. У газгольдері є 2500 м^3 водню під тиском 106400 Па при 27°С. Скільки балонів ємкістю 25 л кожен можна наповнити воднем при тій ж температурі, але під тиском $1{,}418\cdot10^7$ Па?
13. Суміш газів має склад(об.%): CO_2 -3, CO -6, CH_4 -26, C_2H_4- 2,5,O_2-0,8, N_2-5, H_2 -56,7. Визначити масу 1м^3 газу при при 82°С і нормальному атмосферному тиску. Виразити склад газу в масових відсотках.
14. Середня квадратична швидкість молекул карбон(IV) оксиду дорівнює 390 м/с. Обчисліть тиск газу, якщо в об'ємі 20 л знаходиться 0,5 моль газу.
15. При 51°С середня квадратична швидкість руху молекул водню рівна 2000 м/сек. На скільки градусів необхідно підвищити температуру, щоб швидкість руху молекул даного газу зросла на 3%?
16. При якій температурі середня арифметична швидкість руху молекул водню стане рівною 1500 м/с?
17. За рівнянням Ван–дер–Ваальса обчислити температуру, при якій об'єм 1 кмоль метану стане рівним 2 м^3 і тиску $2{,}0265\cdot10^6$ Па.
18. За рівнянням Ван–дер–Ваальса обчислити тиск 1 кмоль аміаку при 200°С, що знаходиться в посудині місткістю 500 л. На скільки відсотків одержаний тиск відрізняється від обчисленої величини за рівнянням стану ідеального газу?
19. Визначити масу CO_2 (кг), який міститься в посудині ємкістю 1л під тиском $2{,}216\cdot10^8$ Па і 300°С, із врахуванням коефіцієнта стисливості газу. Критичні параметри CO_2 взяти з довідника.

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які основні відмінності є в структурі кристалічних речовин, рідин і газів?
2. З якою метою введено поняття «ідеальний газ»? Які залежності відтворюють закони Гей-Люссака, Шарля, Бойля-Маріотта?

3. Виведіть рівняння стану ідеального газу.
4. Який фізичний смисл має універсальна газова стала R? Якими одиницями вона вимірюється?
5. Як пов'язаний парціальний тиск із загальним тиском газової суміші?
6. Які відхилення мають реальні гази від законів ідеального газу? Поясніть їх.
7. Напишіть рівняння Ван-дер-Ваальса стану реальних газів. Порівняйте його з рівнянням Клапейрона і поясніть величини, що до нього входять.
8. Побудуйте ізотерми стану реального газу і вкажіть, яким агрегатним станам відповідають окремі їх ділянки.
9. Що таке критична температура, критичний тиск, критичний об'єм? Як їх визначають?
10. Виведітьосновнерівняннямолекулярно-кінетичноїтеоріїгазіві поясніть його.
11. З основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів виведіть газові закони.
12. Від яких чинників залежить середня квадратична швидкість руху молекул? Напишіть відповідні рівняння.
13. Побудуйте криву розподілу молекул за швидкостями і поясніть її. Яким чином пов'язана найбільш імовірна швидкість руху молекул у газі з температурою?
14. З основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів виведіть формулу для кінетичної енергії однієї молекули газу. Від яких чинників залежить ця величина?
15. Дайте загальну характеристику рідкого стану. Які сили діють в рідинах? Що таке ближній порядок?
16. У чому причини утворення поверхневого натягу рідин? Поверхнева енергія.
17. Дайте характеристику твердої речовини. Структура і основні властивості.
18. Яківластивостітвердихтілєнаслідкомкристалічноїбудови?
19. Якого типу зв'язки існують у кристалічних речовинах, і як від них залежать властивості?

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки є окремим випадком закону збереження матерії і розглядає збереження енергії при різних перетвореннях одних форм руху матерії в інші.

Можна дати кілька еквівалентних формулювань першого закону термодинаміки:

1. *Енергія не зникає без сліду і не виникає з нічого, а тільки переходить з одного виду в інший в еквівалентній кількості.*
2. *В будь–якій ізольованій системі загальний запас енергії зберігається незмінним.*

3. *Вічний двигун першого роду, тобто періодично діюча машина, що дає роботу, не витрачаючи енергії, неможливий.*

Якщо б вічний двигун першого роду був можливий, то, ізолювавши його від навколишнього середовища, ми спостерігали б накопичення енергії в ізольованій системі, що суперечить закону збереження енергії.

Перший закон термодинаміки можна виразити аналітично, у вигляді рівняння:

$$q = \Delta U + A$$

Тобто, теплота, надана системі, витрачається на роботу і збільшення внутрішньої енергії.

Це інтегральна форма першого закону термодинаміки.

q і A – абсолютні значення кількості теплоти і роботи, а не їх зміни, тому що теплота і робота є функціями процесу.

Для нескінченно малих елементарних процесів перший закон термодинаміки виражається в диференціальному вигляді:

$$\delta q = dU + \delta W$$

де dU – повний диференціал, тобто зміна, яка не залежить від шляху процесу, а δq і δA – нескінченно малі кількості теплоти і роботи, їх значення залежать від шляху процесу.

ТЕПЛОЄМНІСТЬ

Для кількісної оцінки теплоти, яку одержує тіло при нагріванні, використовується поняття теплоємності.

Теплоємність – це кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання речовини на 1К: мольна теплоємність – для нагрівання 1 моля речовини ($C_{мол}$) питома теплоємність – для нагрівання 1г речовини ($C_{пит}$).

Розрізняють середню теплоємність для інтервалу температур:

$$\overline{C} = \frac{q}{T_2 - T_1},$$

і істинну теплоємність при заданій температурі:

$$C = \frac{dq}{dT}.$$

Істинна теплоємність залежить від природи речовини, температури і умов, при яких відбувається перехід теплоти до системи.

Середня та істинна теплоємність зв'язані рівнянням:

$$\overline{C} = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

Для ізохорних процесів користуються поняттям теплоємності при сталому об'ємі C_V, а для ізобарних – поняттям теплоємності при сталому тиску C_P. Ізобарна та ізохорна теплоємності так само, як H і U, відрізняються на величину роботи, необхідної для зміни об'єму системи. Оскільки в процесі при

p=const виконується робота, то для підвищення температури системи на одиницю необхідна більша кількість теплоти, тому $C_P > C_V$:

$$C_P = C_V + R$$

де R – універсальна газова стала. Різниця $C_P – C_V = R$ є робота ізобарного розширення 1 моля ідеального газу при підвищенні температури на 1К. У рідин і твердих тіл внаслідок малої зміни об'єму системи при нагріванні $C_P \approx C_V$.

Для одноатомного ідеального газу

$$C_V = \frac{3}{2}R,\ C_P = \frac{5}{2}R.$$

Таким чином, відношення цих теплоємностей є сталою величиною:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = 1{,}67\,.$$

Для двохатомних газів:

$$C_V = \frac{5}{2}R,\ C_P = \frac{7}{2}R$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = 1{,}4\,.$$

Теплоємність залежить від температури. У загальному вигляді залежність теплоємності від температури можна записати емпіричним рівнянням:

$$C = a + bT + cT^2 + \ldots$$

де a, b, c – коефіцієнти, що залежать від природи речовини і її кількості (визначаються експериментально).

Для кристалічних речовин *Дюлонг і Пті* запропонували правило, за яким атомна теплоємність простих твердих тіл приблизно однакові і дорівнюють 26,8 Дж/моль К.

Теплоємність складних речовин визначають за правилом *Коппа і Неймана*, згідно з яким мольна теплоємність складних твердих тіл дорівнює добутку теплоємності одного атома на число атомів у молекулі:

$$C_N = 26{,}8\ n$$

n – число атомів у молекулі.

РОБОТА РОЗШИРЕННЯ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

З різних видів робіт особливе значення в термодинаміці має робота проти зовнішнього тиску, тобто робота розширення. У загальгому випадку вона дорівнює добутку діючих сил на відповідний шлях. При хімічних реакціях єдиною діючою силою є зовнішній тиск при зміні обє'му. Елементарна робота розширення розраховується за рівнянням:

$$\delta A = pdV,$$

а кінцева робота дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

і залежить від того, як змінюється тиск залежно від об'єму.

Знайдемо роботу розширення 1 моль ідеального газу: за постійного об'єму, постійного тиску, постійної температури і в адіабатичному процесі.

Для ізобарного процесу (p = const):

$$A = p\,(V_2 - V_1) = p\,(T_2 - T_1);$$

Ізохорного процес (V = const):

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1) = 0$$

Ізотермічного процесу (T = const):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}\,dV = RT\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}\,dV = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = 2{,}3RT\lg\frac{V_2}{V_1}$$

Адіабатичного процесу ($q = 0$), тобто робота розширення здійснюється за рахунок внутрішньої енергії. Внутрішня енергія залежить тільки від температури, тому зміна внутрішньої енергії дорівнює добутку теплоємностей на різницю температур:

$$A = C_V\,(T_1 - T_2)$$

ЗАСТОСУВАННЯ І ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДЛЯ РІЗНИХ ПРОЦЕСІВ

1. *Ізотермічний процес.* В даному процесі температура залишається незмінною, отже не змінюється величина внутрішньої енергії, тобто $\Delta U = 0$

$$q_T = A$$

В ізотермічному процесі все тепло, що надається системі перетворюється в роботу.

2. *Ізохорний процес.* В даному процесі $A = 0$

$$q_V = \Delta U$$

З даного рівняння видно, що все тепло, яке надається системі витрачається на зміну внутрішньої енергії.

3. *Адіабатичний процес.* $q = 0$, тобто вираз для першого закону термодинаміки набуває вигляду

$$\Delta U = -A$$

Це означає, що при розширенні працююча система може виконати роботу в результаті зменшення її внутрішнюї енергії. І навпаки, при адіабатичному стискуванні, тобто коли над системою виконують роботу, то внутрішня енергія зростає, підвищується її температура.

4. *Ізобарний процес*

$$q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

З цього рівняння видно, що тепло яке поглинається при сталому тиску дорівнює приросту ентальпії.

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 0,738 кг води при температурі 383К, якщо теплота пароутворення становить 2227 кДж/кг (вважати пару ідеальним газом і об'ємом рідини знехтувати).

Розв'язування: Зміну внутрішньої енергії обчислюємо за рівнянням

$$\Delta U = q - A,$$

попередньо обчисливши величину роботи розширення і кількість теплоти, що витрачається на випаровування води.

Роботу розширення можна обчислити за формулою:

$$A = nRT.$$

Для цього визначимо кількість молів води, що випаровується:

$$n = \frac{738}{18} = 41 \text{ моль},$$

тоді $A = nRT = 41 \cdot 8{,}314 \cdot 383 = 130{,}555$ кДж.

Кількість теплоти, що витрачається на випаровування води, дорівнює добутку теплоти пароутворення на масу води:

$$q = 2227 \cdot 0{,}738 = 1643{,}526 \text{ кДж};$$

$$\Delta U = q - A = 1643{,}526 - 130{,}555 = 1512{,}971 \text{ кДж}.$$

Відповідь: $\Delta U = 1512{,}971$ кДж.

Задача 2.

Знайти значення середньої мольної теплоємності CI_2 при сталому тиску в інтервалі температур від 300 до 400К, якщо істинна теплоємність при сталому об'ємі описується рівнянням:

$$C_V = 23{,}283 + 10{,}1323 \cdot 10^{-3}T - 4{,}038 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Розв'язування: За рівнянням $C_P = C_V + R$ визначимо значення C_P.

$$C_P = 23{,}283 + 10{,}1323 \cdot 10^{-3}T - 4{,}038 \cdot 10^{-6}T^2 + 8{,}314$$

Середню мольну теплоємність знаходимо за рівнянням:

$$\overline{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \left(31{,}643 + 10{,}1323 \cdot 10^{-3} T - 4{,}038 \cdot 10^{-6} T^2\right) dT$$

Проінтегрувавши цей вираз, знайдемо:

$$\overline{C}_P = 31{,}643 + 5{,}066 \cdot 10^{-3}(400 + 300) - 1{,}346 \cdot 10^{-6}(400^2 + 400 \cdot 300 + 300^2) =$$

$$= 34{,}6912 \text{ Дж/(моль·К)}$$

Відповідь: $\overline{C}_P$ =34,6912 Дж/(моль·К).

Задача 3.

Яка кількість теплоти виділиться при ізотермічному стисненні 10л ідеального газу (при 27°С і нормальному атмосферному тиску), якщо об'єм зменшиться в 10 разів?

Розв'язування: Кількість теплоти розраховуємо за формулою:

$$q = A = 2{,}3nRT \cdot lg\frac{V_2}{V_1} \text{ (при t = const, } \Delta U = 0).$$

Число молів газу визначаємо за рівнянням стану ідеального газу:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101{,}325 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \cdot 300} = 0{,}4061,$$

$$q = 2{,}3 \cdot 0{,}4061 \cdot 8{,}314 \cdot 300 \lg\frac{1}{10} = -2322 \text{ Дж.}$$

Відповідь: $q = -2322$ Дж.

ТЕРМОХІМІЯ

При хімічних і багатьох фізичних процесах система виділяє або поглинає теплоту. Ця теплота називається тепловим ефектом процесу. Тепловий ефект процесу не враховує теплоти, що витрачається на виконання роботи проти зовнішнього тиску.

У термодинаміці прийнято тепловий ефект ендотермічних процесів вважати позитивним, а екзотермічних — негативним.

Стехіометричне рівняння реакції, в якому наведене чисельне значення теплового ефекту і біля формул вказаний агрегатний стан відповідної речовини, називається термохімічним.

Розрізняють теплові ефекти при сталому об'ємі Q_V і сталому тиску Q_P. Q_V і Q_P вважають додатними, якщо теплота виділяється, і від'ємними, якщо поглинається. Порівнюючи це із знаками, прийнятими в термодинаміці, запишемо:

$$Q_V = -q_V = -\Delta U$$
$$Q_P = -q_P = -\Delta H$$

Ізохорний тепловий ефект дорівнює зменшенню внутрішньої енергії, а ізобарний – зменшенню ентальпії.

Для реакції з участю газів при сталих тиску і температурі Q_P і Q_V зв'язані рівнянням:

$$Q_V = Q_P + \Delta nRT$$

де Δn – різниця між кількостями молів газоподібних продуктів реакції і вихідних речовин відповідно.

Теплові ефекти реакцій не завжди визначають експериментально, а часто користуються законом Гесса і наслідками з нього.

Закон *Гесса* формулюється так: *теплові ефекти хімічних реакцій не залежать від способів і форм перебігу їх, а залежать лише від початкового і кінцевого станів системи.*

Наслідки:

– *тепловий ефект розкладання будь–якої хімічної сполуки точно дорівнює і протилежний за знаком тепловому ефекту утворення цієї ж сполуки;*

– *тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот*

утворення продуктів реак- ції і теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

– тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакції, узятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів;

– якщо внаслідок двох різних реакцій речовини з різних початкових станів приходять до однакових кінцевих станів, то різницею між їх тепловими ефектами є тепловий ефект переходу з одного початкового стану речовин в інший;

– якщо внаслідок двох різних реакцій з однакових початкових станів речовини переходять до різних кінцевих, то різницею між їх тепловими ефектами є тепловий ефект переходу з одного кінцевого стану речовин в інший.

Значення зміни ентальпії залежить від: температури, фізичного стану (тв., рід., газ) реагентів і продуктів, тиску газоподібних реагентів і продуктів, концентрації розчинів. Отже, зміна ентальпії, відповідно, відноситься до стандартних умов.

Стандартна теплота (зміна ентальпії) утворення $\Delta H°_{f.,298}$ — це тепловий ефект процесу утворення 1 моль сполуки з простих речовин за умови, що всі складові частини системи перебувають у стандартному стані. Під стандартним станом розуміють (якщо інше не вказане) температуру 298 К і тиск 101325 Па всіх учасників реакції, а також той їх агрегатний стан, в якому вони зазвичай знаходяться за вказаних вище умов.

Теплоти утворення простих речовин вважають такими, що дорівнюють нулю.

Для розрахунку теплових ефектів реакцій, в яких беруть участь органічні речовини, часто використовують теплоти згоряння.

Теплотою (зміною ентальпії) згоряння називається тепловий ефект реакції окиснення 1 моль речовини в атмосфері чистого кисню до відповідних продуктів за стандартних умов.

Стандартну зміну ентальпії згоряння позначають $\Delta H°_c$. Стандартні теплоти згоряння простих оксидів у стійких станах умовно прийняті за нуль.

Якщо речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль приймають теплоту утворення модифікації, стійкої за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка і т.д.). Для інших модифікацій простих речовин теплоти утворення відрізняються від нуля і мають назву теплот поліморфних перетворень.

У термохімії визначають також теплоти розчинення, гідратації, нейтралізації, електролітичної дисоціації.

Теплотою розчинення називають кількість теплоти, що поглинається або виділяється при розчиненні 1 моля речовини в нескінченно розбавленому розчині. Тепловий ефект процесу розчинення кристалічних речовин у певному розчиннику є сумарною величиною, яка складається з теплоти, що витрачається на руйнування кристалічної ґратки і теплоти, що виділяється при сольватації

іонів молекулами розчинника:

$$\Delta H_{роз} = \Delta H_{руйн} + \Delta H_{сол.}$$

Теплотою гідратації називають кількість теплоти, що виділяється при приєднанні до 1 моля безводної солі води з утворенням кристалогідратів. Теплота гідратації солі дорівнює різниці між теплоьою розчинення безводної солі і теплотою розчинення кристалогідрату:

$$\Delta H_{Г} = \Delta H_{р.с.} - \Delta H_{р.к.}$$

Теплотою нейтралізації називають тепловий ефект, який супроводжує процес нейтралізації одного моль-еквівалента кислоти (основи) відповідною кількістю основи (кислоти). Теплоти нейтралізації сильної кислоти сильною основою є величиною сталою і становить: –55,9 кДж·моль-екв.

Для реакції нейтралізації слабких кислот або слабких основ тепловий ефект буде інакшим, оскільки ще треба ураховувати тепловий ефект дисоціації $\Delta H_{дис.}$ Згідно з законом Гесса фактична теплота нейтралізації ΔH_x дорівнює:

$$\Delta H_x = \Delta H_н + \Delta H_{дис.}$$

Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Для ізохорного процесу цю залежність можна виразити рівнянням:

$$\Delta C_V = \frac{d(\Delta U)}{dT}$$

для ізобарного процесу:

$$\Delta C_P = \frac{d(\Delta H)}{dT}$$

Ці залежності називають *рівняннями Кірхоффа у диференціальному вигляді: температурний коефіцієнт теплового ефекту процесу при V = const або p = const дорів нює зміні теплоємності системи, що відбулася в результаті перебігу цього процесу.*

Рівняння Кірхоффа у диференціальному вигляді дозволяють якісно оцінити залежність теплового ефекту від температури. Для кількісної оцінки рівняння Кірхгоффа інтегрують в межах від T_1 до T_2:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T} \Delta C_P dT$$

де ΔC_P – зміна теплоємності системи, що реагує, в результаті протікання хімічної реакції. Обчислюється ΔC_P як різниця сум молярних ізобарних теплоємностей продуктів реакції та вихідних речовин, взятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Якщо інтервал температур великий і потрібна висока точність розрахунків, тоді при інтегруванні слід ураховувати залежність теплоємності від температури.

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Обчислити теплоту утворення оксиду азоту (I), якщо

$C_{(к)} + 2N_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + 2N_{2(г)} + 556{,}611$ кДж; (*а*)

$C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 393{,}511$ кДж. (*б*)

Розв'язування: Складемо термохімічне рівняння розкладання оксиду азоту (I)

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 + Q.$$

Щоб знайти теплоту утворення оксиду азоту (I), треба визначити теплоту його розкладання. Для цього від рівняння (*а*) віднімаємо рівняння (*б*):

$$\begin{array}{l} \_C_{(к)} + 2N_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + 2N_{2(г)} + 556{,}611 \text{ кДж} \\ \underline{C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 393{,}511 \text{ кДж}}. \\ 2N_2O - O_2 = 2N_2 + 163{,}1 \text{ кДж} \end{array}$$

Перенісши O_2 в праву частину, дістанемо термохімічне рівняння розкладання оксиду азоту (I) і значення теплового ефекту процесу:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 + 163{,}1 \text{ кДж}.$$

Теплоти утворення і розкладання розраховують для 1 моля хімічної сполуки. Для оксиду азоту (I) теплота розкладання становитиме:

$$163{,}1:2 = 81{,}55 \text{ кДж/моль}.$$

Теплота розкладання рівна за величиною і протилежна за знаком теплоті утворення. Отже, теплота утворення оксиду азоту (I) дорівнює 81,55 кДж/моль.

Відповідь: $Q_{ут}(N_2O) = -81{,}55$ кДж/моль.

Задача 2.

Тепловий ефект згоряння метилового спирту до CO_2 і H_2O при сталому тиску і температурі 298К дорівнює 726,640 кДж/моль. Обчислити тепловий ефект згоряння метилового спирту при сталому об'ємі і тій самій температурі.

Розв'язування: Для визначення теплового ефекту реакції скористаємось рівнянням:

$$Q_V = Q_P + \Delta nRT$$

Визначимо Δn з термохімічного рівняння взаємодії метилового спирту с киснем:

$$CH_3OH_{(г)} + 3/2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)} + 726{,}640 \text{ кДж};$$

$$\Delta n = 1 - 3/2 = -1/2;$$

$$Q_V = 726{,}640 + (-1/2) \cdot 4{,}18 \cdot 298 = 726{,}0172 \text{ кДж}.$$

Відповідь: $Q_V = 726{,}0172$ кДж.

Задача 3.

Виразити рівнянням залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури, визначити тепловий ефект цієї реакції при температурі 500К та стандартному тиску. Рівняння реакції:

$$CH_3OH_{газ} + 3/2(O_2)_{газ} = (CO_2)_{газ} + 2H_2O_{газ}$$

Розв'язування: Для рішення задачі скористуємося законом Кірхгофа:

$$d\Delta H°_T/dT = \Delta C_p,$$

а в інтегральній формі:

$$\Delta H°_T = \Delta H°_{T_1} + \int_{T_1}^{T} \Delta C_P dT$$

Для одержання точного рішення цього рівняння слід установити залежність $\Delta C_p = f(T)$. Ця залежність виражається емпіричним рівнянням в вигляді степеневого ряду:

$$C_p = a + bT + cT^2.$$

Знаходимо у довіднику (або в додатках до посібника) значення коефіцієнтів степеневого ряду з урахуванням температурного інтервалу, в якому вони дійсні. Складаємо таблицю:

Речовина	Теплоємність, Дж/(моль·К)			Температурний інтервал, К
	a	b $\times 10^{-3}$	c $\times 10^{-3}$	
$(CO_2)_{газ}$	44,14	9,04	–8,54	298 – 2500
$(H_2O)_{газ}$	30,12	11,30	–	273 – 2000
$\Sigma(C_p)_{прод}$	104,38	31,64	–8,54	289 – 2000
$(CH_3OH)_{газ}$	20,42	103,68	–24,64	298 – 700
$(O_2)_{газ}$	31,46	3,39	–3,77	273 – 2000
$\Sigma(C_p)_{висх}$	67,61	108,77	–30,30	273 – 700
ΔC_p	36,77	–77,13	–21,76	298 – 700

Отже, $\Delta C_p = 36{,}77 - 77{,}13\cdot10^{-3}T - 21{,}76\cdot10^{-6}T^2$; це рівняння справедливе лише в температурному інтервалі від 298К до 700К (найменший із всіх температурних інтервалів, в яких для реагентів справедливі рівняння $\Delta C_P = f(T)$).

За законом Кірхгофа:

$$\Delta H°_T = \Delta H°_{298} + \int_{298}^{T}\left(36{,}77 - 77{,}13\cdot10^{-3}\cdot T - 21{,}76\cdot10^{-6}\cdot T^2\right)dT$$

Знаходимо тепловий ефект реакції при Т = 298К:

$$\Delta H°_T = -676000 + 36{,}77\cdot(T-298) - 1/2\cdot77{,}13\cdot10^{-3}\cdot(T^2-298^2) - 1/3\cdot21{,}76\cdot10^{-6}\cdot(T^3-298^3)$$

$$\Delta H°_T = 668659 + 36{,}77\cdot T - 38{,}56\cdot10^{-3}\cdot T^2 - 7{,}25\cdot10^{-6}\cdot T^3$$

Базуючись на цьому рівнянні можна обчислювати теплові ефекти реакції в температурному інтервалі від 298 до 700К. А тому підставивши значення заданої температури в рівняння $\Delta H°_T = f(T)$, одержимо:

$$\Delta H°_{500} = 668659 + 18{,}385 - 9640 - 906 = 676{,}5 \text{ (кДж)}.$$

Відповідь: $\Delta H°_{500} = 676{,}5$кДж.

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Друге начало термодинаміки вказує в якому напрямі протікає процес, яка межа цього процесу і яка можливість тих чи інших взаємопереходів енергії.

1. Тепло не може самочинно переходити від менш теплого тіла до більш теплого (формулювання Клаузіуса).

2. Неможливий процес, єдиним результатом якого було перетворення теплоти в роботу (Томсона).

3.Неможливо створити вічний двигун другого роду, тобто періодично діючу машину, яка при сталій температурі перетворює тепло середовища в роботу (Оствальд).

Тепло ніколи не вдається повністю перетворити на 100% в роботу. Карно показав, що максимальний коефіцієнт ККД будь-якої машини залежить тільки від температури нагрівника і температури холодильника. Холодильник - це середовище якому нагрівник за допомогою робочого тіла віддає своє тепло.

Встановлено, що в ідеальній машині в роботу перетворюється лише частина тієї теплоти, яка віддається нагрівником холодильнику. Ця робота визначається рівнянням:

$$A = q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

де A – кількість виконаної роботи; q_1 – кількість теплоти, одержаної робочим тілом від нагрівника; T_1, T_2 – відповідно температури нагрівника і холодильника.

Відношення:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

називається коефіцієнтом корисної дії. Ця формула має загальний характер і не залежить від властивостей робочого тіла або від конструкції теплової машини. Користуючись отриманим виразом можна дати ще одне формулювання другого закону термодинаміки: *найбільший коефіцієнт теплової машини не залежить від природи речовин, що беруть участь у роботі машини, а залежить від температур нагрівача та холодильника.*

Процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти в роботу, неможливий. Частина енергії системи непродуктивно перетворюється в теплоту. Для ізохорного процесу маємо:

$$U = F + q$$

де F – енергія Гельмгольца (ізохорно–ізотермічний потенціал); q – зв'язана енергія.

Зв'язана енергія і є тією теплотою, яка не здатна за цих умов перетворюватися в інші форми енергії, причому вона тим більша, чим менша різниця температур у системі. Ця частина теплоти ніби знецінена. Міру такого «знецінення» називають *ентропією* (S).

Ентропія – це міра переходу енергії в таку форму, з якої вона не може перетворюватися в інші форми. Виходячи із зазначеного, можна записати:

$$q = T \cdot S$$

На практиці вираховують не ентропію, а різницю ентропій при різних станах системи. Для оборотних процесів, що відбуваються при сталій температурі матимемо:

$$\Delta S = q/T$$

або для нескінченно малих змін:

$$dS = dq/T$$

Замінивши dq на TdS, в рівнянні:

$$dq = dU + dA$$

дістанемо математичний вираз першого і другого законів термодинаміки. Для оборотних процесів:

$$TdS = dU + dA$$

для необоротних процесів:

$$dS > dq/T \text{ і } TdS > dU + dA$$

Зміну ентропії при нагріванні одиниці маси речовини, що перебуває в твердому або рідкому стані, обчислюють за формулою:

$$\Delta S = C_{\text{п}} \cdot 2{,}3\lg\frac{T_2}{T_1}$$

де $C_{\text{п}}$ – питома теплоємність речовини.

Якщо систему нагрівати від T_1 до T_2 при сталому об'ємі або тиску, то для ентропії відповідно матимемо:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}$$

Якщо відбувається ізотермічне розширення n молів ідеального газу, то

$$\Delta S = nR \cdot 2{,}3\lg\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \cdot 2{,}3\lg\frac{P_1}{P_2}$$

Якщо в системі, що складається з ідеального газу, одночасно змінюються кілька параметрів, то:

$$\Delta S = nC_{\text{V}} \cdot 2{,}3\lg\frac{T_2}{T_1} + nR \cdot 2{,}3\lg\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nC_{\text{P}} \cdot 2{,}3\lg\frac{T_2}{T_1} + nR \cdot 2{,}3\lg\frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = n \cdot 2{,}3(C_{\text{V}} \cdot \lg\frac{P_1}{P_2} + C_{\text{P}} \cdot \lg\frac{V_2}{V_1})$$

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Ідеальна машина Карно, що працює в інтервалі температур 623 – 323К, виконує 33,52 кДж роботи за цикл. Скільки теплоти підводиться до машини і скільки віддається за цей цикл?

Розв'язування: За рівнянням

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

обчислюємо коефіцієнт корисної дії

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{623 - 323}{623} = 0{,}4815.$$

За відомими коефіцієнтом корисної дії і роботою, яку машина виконує за цикл, знаходимо, скільки теплоти підводиться до машини:

$$q_1 = \frac{A}{\eta} = \frac{33{,}52}{0{,}4815} = 69{,}6158\,\text{кДж}.$$

Кількість роботи визначається різницею теплот, що підводиться до машини і віддається за цей самий цикл:

$$A = q_1 - q_2,$$

звідки $q_2 = q_1 - A$ = 69,6158 – 33,52 = 36,0958 кДж.

Відповідь: q_1 = 69,6158 *кДж*, q_2 = 36,0958 *кДж.*

Задача 2.

Визначити зміну ентропії при плавленні 580,72г германію, якщо температура плавлення германію становить 1209К, а теплота плавлення – 32 кДж/г·атом.

Розв'язування: Зміну ентропії знаходимо за формулою

$$\Delta S = q/T,$$

помноживши праву частину на *n* молів германію:

$$\Delta S = \frac{q}{T} n = \frac{320000 \cdot 580{,}72}{1209 \cdot 72{,}59} = 211{,}745\,\text{Дж}.$$

Відповідь: ΔS = 211,745 *Дж*.

Задача 3.

Визначити зміну ентропії 2,5 моля двохатомного ідеального газу при переході від стандартних умов до температури 600К і тиску $1{,}5 \cdot 10^6$Па.

Розв'язування: Спочатку обчислимо ентропію при нагріванні газу від 298 до 600К, вважаючи тиск сталим. C_P для ідеального газу становить (5/2)R. Зміну ентропії обчислимо за формулою:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}:$$

$$\Delta S_1 = n\int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = n\int_{298}^{600} \frac{5}{2} R \frac{dT}{T} = 2{,}5 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 2{,}3\lg\frac{600}{298} = 36{,}31\,(\text{Дж/К}).$$

Вважаючи температуру сталою, визначимо зміну ентропії при зміні тиску від 101325 до $1.5 \cdot 10^6$Па. Цю зміну ентропії обчислимо за формулою:

$$\Delta S_2 = nR \cdot 2{,}3\lg\frac{P_1}{P_2} = 2{,}5 \cdot 8{,}31 \cdot 2{,}3\lg\frac{101325}{1500000} = -55{,}92\ (\text{Дж/К}).$$

Загальна зміна ентропії становитиме

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 36{,}31 - 55{,}92 = 19{,}61\ (\text{Дж/К}).$$

Відповідь: ΔS = 19,61 *Дж/К*.

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що називається термодинамічною системою? Які системи називаються

ізольованими, одно– та багатокомпонентними? Що таке термодинамічний процес (навести приклади з галузі хімії). Чи можна один і той самий процес здійснити зворотно? Хімічна та термодинамічна зворотність.

2. Що таке функція стану і які ви знаєте функції стану? Дайте визначення внутрішньої енергії системи, теплового ефекту і роботи процесу. За яких умов теплота реакції є функцією стану?
3. Чому дорівнює робота розширення 1 моль ідеального газу за ізохорного, ізобарного, адіабатного та ізотермічного процесів?
4. Які визначення першого закону термодинаміки вам відомі? Наведіть аналітичний вираз першого закону термодинаміки для кінцевого, нескінченно малого, ізохорного, ізобарного процесів, якщо відбувається тільки робота розширення.
5. Що таке істинна і середня теплоємність?
6. Чим відрізняється поняття теплоємності – питомої, атомної, мольної?
7. Який зв'язок існує між мольними теплоємностями при сталому об'ємі і сталому тискові?
8. Теплоємність одно- і двохатомних ідеальних газів.
9. Залежність теплоємності газів від температури.
10. Теплоємність твердих речовин. Правило Дюлонга і Пті.
11. Що таке тепловий ефект хімічної реакції?
12. Як зв'язані між собою теплові ефекти реакцій припостійному тиску Qp і при постійному об'ємі Qv?
13. Які рівняння називаються термохімічними?
14. Закон Гесса, межі застосування і наслідки закону.
15. Що таке ентальпія? Зв'язок між ентальпією і внутрішньою енергією.
16. Чи можна застосовувати закон Гесса до процесів, які не є типовими хімічними реакціями (розчинність, плавлення та ін.)?
17. Дайте визначення стандартної теплоти утворення та стандартної теплоти згорання речовини.
18. Як обчислити тепловий ефект реакції? Як залежить тепловий ефект хімічної реакції від температури? Наведіть приклади.
19. Яким методом визначають теплові ефекти експериментально?
20. Чим пояснити сталість теплот нейтралізації сильної кислоти сильними основами?
21. Які визначення другого закону термодинаміки ви знаєте? Наведіть математичний вираз другого закону для термодинамічно оборотних та необоротних процесів.
22. Сформулюйте теорему Карно-Клаузіуса та наведіть її математичний вираз. Опишіть цикл Карно.
23. Що таке ентропія? Який у ентропії термодинамічний зміст?
24. Як змінюється ентропія при зворотних і незворотних процесах у ізольованих системах?
25. Як змінюється ентропія речовини з підвищенням температури. Наведіть приклади.

26. Як визначається ентропія речовини за фазових та агрегатних переходів? Наведіть приклади.
27. Наведіть аналітичний вираз об'єднаного рівняння першого та другого законів термодинаміки.
28. У чому полягає статистичний зміст ентропії? Який зміст вкладається в мікро– та макростан системи? Як зв'язані ентропія та термодинамічна ймовірність?
29. Які термодинамічні функції є критеріями напрямку процесу?
30. Вкажіть аналітичний зв'язок між вільною енергією Гельмгольца ΔF і вільною енергією Гіббса ΔG.
31. Рівняння максимальної роботи Гіббса–Гельмгольца. Які питання можна розв'язати за допомогою цього рівняння?
32. Що таке максимальна та мінімальна корисна робота? З якими термодинамічними функціями вони пов'язані? Практична користь максимальної роботи?
33. Хімічний потенціал. Покажіть його зв'язок з термодинамічними потенціалами G, F, H, U.
34. Сформулюйте теплову теорему Нернста та постулат Планка (третій закон термодинаміки).
35. Застосування третього закону термодинаміки для розрахунку хімічної рівноваги.
36. Перелічіть найважливіші методи визначення зміни ізобарного потенціалу.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Обчисліть роботу розширення азоту масою 14 г при підвищенні температури на 35°С при сталому тиску.
2. Яка кількість теплоти виділиться при ізотермічному стисканні ідеального газу від 24л до 3л, якщо його взято при 290К та $1{,}454 \cdot 10^5$Па?
3. 0,035 кг азоту нагрівають від 273 до 288К. Скільки теплоти для цього потрібно (процес ізохорний)?
4. При ізотермічному процесі до 0,5м^3 азоту, що знаходиться під тиском $4{,}182 \cdot 10^6$Па, підведено 2514кДж тепла. Визначити об'єм та тиск азоту в кінці процесу.
5. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 0,150 кг води при 308К, якщо пара води підлягає закону ідеальних газів. Об'ємом рідини знехтувати. Прихована теплота пароутворення води дорівнює 2428 кДж/кг.
6. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 200г бензолу при 293К та тиску $1{,}013 \cdot 10^5$Па, якщо пара підлягає закону ідеальних газів. Об'ємом рідини знехтувати. Прихована теплота пароутворення бензолу дорівнює 30,92 кДж/моль.
7. У закритій посудині при температурі 315К і тиск 101325 Па міститься 16 г кисню. При адіабатичному розширені тиск кисню зменшується до 6755 Па. Визначити роботу розширення і зміну внутрішньої енергії, якщо $\gamma = 1{,}4$.

8. Гелій масою 10 г, який взяли при 25°С, адіабатично розширився від 0,01 до 0,05 $м^3$. Обчисліть роботу, виконану газом.
9. Використовуючи табличні дані ентальпій газів, розрахувати кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання від 100 до 700°С 100 кмоль суміші газів, що містить 20 об.% окису карбону і 80 об.% двоокису карбону. Тиск нормальний.
10. Розрахувати (при нормальному тиску) кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання від 500 до 800° С 100 кмоль суміші газів складу (об%): H_2–52, CO_2–30, N_2–15 і СО–3.
11. Мольна теплоємність йодоводню визначається за рівнянням $C_P = 26{,}317 + 5{,}94\cdot10^{-3}T + 0{,}8368\cdot10^{6}T^{-2}$. Визначити кількість теплоти, необхідної для нагрівання 63,956 г HI від 298 до 1000К.
12. Для окису карбону (II) температурна залежність середньої мольної теплоємності має вигляд: $\overline{C}_V = 21{,}39 + 0{,}01399T - 30{,}8\cdot10^{-7}T^2$. Визначити середні мольну і питому теплоємності при сталому тиску при температурі 1000 К.
13. Обчислити істинну мольну і питому теплоємності водню (при p, v = const) при 27°С, якщо Ср = 28,82 + 0,0002849Т.
14. Знайти істинну та питому теплоємності H_2S при сталому об'ємі та тиску і температурі 35˚С, якщо $Cp = 33{,}14 + 10{,}27\cdot10^{-3}T - 16{,}8\cdot10^{-7}T^2$.
15. Знайти питому теплоємність залізної руди (кДж/кг·град), яка має наступний склад: Fe_2O_3 – 84,1%; H_2O – 7,5%; SiO_2 – 8,4%; Теплоємності (кДж/кг·град) Fe_2O_3 – 0,61; H_2O – 4,2; SiO_2 – 1,17.
16. Середня питома теплоємність бензолу в інтервалі температур 0–80°С становить 1,745Дж/(г·К). Мольна теплоємність ацетилену в тому ж температурному інтервалі становить 43,93 Дж/(моль·К). Тепловий ефект реакції $3C_2H_2(г) = C_6H_6(р)$за стандартних умов дорівнює -630кДж. Розрахуйте тепловий ефект цієї реакції при 75°С.
17. Обчислити ентальпію 100кг рідкого алюмінію при 800°С, якщо: а) прихована теплота плавлення алюмінію становить 361кДж/кг; б) питома теплоємність рідкого алюмінію – Ср=1,19кДж/кг·°С; в) температура плавлення алюмінію 659°С; г) істинна питома теплоємність твердого алюмінію в інтервалі від 0 до 659°С: $Cтв = 0{,}887 + 5{,}18\cdot10^{-4}\,t$.
18. При розчиненні 1 моля безводного сульфату магнію виділяється 84,94 кДж теплоти, а при розчиненні 1 моля кристалогідрату $MgSO_4\cdot6H_2O$ поглинається 0,42 кДж теплоти. Визначити теплоту гідратації безводного сульфату магнію.
19. Теплота розчинення $CuSO_4\cdot5H_2O$ при 291 К дорівнює 11,72 кДж/моль, а теплота гідратації безводної солі при переході в $CuSO_4\cdot5H_2O$ – 78,25 кДж/моль. Визначити теплоту розчинення $CuSO_4$.
20. На скільки градусів підвищиться температура при розчиненні 0,11 моля соляної кислоти в 1 кг води, якщо теплота розчинення соляної кислоти становить 74,203 кДж/моль, а питома теплоємність – 3729 Дж/(кг·К)?
21. При взаємодії 3 моль нітроген (I) оксиду з амоніаком утворюється азот і

водяна пара. Обчисліть тепловий ефект реакції та напишіть її термохімічне рівняння, якщо стандартні теплоти утворення реагуючих речовин дорівнюють (у кДж/моль): $\Delta H°(N_2O_{(г)}) = 81,55$; $\Delta H°(NH_{3(г)}) = -46,19$; $\Delta H°(H_2O_{(г)}) = -241,82$.

22. Реакція горіння ацетилену за стандартних умов відображається рівнянням: $C_2H_{2(г)} + 2,5O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} + H_2O_{(р)}$; $\Delta H° = -1300$ Дж. Обчисліть ентальпію утворення ацетилену при постійному тиску, якщо ΔH^oутворення вуглекислого газу становить – 393,77 кДж/моль, ΔH^oутворення води рівна – 285,96 кДж/моль.
23. При розчиненні купрум(II) сульфату масою 8 г у воді масою 192 г температура підвищується на 3,95°С. Обчисліть ентальпію гідратації солі, якщо відомо, що ентальпія розчинення мідного купоросу ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) дорівнює 11723 Дж/моль, питома теплоємність розчину дорівнює 4,187 Дж/(г · К).
24. Визначити тепловий ефект горіння пропану.
25. Визначити зміну внутрішньої енергії та ентальпії при стандартних умовах в системі:

$$2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(р)} = 4HCl_{(г)} + O_{2(г)}.$$

26. Визначити теплоту реакції $C_3H_7OH + CH_3COOH = CH_3COOC_3H_7 + H_2O$, якщо теплота згоряння пропанолу становить -1964 кДж/моль, ацетатної кислоти – -871,6 кДж/моль, оцтовопропілового естеру – -2987 кДж/моль.
27. Визначити кількість теплоти, яка виділиться при спалюванні 515г ацетону і метанолу, густина за воднем якої дорівнює 25,75.
28. Визначити Q_V, Q_p та різницю між ними при 298Кдля таких реакцій: 1)$CH_{4(г)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$ 2)$C_6H_{6(р)} + 7,5O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 3H_2O_{(г)}$.
29. Розрахуйте енергію хімічного зв'язку у молекулі HCl, користуючись довідниковими даними.
30. Визначити теплоту утворення ацетилену $2C_{граф} + H_2 = C_2H_2 + Q$ за енергіями його окремих атомів. Порівняти отриманий результат з довідниковими значеннями.
31. Обчисліть теплоту утворення $Ca(OH)_2$ з простих речовин, користуючись наступними даними:

$$Ca + ½\ O_2 \rightarrow CaO + 635,549 \text{ кДж/моль};$$
$$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O + 285,767 \text{ кДж/моль};$$
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 65,27 \text{ кДж/моль}.$$

32. Знайти теплоту згоряння етилену $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O_{(P)}$ виходячи з наступних даних:

$$2C + 2H_2 = C_2H_4 – 62,01 \text{ кДж/моль};$$
$$C + O_2 = CO_2 + 393,9 \text{ кДж/моль};$$
$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O_{(P)} + 284,9 \text{ кДж/моль}.$$

33. Ідеальна машина Карно, працюючи в інтервалі температур 200 – 300 К, перетворює в роботу 83,8 Дж теплоти. Яка кількість теплоти віддається резервуару при 200 К?

34. Обчисліть зміну ентропії при ізотермічному розширенні 2 моль метану від 101300гПа до 1013 гПа.
35. Обчислити зміну ентропії при змішуванні 0,001м^3 водню з 0,0005м^3 метану, якщо вихідні гази і суміш, що утворилась знаходиться при 25°С і $0{,}912\cdot10^5$Па.
36. Обчисліть зміну ентропії при перетворенні 0,1кг води в пару при зміні температури від 0°С до 120°С. Питома теплота випаровування води при 100°С дорівнює 2,255 кДж/г, питома теплоємність рідкої води становить 4,184Дж/(г·К), питома теплоємність пари при сталому тиску рівна 19,958Дж/(г·К).
37. Як зміниться ентропія при нагріванні 1 моль сірки від 25°С до 200°С, якщо питома теплота плавлення сірки 45,19 Дж/г, температура плавлення 119,3°С,мольні теплоємності рідкої сірки $C_{P(р)} = 35{,}73 + 1{,}17\cdot10^{-3}T - 3{,}305\cdot10^5T^{-2}$ і твердої сірки $C_{P(т)} = 23{,}64$ Дж/(моль·К).
38. Обчисліть зміну ентропії при перетворенні 2г води в пару при зміні температури від 0°С до 150°С і $p = 1{,}013\cdot10^5$Па, якщо питома теплота пароутворення рівна 2,255 Дж/г, мольна теплоємність пари при сталому тиску становить $C_P = 30{,}13 + 11{,}3\cdot10^{-3}T$ Дж/(моль·К). C_P рідкої води рівна 75,3.
39. Знайти сумарну зміну ентропії при нагріванні 30г ацетатної кислоти від температури плавлення до 60°С. (Нормальна температура плавлення ацетатної кислоти 16,6°С, теплота плавлення 194 Дж/г). Питома теплоємність ацетатної кислоти в межах 0 – 80°С змінюється за формулою $C = 1{,}96 + 0{,}0039T$.
40. Обчисліть стандартну зміну енергії Гіббса при 25°С за стандартними значеннями ентальпій утворення і абсолютних ентропій за даними таблиці стандартних величин для наступних хімічних реакцій:

1) $CO_{2(г)} + 4H_{2(г)} = CH_{4(г)} + 2H_2O_{(р)}$
2) $CO_{(г)} + Cl_{2(г)} = COCl_{2\,(г)}$
3) $CH_{4(г)} + 2H_2S_{(г)} = CS_2 + 4H_{2(г)}$

41. Мольні теплоємності оксиду вуглецю, хлору і фосгену рівні:

$$C_p^{CO} = 28{,}41 + 4{,}1\cdot10^{-3}T - 0{,}46\cdot10^5T^{-2}\,Дж/моль\cdot К,$$
$$C_p^{Cl_2} = 36{,}69 + 1{,}05\cdot10^{-3}T - 2{,}52\cdot10^5T^{-2}\,Дж/моль\cdot К,$$
$$C_p^{COCl_2} = 67{,}16 + 12{,}11\cdot10^{-3}T - 9{,}03\cdot10^5T^{-2}\,Дж/моль\cdot К.$$

Стандартні теплоти утворення оксиду вуглецю і фосгену відповідно рівні – 110,5 і –223,0 кДж/моль. Обчисліть тепловий ефект при постійному об’ємі для реакції $CO + Cl_2 = COCl_2$ при температурі 600К.

42. Вивести рівняння залежності теплового ефекту реакції $CH_{4(Г)} = C_{(Т)} + 2H_{2(Г)}$ від температури, а також обчислити тепловий ефект цієї реакції при 1000К, якщо його значення при стандартних умовах рівне 74,85 кДж, а мольні теплоємності реагентів складають:

$$C_P^C = 11{,}19 + 10{,}95\cdot10^{-3}T - 4{,}89\cdot10^5T^{-2}\,Дж/(моль\cdot К);$$
$$C_P^{H_2} = 27{,}28 + 3{,}26\cdot10^{-3}T + 0{,}502\cdot10^5T^{-2}\,Дж/(моль\cdot К);$$

$$C_P^{CH_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} T + 1,12 \cdot 10^5 T^{-2} Дж/(моль \cdot К).$$

43. Тепловий ефект реакції $CO_{(Г)} + 1/2O_{2(Г)} = CO_{2(Г)}$ при 25°С і сталому тиску складає –284,5 кДж/моль, а мольні теплоємності речовин, що приймають участь в реакції становлять:

$$C_V^{CO_2} = 35,83 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} Дж/(моль \cdot К);$$

$$C_V^{CO} = 20,1 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} Дж/(моль \cdot К);$$

$$C_V^{O_2} = 23,15 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} Дж/(моль \cdot К).$$

Розрахуйте тепловий ефект реакції при сталому тиску і температурі 727°С.

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Хімічна кінетика розглядає закономірності перебігу хімічних процесів у часі. Вивчення швидкостей хімічних реакцій дало змогу виявити Їх складну природу. Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, агрегатного стану, природи розчинника, від умов, в яких перебуває реагуюча система (*p, c, t*), наявності каталізаторів. Хімічні реакції відбуваються як в гомогенних системах, так і на межі фаз гетерогенних систем.

Швидкість, хімічної реакції оцінюють за кількістю утворених продуктів реакції або за кількістю вихідних речовин, які прореагували протягом одиниці часу в одиниці об'єму.

Середню швидкість хімічної реакції за цей проміжок часу визначають за формулою:

$$\upsilon = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

де c_1 і c_2 – концентрації реагуючої речовини відповідно в моменти часу τ_1 і τ_2.

Істинна швидкість реакції в цей момент часу визначається зміною концентрації вихідної речовини *dc* за нескінченно малий проміжок часу $d\tau$:

$$\upsilon = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Основний закон хімічної кінетики — закон діючих мас: швидкість хімічної реакції за сталої температури пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин із врахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів у показниках степеня.

Для односторонньої реакції $aA + bB \rightarrow cC$ швидкість визначається:

$$\upsilon = k[A]^a[B]^b$$

де *k* – константа швидкості для даної реакції, [A] і [B] — концентрації реагуючих речовин (моль/л).

Фізичний зміст константи: при умові що концентрації $[A]=[B]=1$, швидкість реакції чисельно дорівнює константі.

Оскільки швидкість хімічної реакції величина змінна, вона не може характеризувати реакцію на відміну від неї константа швидкості не змінюється

і за сталих умов (температурі і тиску) є величиною постійною і характерною для даної реакції. Чисельне значення константи залежить від вибору одиниць концентрації та часу. Закон діючих мас є справедливим лише для одностадійних реакцій. Якщо реакція відбувається у декілька елементарних стадій то кінцева реакція цього процесу не буде відповідати закону діючих мас.

Хімічні реакції класифікують за кількістю молекул, що беруть участь в елементарному акті взаємодії *(молекулярність реакції).* За цією ознакою реакції поділяють на моно–, бі– і тримолекулярні.

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2 - моно\text{молекулярні}$$

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI - бі\text{молекулярні}$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 - три\text{молекулярні}$$

Реакції вищої молекулярності практично не зустрічаються, тому, що ймовірність одночасного зіткнення чотирьох і більшої кількості молекул дуже мала. Реакції з великою молекулярністю є складними і відбуваються в декілька стадій.

Молекулярність – поняття теоретичне на відміну від поняття порядок реакції – це експериментальна величина.

Порядок реакції визначають за виглядом рівняння, що виражає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Розрізняють реакції першого $\upsilon_1 = kc^1$, другого $\upsilon_2 = kc^2$ та третього порядків $\upsilon_3 = kc^3$, а також нульового та дробового порядків.

Порядок реакції за даною речовиною – це число, що дорівнює показнику степеня в якому концентрація цієї речовини входить в кінетичне рівняння реакції.

Прості або одностадійні реакції, які перебігають у повній відповідності з їх стехіометричним рівнянням підлягають закону діючих мас. В цьому випадку порядок і молекулярність збігаються.

Для багатьох процесів існує числова різниця між молекулярністю та порядком реакції. До цього явища приводять такі фактории:

1. сталість концентрації одного з компонентів реакції в реакційній суміші;
2. складна реакція, яка відбувається в декілька стадій, молекулярність і швидкість яких різна;
3. каталітичні реакції зі складним механізмом, який не відображається стехіометричним рівнянням реакції.

Реакції, в яких перетворення зазнає лише один вид молекул і стехіометричні коефіцієнти у рівняннях дорівнюють одиниці, називаються реакціями першого порядку. До них належать кінцеві стадії ферментативних процесів, реакції ізомерного перетворення, реакції гідролізу, реакції розкладу.

Швидкість цієї реакції виражається рівнянням:

$$\frac{dc}{d\tau} = -kc$$

Після інтегрування це рівняння набуває вигляду:

$$\ln\frac{c_0}{c} = k\tau$$

Рівняння дає змогу обчислювати концентрацію реагуючої речовини за будь–який проміжок часу, якщо відомі початкова концентрація c_0 і константа швидкості реакції K_P.

Замінивши c_0 на a, а c на $(a - x)$, рівняння можна переписати у вигляді:

$$\ln\frac{a}{a-x} = k\tau$$

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{\tau}\lg\frac{a}{a-x}$$

Константа швидкості реакції першого порядку обернено пропорційна періоду напіврозпаду:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau}$$

де τ – період напіврозпаду (проміжок часу, протягом якого прореагує половина взятої кількості речовини).

Рівняння швидкості реакції другого порядку (сума показників ступенів концентрацій дорівнює двом) матиме вигляд:

$$\frac{dc}{d\tau} = -K_P c_1 c_2$$

Позначивши початкову концентрацію однієї з речовин a, а другої – b, матимемо:

$$c_1 = a - x;\ c_2 = b - x.$$

Зробивши відповідні підстановки математичні перетворення, дістанемо:

$$K_P = \frac{2{,}303}{\tau(a-b)} lg\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

якщо $a = b$, вираз набуває вигляду:

$$K_P = \frac{1}{\tau}\frac{x}{a(a-x)}$$

Період напіврозпаду реакції другого порядку:

$$\tau = \frac{1}{K_P c_0}$$

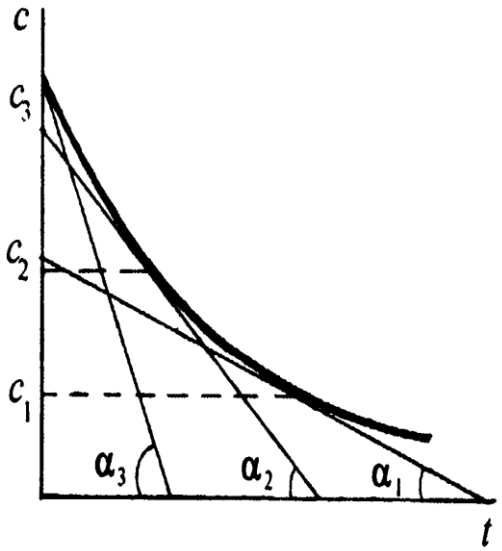

Рис. 1. Визначення швидкості реакції графічним методом.

де k – константа швидкості реакції другого порядку; c_0 – початкова концентрація реагуючої речовини. До реакцій другого порядку належать реакції сполучення, заміщення і обміну.

Існують інтегральні та диференціальні методи визначення порядку реакції.

Метод підбору кінетичного рівняння. Експериментальні значення поточної концентрації і часу підставляють

в рівняння для констант швидкостей реакцій різних порядків. Рівняння, за яким одержують сталі значення константи швидкості, описує кінетику досліджуваного процесу. Іншим варіантом цього методу є подання експериментальних значень c і τ у координатах, що дають лінійні залежності. Для реакції першого порядку графік буде лінійним в координатах In c – τ, другого порядку – в координатах $1/c$ – τ, третього порядку – в координатах $1/c$ – τ.

Метод періоду напівперетворення. Вивчають залежність періоду напівперетворення від початкової концентрації реагуючої речовини. Для реакцій першого порядку $\tau_{1/2}$ не залежить від c_0, для реакцій другого порядку він обернено пропорційний c_0, для реакцій третього порядку – обернено пропорційний c_0^2.

Метод Вант–Гоффа. Прологарифмуємо рівняння $\upsilon = kc^n$ і отримаємо: In υ = In k + n·In c. Одержали лінійне рівняння в координатах ln υ – ln c, тангенс кута нахилу прямої дає значення порядку реакції n. Отже, визначаючи швидкість реакції при різних концентраціях реагуючої речовини, можна знайти порядок реакції. Для визначення швидкості реакції будують кінетичну криву в координатах c – τ (рис. 1).

Швидкість реакції дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої в даній точці, яка відповідає певній концентрації.

Для характеристики залежності швидкості хімічної реакції від температури введено температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції γ:

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

При підвищенні температури на кожні 10° швидкість реакції збільшується в 2 – 4 рази (правило Вант–Гоффа).

Однак це правило є наближеним. Більш точну залежність швидкості хімічної реакції від температури встановив *Арреніус,* який запропонував рівняння:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

або в інтегральній формі:

$$\lg k = A - \frac{E}{2{,}3RT}$$

де E – енергія активації (мінімальний надлишок енергії порівняно з середньою енергією молекул при даній температурі, яку повинні мати молекули, щоб вступити в хімічну реакцію).

Цю енергію визначають за рівнянням:

$$E = \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

Приклади розв’язування задач:

Задача 1.

Реакція розкладу переоксиду водню в водному розчині протікає як реакція 1–го порядку, період напіврозпаду становить 15,86 хв. Визначити, який час необхідний для розкладу 99% перекису водню.

Розв'язування: За періодом напіврозпаду обчислимо константу швидкості реакції:

$$K_P = \frac{ln\,2}{\tau} = \frac{2{,}3\,lg\,2}{\tau} = \frac{2{,}3 \cdot 0{,}3}{15{,}86} = 0{,}0437\,хв^{-1}.$$

Визначимо час, протягом якого розкладеться 99% перекису водню.

$$K_P = \frac{1}{\tau} ln \frac{c_0}{c} = \frac{2{,}303}{\tau} lg \frac{c_0}{c};$$

$$\tau = \frac{2{,}3}{K_P} lg \frac{c_0}{c} = \frac{2{,}3}{0{,}0437} lg \frac{100}{1} = 105{,}4\,хв.$$

Відповідь: τ = 105,4 хв.

Задача 2.

При 353К реакція закінчується за 20с. Скільки часу протікає реакція при 293К, якщо температурний коефіцієнт цієї реакції рівний 2,5.

Розв'язування: Між швидкістю протікання хімічних реакцій і їх тривалістю існує обернено пропорційна залежність

$$\frac{\upsilon_{T_2}}{\upsilon_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}.$$

де τ_1 і τ_2 – час протікання реакцій при температурах T_1 і T_2.

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

звідки $\tau_1 = \tau_2 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2{,}5^{\frac{353-293}{10}} = 20 \cdot 2{,}5^6 = 4879с = 1год\,21хв\,19с$.

Відповідь: $\tau_1 = 4879с = 1год\,21хв\,19с$.

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що зветься швидкістю хімічної реакції? Як практично можна визначити цю величину? Сформулюйте основний закон, який лежить в основі кінетики хімічних реакцій.
2. Що таке молекулярність і порядок хімічних реакцій? Причини, з яких не збігаються молекулярність і порядок реакцій.
3. Напишіть кінетичне рівняння для реакцій нульового, першого, другого та третього порядків.
4. Що таке константа швидкості хімічної реакції та її фізичний зміст? Від чого залежить константа швидкості хімічної реакції?
5. Які реакції називаються псевдомолекулярними? Наведіть приклади.
6. Яким рівнянням буде описуватись кінетика реакції: A + B → AB → C, за умови, що друга стадія проходить значно швидше, ніж перша?
7. Що таке енергія активації і як вона впливає на швидкість реакції? На основі

яких даних обчислюється енергія активації хімічних реакцій?
8. Кінетика складних реакцій: послідовні, паралельні та оборотні.
9. Назвіть способи визначення порядку реакцій.
10. Як пояснити механізм гомогенного каталізу? Роль проміжних сполук. Що таке автокаталіз?
11. В чому полягає теорія активних співударів? Як вона пояснює перебіг мономолекулярних реакцій?
12. Як залежить константа швидкості реакції від температури?
13. Що являють собою фотохімічні реакції? Яким законам вони підпорядковуються?
14. Що таке ланцюгові реакції? Їх особливості.
15. Чому ферменти відрізняються високою специфічністю дії та селективністю?
16. Чому невелика кількість отрути може повністю припинити гетерогенний каталітичний процес?
17. Особливості кінетики гетерогенних реакцій. З яких стадій складається процес гетерогенного каталізу?
18. Чому гетерогенний каталітичний процес відбувається лише при активованій адсорбції?
19. В чому полягає мультиплетна теорія каталізу?
20. Що таке активний ансамбль?
21. Чому d-метали і напівпровідники виявляють каталітичну активність?
22. Які ви знаєте теорії гетерогенного каталізу?

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. У скільки разів збільшиться швидкість реакції 3А(г)+В(г)=2D(г), що відбувається у закритій посудині, якщо збільшити тиск в 3 рази?
2. В закритій посудині знаходиться суміш 1 моля азоту та 3 молів водню. Між ними проходить реакція $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. В скільки разів зменшиться швидкість прямої реакції після того, як прореагує 0,65 моль азоту?
3. Реакція між речовинами А та Б протікає за рівнянням 4А+2Б = 3С. Концентрація речовини А складає 0,5 моль/л, речовини Б - 2 моль/л. Константа швидкості реакції дорівнює 12. Розрахувати швидкість реакції в початковий момент часу та після того, як прореагує 10% Б.
4. Утворення фосгену, що відбувається за рівнянням:

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2,$$

є бімолекулярною реакцією. Скориставшись даними, наведеними нижче, обчислити константу швидкості цієї реакції при 300К і знайти концентрацію вихідних речовин через 120хв після початку реакції.

τ, хв	0	12	18	24	30	36
$C(Cl_2) = C(CO)$	0,01873	0,01804	0,01764	0,01734	0,01704	0,01674

5. Перетворення перекису бензолу в діетиловий ефір (реакція першого порядку) при температурі 333К відбулось за 10хв на 75%. Обчислити константу швидкості реакції.

6. Константа швидкості гідролізу атропін-основи у водному розчині при 298 К дорівнює $6{,}0110^{-7}$ $хв^{-1}$. Обчисліть термін зберігання розчину (час розкладу 10 % речовини) при даній температурі.
7. Бімолекулярна реакція, для якої $C_A = C_B$, відбувається за 10хв на 25%. Скільки часу необхідно, щоб реакція відбулася на 50% при тій самій температурі?
8. Скільки часу потрібно для того, щоб реакція другого порядку пройшла на 60%, якщо за 20 хв вона проходить на 30%. Початкові концентрації вихідних речовин однакові і становлять 2,0 моль/л.
9. Константа швидкості деякої реакції першого порядку дорівнює $2{,}06\cdot10^{-3}хв^{-1}$. Обчислити, скільки процентів вихідної речовини розкладеться за 25хв і за який час розкладеться 95% речовини.
10. Активність ізотопу полонію зменшується на 6,85% за 14 діб. Визначити константу розкладання, період напіврозпаду і час, протягом якого розпадається 90% вихідної кількості полонію.
11. Знайти час, протягом якого прореагує 80% мурашиного альдегіду, якщо змішати при 60С 2л 1М розчину перекису водню з 1л 0,5М розчину мурашиного альдегіду. К=0,7544 л/моль·хв.
12. При взаємодії брому і етилового спирту добуто такі дані:

τ, хв	0	4
C_1	0,00814	0,00610
C_2	0,00424	0,00314

Визначити порядок реакції.
13. Визначити порядок реакції, якщо за 30 хвилин концентрація вихідної речовини знижуєтся від 1 моль/л до 0,18 моль/л , а з 0,5 моль/л за той самий час – до 0,15 моль/л.
14. Реакція перетворення ціанату амонію в карбамід у водному розчині проходить за схемою $NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO$.

При вивченні залежності періоду напівперетворення від початкової концентрації реагенту були одержані такі дані:

c_0 моль/л	0,05	0,10	0,20
$\tau_{1/2}$, хв	2321,8	1170	580

Чи співпадає для даної реакції молекулярність і порядок? Про що це свідчить? Визначте порядок реакції і константу швидкості.
15. Визначити порядок реакції:

$$2CO \rightarrow CO_2 + C$$

якщо при сталій температурі в одному досліді тиск СО зменшився з 104880,44 Па до 92376,9Па за 30хв, а в другому – з 71355,48 Па до 62397,73 Па за такий самий проміжок часу.
16. Перетворення роданіду амонію NH_4CNS в тіосечовину $(NH_2)_2CS$ – оборотна мономолекулярна реакція. Скориставшись наведеними нижче даними, визначити константи швидкостей прямої і зворотної реакцій:

τ, с	6	19	38	48	60
кількість NH_4CNS, що прореагував, %	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6

При досягненні стану рівноваги 21,2% роданіду амонію перетворюється в тіосечовину.

17. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 283К до 403К, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5?
18. Для деякої реакції при температурі t_1=88°С маємо K_1=2, при t_2=101 °С константа швидкості дорівнює K_2=6,0. При якій температурі константа швидкості реакції K_3 дорівнюватиме 20,0?
19. При якій температурі певна реакція закінчиться за 1,5хв, якщо при 353К вона закінчується за 25хв? Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2,8.
20. При якій температурі слід проводити реакцію, щоб швидкість її при 300К зменшилась у 8 разів? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,3.
21. Швидкість реакції при охолодженні від 363К до 293К зменшилася у 8 разів. Визначити температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції.
22. Для реакції омилення етилформіату гідроксидом натрію при температурах 283 і 318 К значення констант швидкості становили відповідно 2,307 і 21,65 $л \cdot моль^{-1} \cdot хв^{-1}$. Розрахуйте час, протягом якого омилюється 30 % ефіру при 300 К, якщо початкові концентрації ефіру і гідроксиду натрію однакові і дорівнюють 0,060 моль/л.
23. Константа швидкості розкладання N_2O_5 залежить від температури так:

Т, К	273	308	328	338
K_P, $с^{-1}$	$17,67 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Визначити середній температурний коефіцієнт швидкості реакції, енергію активації і константу швидкості реакції при 298К.

24. Для певної реакції першого порядку період напіврозпаду при 651,5К дорівнює 363хв, а енергія активації – 217713,6Дж/моль, Протягом якого часу розкладеться 75% вихідної речовини при 723К?
25. Енергія активації реакції:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

дорівнює $2,52 \cdot 10^8$Дж/кмоль. У скільки разів збільшиться відносне число активних молекул N_2O при підвищенні температури від 298К до 800К?

27. Розклад певної речовини є реакцією першого порядку з енергією активації 321кДж/моль. При 300К розклад цієї речовини відбувається із швидкістю 95% за 60хв. Обчислити температуру, при якій ця речовина розкладатиметься із швидкістю 0,1% за 1хв.
28. Взаємодія формальдегіду з пероксидом водню проходить за механізмом реакцій другого порядку з утворенням мурашиної кислоти:

$$HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O.$$

Після змішування рівних об'ємів 1,0 М розчинів реагентів при 333 К через

120 хв концентрація мурашиної кислоти дорівнювала 0,2 моль/л. Енергія активації реакції становить 68,52 кДж/моль. Обчисліть константу швидкості при 298 К, час, протягом якого при цій температурі прореагує 80 % вихідних речовин, а також передекспоненціальний множник у рівнянні Арреніуса.

29. Обчисліть константу швидкості при 38°С і час, протягом якого провзаємодіє 80% реагентів, для реакції взаємодії перманганату калію з розчином щавлевої кислоти за такими даними:

t,°C	22	33	41	51
$t_{1/2}$,c	420	145	65	22

Реакція другого порядку, вихідні концентрації реагентів однакові і становлять 0,5 моль/л

31. При вивченні кінетики гідролізу сахарози надлишком 0,5 М розчину НС1 при 70 °С визначали кут обертання площини поляризації α у різні проміжки часу і одержали такі результати:

t, c	0	180	360	600	900	∞
α	2,34	0,92	0,12	– 0,36	– 0,62	– 0,76

Обчисліть константу швидкості і кількість сахарози, що розклалася за 12 хв.

ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Хімічна рівновага – це такий стан системи реагуючих речови, за якого швидкісті прямої і зворотної реакції стають однаковими. Кількісною характеристикою стану хімічної рівноваги є константа рівноваги. Для зворотної реакції типу $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$ константа рівноваги дорівнює відношенню добутків рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутків рівноважних концентрацій вихідних речовин із врахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Отже, константа рівноваги рівна:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Вираз для константи рівноваги можна записати у іншому вигляді:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

р – парціальні тиски кожного з компонентів.

Між k_c і k_p існує взаємозв'язок.

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

або

$$K_p = K_c RT^{\Delta n}$$

Δn – приріст числа молів газуватих речовин в результаті реакції.

Стан хімічної рівноваги за постійних умов може зберігатися будь-який час. Проте при зміненні умов стан рівноваги порушується. Процес змінювання концентрацій речовин, викликаний порушенням стану рівноваги, називається зміщення хімічної рівноваги, або зсув хімічної рівноваги.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначається за принцип Ле-Шательє: *якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.* Принцип Ле-Шательє випливає із закону діючих мас. Якщо система за умов постійної температури перебуває у рівновазі, то при зовнішній дії константа рівноваги залишається сталою. Тому будь-яке змінення рівноважних концентрацій (або парціальних тисків газів) однієї чи декількох речовин приводить до такого змінення рівноважних концентрацій (парціальних тисків) інших речовин, яке забезпечує сталість константи рівноваги. З принципу Ле-Шательє випливає ряд загальних положень. Наслідки принципу Ле-Шательє:

- *при збільшенні концентрації деякої речовини в рівноважній системі рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення;*
- *при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;*
- *підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а при зниженні тиску – у бік утворення більшої кількості молекул газу;*
- *якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінення тиску не впливає на стан рівноваги;*
- *каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.*

З термодинамічної позиції стан рівноваги можна характеризувати зміною термодинамічних потенціалів (енергії Гіббса, енергії Гельмгольца – ΔG, ΔF) або величиною максимальної роботи хімічної реакції.

Величину зміни енергії Гіббса при термодинамічно оборотному протіканні хімічної реакції:

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$$

можна обчислити за рівнянням ізотерми

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} - \ln K_c$$

Якщо ΔG<0, то можливе протікання прямої хімічної реакції; якщо ΔG>0, то можливе протікання зворотної хімічної реакції; якщо ΔG=0, система знаходиться в рівновазі.

Для стандартних хімічних реакцій, коли термодинамічні активності реагентів дорівнюють 1, рівняння ізотерми має такий вигляд:

$$\Delta G°_T = -R \cdot T \cdot lnK_a$$

При умовах, коли реакція протікає між газовими компонентами і загальний тиск в системі не перевищує 10 атм, то,

$$\Delta G°_T = -R \cdot T \cdot lnK_p$$

де K_p – константа рівноваги, яка виражена через парціальні тиски газуватих компонентів (в атм).

Залежність константи рівноваги хімічної реакції від температури описується рівнянням ізобари:

$$dlnKp/dT = \Delta H/(R \cdot T^2)$$

В найпростішому випадку можна допустити, що в невеликому інтервалі температур величина теплового ефекту реакції не залежить від температури. Тоді інтегральна форма рівняння ізобари має такий вигляд:

$$lnKa = -\Delta H/R \cdot T + B$$

де В – стала інтегрування.

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

При 823К та стандартному тиску ступінь дисоціації фосгену на оксид вуглецю та хлор дорівнює 77%. Визначити значення K_p.

Розв'язування: Реакцію дисоціації можна записати так:

$$COC1_{2газ} \leftrightarrows CO_{газ} + C1_{газ}$$

Константа рівноваги, що виражається через парціальні тиски, буде мати вигляд:

$$K_p = P_{CO} \cdot P_{C12}/P_{COC12}$$

За визначенням, парціальний тиск і–го компонента $P_i = Pn_i$, де n_i – мольна частка компонента газової суміші.

Оскільки, відповідно до стехіометричного рівняння та умов задачі, з одного моля $COCl_2$ утворюються *a* молів CO та Cl_2 (*a* – ступінь дисоціації), то кількість $COCl_2$, що залишився в рівноважній суміші буде дорівнювати (1–*a*) молів. Всього ж в рівноважній суміші буде:

$$\alpha_{Cl_2} + \alpha_{CO} + (1-\alpha)_{COCl_2} = (1+\alpha) \text{ молів.}$$

Звідти:

$$P_{CO} = P_{Cl_2} = \frac{P \cdot \alpha}{(1+\alpha)}; \qquad P_{COCl_2} = P \cdot \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$$

$$K_P = P^2\alpha^2 \frac{(1+\alpha)}{(1+\alpha)^2} \cdot P \cdot (1-\alpha) = P \cdot \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} = 1{,}01325 \cdot 10^5 \cdot \frac{0{,}77^2}{(1-0{,}77^2)} = 1{,}48 \cdot 10^5 (Па)$$

Відповідь: $K_p = 1{,}48 \cdot 10^5$ (Па).

Задача 2.

Константа рівноваги реакції $H_2 + J_2 \leftrightarrows 2HJ$ при T = 693K дорівнює 50. Визначити напрямок протікання реакції, якщо концентрації реагентів суміші мають такі значення:

1) $C(H_2)$ = 2 моль/л; C_{12} = 5 моль/л; C_{HJ} = 10 моль/л.

2) $C(H_2)$ = 1,5 моль/л; C_{12} = 0,25 моль/л; C_{HJ} = 5 моль/л.

3) $C(H_2)$ = 1,0 моль/л; C_{12} = 2,0 моль/л; C_{HJ} = 10 моль/л.

Розв'язування: Скористувавшись рівнянням ізотерми хімічної реакції у всіх випадках можна визначити напрямок самочинного процесу:

$$1)\ \Delta G = R\cdot T\cdot \ln\frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2}\cdot C_{J_2}} - \ln K_C = 8{,}314\cdot 693\cdot \ln\frac{10^2}{2\cdot 5} - \ln 50 = -9{,}2637(кДж)$$

$$2)\ \Delta G = R\cdot T\cdot \ln\frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2}\cdot C_{J_2}} - \ln K_C = 8{,}314\cdot 693\cdot \ln\frac{5^2}{1{,}5\cdot 0{,}25} - \ln 50 = -1{,}6699(кДж)$$

$$3)\ \Delta G = R\cdot T\cdot \ln\frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2}\cdot C_{J_2}} - \ln K_C = 8{,}314\cdot 693\cdot \ln\frac{10^2}{2\cdot 1} - \ln 50 = 0$$

У першому випадку реакція протікає самовільно в напрямку утворення HJ, оскільки $\Delta G<0$. У другому випадку реакція протікає самовільно в зворотньому напрямку, оскільки $\Delta G>0$. В третьому випадку система знаходиться в стані рівноваги, оскільки $\Delta G=O$.

Задача 3.

Для реакції $(CO)_{газ} + (H_2O)газ \leftrightarrows (CO_2)_{газ} + (H_2)_{газ}$ визначити K_P при 600K, якщо при T = 298K константа рівноваги цієї реакції дорівнює $1{,}0\cdot 10^5$.

Розв'язування: Оскільки температурний інтервал великий, нехтувати залежністю теплового ефекту від температури не можна. Цю залежність можна одержати, застосувавши закон Кірхгофа:

$$d\Delta H°_T/dT = \Delta C_P.$$

Залежності теплоємностей речовин, що приймають участь в реакції, від температури знаходимо в довіднику.

$$(\Delta H°_{298})_{х.р.} = -393{,}51+0+110{,}53+241{,}81 = -41{,}19(кДж)$$

$$\Delta C_P = 13{,}01-2{,}51\cdot 10^{-3}T-7{,}91\cdot 10^{-6}T^2.$$

Для підстанови в рівняння ізобари необхідно мати температурну залежність теплового ефекту хімічної реакції.

$$\Delta H°_T = \Delta H°_{298} + 13{,}01(T-298)-1/2\cdot 2{,}51\cdot 10^{-3}(T^2-298^2)-1/3\cdot 7{,}91\cdot 10^{-6}T(T^3-298^3)$$

$$\Delta H°_T = -44890+13{,}01T-1{,}26\cdot 10^{-3}T^2-2{,}64\cdot 10^{-6}T^3.$$

Тоді рівняння ізобари має такий вигляд:

$$d\ln Kp/dT = (-44890+13{,}01T-1{,}26\cdot 10^{-3}T^2-2{,}64\cdot 10^{-6}T^3)/RT^2 =$$

$$d\ln Kp/dT = -44890/RT^2+13{,}01/RT-1{,}26\cdot 10^{-3}/R-2{,}64\cdot 10^{-6}T/R.$$

Невизначенне інтегрування цього рівняння дає такий результат:

$$\ln Kp = 44890/(RT)+13{,}01/R\cdot \ln T-1{,}26\cdot 10^{-3}/R\cdot T-2{,}64\cdot 10^{-6}/(2\cdot R)\cdot T^2+B.$$

Речовина	$(\Delta H°_{298})_{утв}$, кДж/моль	Теплоємність, Дж/(моль·K)			Температурний інтервал, K
		a	b $\times 10^{-3}$	c $\times 10^{-3}$	
$(H_2O)_{газ}$	–241,81	30,00	10,71	0,33	298 – 2500
$(CO_2)_{газ}$	–393,51	44,14	9,04	–8,54	298 – 2500
$(H_2)_{газ}$	0	27,28	3,26	0,50	298 – 3000
$(CO)_{газ}$	–110,53	28,41	4,10	–0,46	298 – 2500

Константу інтегрування B можна знайти за відомим значенням константи рівноваги при 298K:

$$\ln K_P = \frac{44890}{(8{,}314\cdot 298)} + \frac{13{,}01}{8{,}314}\cdot \ln 298 - \frac{1{,}26\cdot 10^{-3}}{8{,}314\cdot 298} - \frac{2{,}64\cdot 10^{-6}}{2\cdot 8{,}314}\cdot 298^2 + B$$

$$11{,}51 = 18{,}12+8{,}91-0{,}045-0{,}014+B;\ B=\cdot 15{,}49.$$

Підставивши значення константи інтегрування в одержане нами рівняння $\ln K_P = f(T)$, одержимо:

$$\ln K_P = 5399/T+1{,}56\ln T-0{,}15\cdot 10^{-3}T-0{,}16\cdot T^2-15{,}49.$$

Це – рівняння залежності константи рівноваги від температури справедливе в інтервалі температур від 298 до 2500K. Для температури 600K знаходимо:

$$\ln K_P = 3{,}34;\ K_P = 28{,}22$$

Відповідь: $K_P = 28{,}22$

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАПИТАННЯ

1. Хімічна рівновага. Принцип рухомої рівноваги Ле Шательє. На прикладах показати правила рухомої рівноваги Ле Шательє.
2. Способи вираження константи хімічної рівноваги. Показати зв'язок між K_p та K_c.
3. Написати рівняння ізотерми хімічної реакції для ідеальних та реальних систем.
4. Що є мірою хімічної спорідненості? Поясніть на прикладах, який фізичний зміст вкладається в поняття "хімічна спорідненість"?
5. Рівновага в гетерогенних системах. Наведіть приклади.
6. Застосування рівняння ізотерми для обчислення хімічної рівновага.
7. Покажіть залежність константи рівноваги від температури. Інтегрування рівняння ізобари (наближений спосіб).
8. Як пов'язана константа рівноваги з максимальною роботою реакції?
9. Як визначають хімічну рівновагу в гетерогенних системах?
10. Покажіть аналітичний зв'язок між константою рівноваги та тепловим ефектом реакції?
11. Наведіть приклади таких газових реакцій, рівноваги яких не залежать від тиску.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Реакція протікає за рівнянням A + B = C + D. Константа рівноваги при деякій температурі дорівнює $3\cdot 10^{-2}$. Визначити рівноважну концентрацію речовини D, якщо рівноважні концентрації дорівнюють: C_c = 0,2 моль/л, C_a= 0,5 моль/л, C_b= 0,1 моль/л.
2. При нагріванні йоду і водню в закритій посудині при 444°C протікає реакція $H_2+I_2=HI$. Рівноважна суміш при цій температурі містить 5,64 моль HI, 0,12 моль I_2 і 5,28 моль H_2. Визначити константу рівноваги цієї реакції і вихідні

концентрації йоду і водню.

3. Визначити склад суміші в момент рівноваги для реакції $C+O_2=CO_2$, якщо при 1300°С константа рівноваги цієї реакції рівна 0,289.
4. Константа рівноваги K_p для системи $N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$ при 350°С рівна $2{,}32\cdot10^{-13}$. Визначити константу рівноваги K_c для цього процесу при даній температурі.
5. Константа рівноваги реакції $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ дорівнює 4. Яким буде склад рівноважної суміші, якщо ввести в реакцію 1 моль ефіру і 3 моль води ?
6. Константа рівноваги реакції $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ дорівнює 4. Яка буде кількість ефіру, якщо взяти 115г спирту і 45г оцтової кислоти ?
7. Константа рівноваги реакції $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ при деякій температурі дорівнює 4. Яким буде склад рівноважної суміші, якщо вихідна суміш складається з 1 моль кислоти, 2 моль спирту, 1 моль води і 1 моль ефіру ?
8. При 986°С константа рівноваги реакції $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ дорівнює 1,60. Визначити склад суміші під час рівноваги, якщо в вихідній суміші містилося 40% оксиду вуглецю і 60% парів води.
9. Визначити константу рівноваги K_C і склад суміші в момент рівноваги для реакції:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2,$$

якщо при 900 К парціальний тиск водню становить 9751 Па, а води 6571,7Па.

10. Визначити склад суміші до моменту рівноваги для реакції $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ якщо при 930,5К константа рівноваги дорівнює 1 і до реакції в суміші було 1 моль СО і 5 моль парів води.
11. В стані рівноваги системи

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

реакційна суміш мала об’ємний склад: CO_2 – 22%, H_2 – 41%, СО – 17%, H_2O – 20%. Знайти K_P і K_C для цієї реакції при 1900 К і тиску 98501 Па.

12. Реакція протікає за рівнянням A+B=2C. Визначити рівноважні концентрації реагуючих речовин, якщо вихідні концентрації речовин А і В відповідно рівні 0,5моль/л і 0,7моль/л, а константа рівноваги реакції K_c=50.
13. Рівновага у системі 2Cl2(г) + 2H2O(г) ↔ 4HCl(г) + O2(г) встановилася при таких концентраціях (моль/л): [Cl2] = 0,8; [H2O] = 2,4; [HCl] = 1,2; [O2] = 1,4. Обчислити константу рівноваги і вихідні концентрації Cl2 і H2O, вважаючи, що на початку реакції хлороводень у системі був відсутній.
14. При нагріванні 0,746 кг йоду і 0,0162 кг водню в закритій посудині ємністю 1м^3 до 693 К в стані рівноваги утворюється 0,721 кг йодоводню. Визначити кількість йодоводню, який утвориться, якщо до вихідної суміші додати 0,1 кг йоду і 0,005 кг водню.
15. Обчислити константу рівноваги для реакції $N_2O_4 \leftrightarrows 2NO_2$ при 25°С і нормальному атмосферному тиску, використовуючи табличні значення

ентальпії і ентропії.

16. В об'ємі 0,001 $м^3$ знаходиться 0,99 г фосгену при 600° С. Загальний тиск дорівнює $1,377 \cdot 10^5$ Па . Визначити ступінь дисоціації, константу рівноваги Кс реакції $COC1_2 = CO + C1_2$ і обчислити, скільки грамів СО треба ввести в даний об'єм, щоб ступінь дисоціації фосгену знизився до 10%.
17. Розрахувати енергію Гіббса і визначити чи можлива реакція $CO + Cl_2 = COCl_2$ при 700 К, якщо константа рівноваги реакції при цій температурі рівна $K_P = 1,0685 \cdot 10^{-4}$. Парціальний тиск всіх реагуючих речовин однаковий і становить 101325 Па.
18. В якому напрямку буде зміщуватися рівновага у гомогенній газофазній системі 2SO2 + O2 ↔ SO3, якщо при постійній температурі збільшити тиск у 4 рази?
19. В яку сторону зміститься рівновага реакції $2CO + O_2 = 2CO_2 + 568,5$кДж
1)при збільшенні концентрації вихідних речовин;
2)при збільшенні тиску; 3)при збільшенні температури.
20. При синтезі фосгену $CO+Cl_2 \leftrightarrows COCl_2$ рівноважні концентрації реагуючих речовин такі: $C(CO)=0,1$ моль/л; $C(Cl_2)=0,2$ моль/л; $C(COCl_2)=2$ моль/л. Як зміниться швидкість прямої і зворотної реакції, якщо збільшити тиск в 10 раз? В якому напрямку зміститься рівновага реакції?
21. Визначити чи можливий перебіг реакції:

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2,$$

при температурі 525К, якщо $K_P = 4,84 \cdot 10^{-3}$. Парціальні тиски реагуючих речовин рівні: $p(HCl) = p(O_2) = 10^5$ Па, $p(H_2O) = p(Cl_2) = 10^4$ Па.
22. Для реакції $SO_2+1/2O_2 \leftrightarrows SO_3$ константа рівноваги при 900К $K_{P1}=2,043 \cdot 10^{-2}$, а при 950К – $K_{P2}=1,062 \cdot 10^{-2}$. Визначити значення константи рівноваги при 930К.
23. Константа рівноваги для системи $N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3 + 92,51$ кДж при 823К і $1,013 \cdot 10^7$Па рівна $7,144 \cdot 10^{-14}$. Визначити константу рівноваги при температурі 850К.
24. Пружність дисоціації карбонату магнію при 727°С рівна 42189Па, а при 747°С – 80313 Па. Визначити тепловий ефект реакції $MgCO_3 \leftrightarrows MgO+CO_2$ і температуру, при якій пружність дисоціації карбонату магнію буде рівна 101325 Па.
25. Обчислити тепловий ефект реакції і ступінь дисоціації SO_2C1_2 при 400К і $1,013 \cdot 10^5$ Па, якщо для реакції $SO_2 + C1_2 = SO_2C1_2$ залежність константи рівноваги від температури виражається рівнянням lgKp=2250/T–1,75lgT–2,2.
26. Стандартні теплоти утворення FeO, CO і CO_2 відповідно рівні –263,7; –110,5; –393,5 кДж/моль. Визначити константу рівноваги реакції відновлення FeO оксидом вуглецю при 1000К, якщо $K_{p(298)}=2,17$, а мольні теплоємності реагентів рівні:

$$C_p^{Fe} = 19,25 + 21,0 \cdot 10^{-3} T \quad Дж/моль \cdot К;$$

$$C_p^{CO} = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} Дж/моль \cdot К;$$

$$C_p^{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} Дж/моль \cdot К;$$

$$C_p^{FeO} = 52,8 + 6,24 \cdot 10^{-3} T - 3,19 \cdot 10^5 T^{-2} \, Дж / моль \cdot К \, .$$

27.За методом Тьомкіна–Шварцмана для реакції в газовій фазі:

$$2C_6H_5CH_3 = C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6$$

розрахувати енергію Гіббса, константу рівноваги і склад в мольних частках рівноважної суміші при температурі 800 К і тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па.

РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Закон Рауля. Важливою властивістю рідини є тиск її насиченої пари. Для чистої рідини тиск насиченої пари залежить тільки від температури, для розчинів – від температури і концентрації. Розчиняючи речовину в даному розчиннику, ми зменшуємо число молекул розчинника в одиниці об'єму, отже, зменшується число молекул, що вилітають в одиницю часу з рідкої фази в пароподібну. В результаті рівновага між рідиною і парою встановиться при меншій концентрації пари, тобто при меншому тиску. Таким чином, тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди менший, ніж над чистим розчинником. У 1886 р. *Ф. Рауль* встановив, що для розбавлених розчинів тиск насиченої пари розчинника над розчином *P* пропорційний його молярній частці N_1 в розчині:

$$P = P^\circ \cdot N_1$$

де P° – тиск насиченої пари чистого розчинника при тій же температурі.

Це рівняння є *математичним виразом закону Рауля*.

Враховуючи, що $N_1 = 1 - N_2$, де N_2 – молярна частка розчиненої речовини, одержимо:

$$P = P^\circ(1 - N_2)$$

звідки

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2$$

Різниця P°– P називається зниженням тиску насиченої пари, а відношення $\frac{P^\circ - P}{P^\circ}$ – відносним зниженням тиску насиченої пари. Таким чином: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини. Це – *друга форма закону Рауля*.

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а визначається тільки числом частинок у розчині. Такі властивості розчинів називаються колігативними. До колігативних властивостей належать також підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину, осмотичний тиск.

Зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розбавлених розчинів. *Розчини завжди замерзають при нижчій температурі, а розчини, нелетких речовин киплять при вищій температурі, ніж чисті розчинники.*

Температура замерзання розчинів тим нижча, чим більша концентрація

розчину:

$$\Delta T_{зам} = T_0 - T_{зам} = K \cdot c_m$$

де T_0 і $T_{зам}$ – відповідно температури замерзання чистого розчинника і розчину; $\Delta T_{зам}$ – зниження температури замерзання розчину; К – коефіцієнт пропорціональності, що називається кріоскопічною сталою розчинника; c_m – моляльна концентрація розчиненої речовини.

Підвищення температури кипіння розчинів $\Delta T_{кип}$ дорівнює різниці між температурами кипіння розчину $T_{кип}$ і розчинника T_0 і прямопропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta T_{кип} = T_{кип} - T_0 = E \cdot c_m$$

де Е – ебуліоскопічна стала.

Розчини електролітів. Закони Вант-Гоффа й Рауля виведені для ідеальних розчинів, у яких не проявляється хімічна взаємодія між компонентами розчину й не відбувається дисоціація або асоціація розчиненої речовини. Розчини електролітів замерзають і киплять при вищій температурі ніж розчини неелектролітів, однакові за молярною концентрацією, що є відхиленням від законів Рауля. Узагальнюючи експериментальні дані, Вант-Гофф прийшов до висновку, що розчини електролітів завжди поводять себе так, наче вони містять більше часточок розчиненої речовини, ніж випливає з аналітичної концентрації.

Причину відхилення від законів Вант-Гоффа та Рауля в розчинах електролітів пояснив шведський фізико-хімік Арреніус (1887) у теорії електролітичної дисоціації. Він установив зв'язок між здатністю розчинів електролітів проводити електричний струм і відхиленням їх властивостей від законів Рауля й Вант-Гоффа. Процес дисоціації молекул на іони відбувається уже в момент утворення розчину і іони присутні в розчині постійно, незалежно від проходження електричного струму. Електролітами називаються речовини, розчини й розплави яких проводять електричний струм. Процес розпаду молекул на іони Арреніус назвав електролітичною дисоціацією.

Основні положення *теорії Арреніуса* полягають у такому:

- у будь-яких розчинниках із досить високою діелектричною сталою електроліти самочинно дисоціюють з утворенням протилежно заряджених іонів;
- у розчині встановлюється динамічна рівновага між іонами й недисоційованими молекулами, тобто процес дисоціації є оборотним.

Кількісно рівноважний стан визначається ступенем дисоціації електроліту, який дорівнює відношенню числа молекул, що розпались у розчині на іони, до загального числа молекул у розчині.

Тому в рівняння, що описують властивості розчинів електролітів вводять поправочний множник *i* – ізотонічний коефіцієнт. Це дало можливість застосувати рівняння Рауля до розчинів електролітів:

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{in_2}{n_1 + in_2} = iN_2$$

Ізотонічний коефіцієнт залежить від природи електроліту і ступеня

дисоціації його молекул. В загальному вигляді:

$$i = 1 + (k - 1)\cdot\alpha$$

де k – число іонів, на які розпадається молекула, α – ступінь дисоціації. Для розчинів електролітів у формули (78-79) вводять ізотонічний коефіцієнт *i*:

$$\Delta T_{зам} = iKc_m$$

$$\Delta T_{кип} = iEc_m$$

Визначити K і E можна за формулами:

$$K = \frac{RT^2}{1000l}$$

де *l* – питома теплота плавлення розчинника, кДж/кг; T – абсолютна температура замерзання розчинника, К.

$$E = \frac{RT^2}{1000l}$$

де *l* – питома теплота випаровування розчинника, кДж/кг; T – абсолютна температура кипіння розчинника, К.

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Скільки процентів гліцерину $C_3H_8O_3$ повинно міститись у водному розчині, щоб пружність його пари була на 1% нижчою за пружність пари чистої води?

Розв'язування: Прийнявши P° = 100, а P = 99% і скориставшись рівнянням (75), знаходимо кількість молів гліцерину, що припадає на 1 кг води (55,56 моля):

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2 = 0{,}5612 \text{ моля;}$$

$$n_2 = P^\circ \frac{n_1}{P} - n_1 = 100 \cdot \frac{55{,}56}{99} - 55{,}56 = 0{,}5612 \text{ìîëü}$$

$$m = n\cdot M = 0{,}5612\cdot 92 = 51{,}6315 \text{ г.}$$

Процентний вміст гліцерину становить:

$$\frac{51{,}6315 \cdot 100}{1000 + 51{,}6315} = 4{,}91\%$$

Відповідь: 4,91%.

Задача 2.

Пружність пари чистого ацетону при 25°C становить 23,940 кПа. Пружність пари розчину камфори в ацетоні, що містить 5г камфори на 200г ацетону становить 23,710 кПа. Обчислити молекулярну масу камфори в розчині ацетону.

Розв'язування: Для розбавленого розчину використовуємо наступне рівняння:

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1};$$

і знаходимо кількість молів камфори:

$$n_2 = \frac{n_1(\Delta P)}{P} = \frac{3{,}45 \cdot (23940 - 23710)}{23940} = 0{,}33$$

$$M = m/n_2 = 5/0{,}33 = 151.$$

Відповідь: M = 151.

Задача 3.

Визначити температуру кипіння розчину КОН, що містить в 100 г води 14г КОН. Уявний ступінь дисоціації КОН в розчині становить 60%.

Розв'язування: Розрахуємо ізотонічний коефіцієнт *i*. При дисоціації кожної молекули КОН утворюється два іони, тоді *i* = 1 + 0,6 = 1,6. Визначимо моляльність розчину.

В 100 г H_2O – 14 г КОН,

в 1000 г H_2O – *x* г КОН.

x = 140 г КОН, звідки m = 140/56 = 2,5 моль.

$$\Delta T_{кип} = iEc_m = 1{,}6 \cdot 0{,}516 \cdot 2{,}5 = 2{,}064°C.$$

$$T_{кип} = \Delta T_{кип} + T_0 = 100°C + 2{,}064°C = 102{,}064°C.$$

Відповідь: $T_{кип}$= 102,064°C.

ОСМОС. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК

Самочинний перехід розчинника крізь напівпроникну перегородку називається осмосом. Такий перехід розчинника приводить до збільшення гідростатичного тиску в тій частині посудини, де більша концентрація розчину. Прикладаючи до розчину гідростатичний тиск, затримують одностороннє проникнення розчинника з однієї частини посудини в іншу. Величина цього тиску, віднесена до одиниці площі, називається осмотичним тиском.

Вивчення законів осмотичного тиску виявило їх повну аналогію з газовими законами. При цьому слід зауважити, що уявлення про подібність поведінки молекул у рідині до молекул газу спрощене у зв'язку з тим, що молекули в рідині рухаються не в пустоті, а в полі дії сил сусідніх молекул.

Осмотичний тиск розбавлених розчинів підпорядковується газовим законам. Вант-Гоффом був запропонований *об'єднаний закон для осмотичного тиску в розчинах* (подібно об'єднаному газовому закону Менделєєва-Клапейрона)

$$P_{oc} = CRT$$

де P_{oc} – осмотичний тиск; C – молярна концентрація розчину; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Осмотичний тиск розбавлених розчинів неелектролітів прямопропорційний молярній концентрації й абсолютній температурі.

Із рівняні Вант-Гоффа можна зробити висновок, що *осмотичний тиск*

розбавленого розчину дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина на стінки посудини якби вона у вигляді ідеального газу за тієї самої температури займала б об'єм, рівний об'єму розчину.

Розчини електролітів мають вищий осмотичний тиск, ніж це випливає із закону Вант–Гоффа для неелектролітів, тобто

$$P_{oc} = iCRT$$

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Визначити осмотичний тиск 0,5%–го розчину глюкози при 298К. Густину розчину прийняти такою, що дорівнює 1 г/см^3.

Розв'язування: Обчислимо молярну концентрацію розчину:

$$C = 1000 \cdot 0{,}5/100 \cdot 180 = 0{,}028 \text{ моль.}$$

Використавши рівняння $P_{oc} = CRT$, знайдемо P_{oc}:

$$P_{oc} = 0{,}028 \cdot 8314 \cdot 298 = 69372 \text{ Па.}$$

Відповідь: P_{oc} = 69,372 кПа.

Задача 2.

Осмотичний тиск 0,1 н розчину сульфату цинку при 0°С становить $1{,}59 \cdot 10^5$Па. Визначити уявну ступінь дисоціації солі в даному розчині.

Розв'язування: Концентрація розчину сульфату цинку рівна 0,5 моль/л. Використавши рівняння $P_{oc} = iCRT$, знайдемо *i*:

$$i = \frac{P_{oc}}{CRT} = \frac{1{,}59 \cdot 10^5}{0{,}05 \cdot 8314 \cdot 273} = 1{,}401.$$

При дисоціації кожної молекули солі утворюється два іони, тобто k = 2. Відповідно $\alpha = i - 1 = 1{,}401 - 1 = 0{,}401$ або $\alpha = 40{,}1\%$.

Відповідь: $\alpha = 40{,}1\%$.

ЗАКОН РОЗПОДІЛУ НЕРНСТА. ЕКСТРАКЦІЯ.

При перемішуванні системи, що складається з розчиненої речовини двох розчинників, які не розчиняються один в одному, а утворюють два шари, розчинена речовина розчиняється в обох розчинниках доти, поки не встановиться стан рівноваги. Відношення активностей розчиненої речовини при рівноважному розподілі її між двома розчинниками, які не змішуються називаються константою розподілу. Оскільки розчинність речовин різна і залежить від температури, то і коефіцієнт розподілу також залежить від природи розчиненої речовини й температури.

При розведенні розчинів коефіцієнти активності наближаються до одиниці, а їх співвідношення стає сталим. У зв'язку з цим у розведених розчинах коефіцієнт розподілу практично не залежить від концентрації і його можна записати як відношення *(закон Нернста)*:

$$K = \frac{c_2^{II}}{c_2^{I}}.$$

Цей закон добре справджується для тих випадків, коли додавання речовини до системи не викликає зміни взаємної розчинності рідких фаз і якщо розчинена речовина в кожній із фаз перебуває в однаковому молекулярному стані.

Коефіцієнт розподілу є величиною, без значення якої неможливе точне вирішення складних задач, пов'язаних із вилученням (екстракцією) речовини з розчину.

Екстракцією називається виділення розчиненої речовини з розчину за допомогою другого розчинника (екстрагента), який практично не змішується з першим розчинником і в якому речовина має вищу розчинність.

Відповідно до закону розподілу перехід третього компонента в другий розчинник, буде тим вищим, чим більшим буде коефіцієнт розподілу.

Для більш повного вилучення розчиненої речовини екстракцію проводять декілька разів невеликими порціями екстрагента. При цьому за допомогою тієї самої кількості розчинника можна дістати більше речовини. Це пов'язано з тим, що при кожній новій екстракції досліджуваний розчин знаходиться в контакті зі свіжою порцією екстрагента й, відповідно, процес дифузії проходить швидше.

При послідовній екстракції, яка відбувається n раз, у першому розчині залишається m_n г речовини:

$$m_n = m_0\left(\frac{V_0}{V_0 + K \cdot Ve}\right)^n,$$

де m_o – початкова маса; m_n – маса, що залишилася після екстрагування; V_o – початковий об’єм; Ve – об’єм екстрагенту; n – число екстракцій.

Приклади розв’язування задач:

Задача 1.

В 1 літрі водного розчину міститься 0,15 г йоду. Який буде ступінь добування йоду з цього розчину 40 мл чотирьох хлористого вуглецю: при однократному добуванні всією кількістю розчинника; б) при чотирикратному добуванні порціями по 10 мл ?

Розв’язування: Відповідно до виразу

$m_n = m_0\left(\frac{K_1 \cdot V_0}{V + K_1 \cdot V_0}\right)^1 = 0{,}15\frac{0{,}0117 \cdot 1000}{0{,}0117 \cdot 1000 + 40} = 0{,}03394г$, що становить 22,6% від початкової кількості. Тобто до органічного шару перейде 77,4% йоду. Кількість йоду, що залишився після чотирикратного добування

$$m_n = m_0\left(\frac{K_1 \cdot V_0}{V + K_1 \cdot V_0}\right)^4 = 0{,}15\left(\frac{0{,}0117 \cdot 1000}{0{,}0117 \cdot 1000 + 40}\right)^4 = 0{,}01268г$$

Відповідь: m_n = 0,03394г; m_n =0,01268г.

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАПИТАННЯ

1. Яка система називається розчином? Наведіть всі способи вираження складу розчину.
2. Які рідкі розчини називаються ідеальними? Причини відхилення від ідеальності.
3. Наведіть формулювання і математичний вираз закону Рауля. Для яких систем справедливий цей закон? Як залежить тиск насиченої пари розчину від концентрації нелеткої розведеної речовини за даної температури?
4. Що зветься температурою замерзання розчину і в чому її відмінність від температури замерзання чистого розчинника? Наведіть математичний вираз залежності $\Delta t_з$ від концентрації розчину. Фізичний зміст кріоскопічної константи. Наведіть формулу, за якою можна обчислити кріоскопічну константу. Покажіть графічно, що розчин замерзає при більш низькій температурі, та кипить при вищій температурі, ніж чистий розчинник.
5. Наведіть і проаналізуйте формулу залежності підвищення температури кипіння розчину від концентрації розчиненої речовини в розчині.
6. Фізичний зміст ебуліоскопічної константи. За якими даними можна визначній ебуліоскопічну константу для даного розчинника?
7. Чи будуть 0,1 м розчини глюкози, сахарози, сечовини, NaCl, Na_2SO_4 замерзати за однакової температури? Висновки обґрунтуйте.
8. Наведіть діаграму стану тиску пари – склад для найпростіших розчинів рідин. Дайте характеристику цієї залежності.
9. Охарактеризуйте позитивні та негативні відхилення кривих тиск пари –склад від лінійної залежності. Для яких систем спостерігаються ці відхилення і які їх причини?
10. Сформулюйте перший і другий закони Коновалова. Проілюструйте їх графіками.
11. Наведіть різні типи діаграм температури кипіння – склад для бінарних рідких сумішей. Дайте їх коротку характеристику.
12. Користуючись діаграмою стану $t_{кип}$ – склад двох рідин, що безмежно змішуються, поясніть принцип процесу перегонки.
13. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації. Що таке рівновага дисоціації? Виведіть рівняння, яке зв’язує константу дисоціації зі ступенем дисоціації. Сформулюйте закон розведення Оствальда.
14. Як можна застосовувати до розчинів електролітів закономірності, встановлені для розчинів неелектролітів? Зв’язок між ізотонічним коефіцієнтом та ступенем дисоціації.
15. Сформулюйте основні положення теорії розчинів сильних електролітів. Поняття про іонну силу розчину. Теорія Дебая–Хюкелля.
16. Взаємна розчинність рідин. Критична температура розчинності. Аналіз діаграм взаємної розчинності рідин.
17. Розподіл речовини між двома незмішуваними розчинниками. Закон розподілу Нернста.

18. Рівняння Шилова-Лепинь. Екстракція.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Тиск пари води при 100°С дорівнює $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Обчисліть тиск пари над розчином, що містить 20% карбаміду розчині.
2. Визначити, на скільки процентів зменшиться пружність пари 2,44 моляльного водного розчину цукру порівняно з чистим розчинником.
3. Визначити відносне зменшення пружності пари розчину, що містить 0,25 моля нелеткої речовини в 1,50 кг води.
4. Обчислити пружність пари 15% розчину цукру у воді, при 373К. Скільки процентів гліцерину повинно міститись у цьому розчині, щоб пружність його пари дорівнювала пружності пари 15% розчину цукру?
5. Пружність пари розчину, що містить 0,011 кг розчиненої речовини в 0,1 кг води, при 298К дорівнює 3080,563 Па. Обчислити молекулярну масу розчиненої речовини. Пружність пари води при 298К дорівнює 3168Па.
6. Речовини А і В утворюють ідеальний розчин. Пружність пари чистої речовини А при 298К становить 13330 Па, чистої речовини В–О. Пружність пари розчину, що містить 1 кг речовини В і 10 кг речовини А, при 298К дорівнює 12663,5 Па. Знайти відношення молекулярних мас речовин А і В.
7. Скільки гліцерину треба розчинити в 1 кг води, щоб знизити температуру замерзання на 0,15 К?
8. Визначити температуру замерзання розчину, що містить 10 кг нафталіну в 200 кг бензолу, знаючи, що температура замерзання чистого бензолу становить 278,65К.
9. Визначити температуру кипіння 21,25% водного розчину цукру при атмосферному тиску (101325 Па).
10. Питома теплота випаровування води при температурі кипіння дорівнює 2256 кДж/кг. Визначити температуру кипіння водного розчину, що містить 0,125 кмоля нелеткої речовини в 500 кг води.
11. Водний розчин нелеткої речовини замерзає при 271,5К. Визначити температуру кипіння розчину і пружність пари розчину при 298К. Пружність пари чистої води при 298К становить 3167,21 Па.
12. Для приготування антифризу було взято 25 кг води та 8,5 кг гліцерину. Визначити температуру початку замерзання антифризу.
13. Визначити температуру замерзання розчину, що містить $1{,}52 \cdot 10^{23}$ молекул неелектроліту в 0,5 кг води.
14. Тиск пари розчину, що містить 155 г аніліну в 201 г ефіру при певній температурі становить 42900 Па. Тиск пари ефіру при цій температурі рівний 86380 Па. Розрахуйте молекулярну масу ефіру.
15. Тиск пари ефіру при 30°С дорівнює $8{,}64 \cdot 10^4$ Па. Яку кількість неелектроліту необхідно розчинити в 50 моль ефіру, щоб знизити тиск пари при даній температурі на 2666 Па.
16. Тиск пари води при 50°С дорівнює 12334 Па. Обчисліть тиск пари розчину,

що містить 50г етиленгліколю у 900г води.

17. Визначте тиск пари розчинника над розчином, що містить $1{,}212 \cdot 10^{23}$ молекул неелектроліту в 100г води при 100°С. Тиск пари води при 100°С дорівнює $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.
18. Зниження температури замерзання розчину 0,052г камфори в 26г бензолу дорівнює 0,067°С. Розрахуйте молекулярну масу камфори.
19. Розчин, що складається з 9,2г гліцерину і 400г ацетону, кипить при 56,38°С. Чистий ацетон кипить при 56,0°С. Обчисліть ебуліоскопічну константу ацетону.
20. Масові частки вуглецю, водню і сірки, які входять до складу речовини, відповідно рівні: 39,34; 8,20; 52,46%. Розчин, що містить 0,2г цієї речовини в 26г бензолу, замерзає при температурі на 0,318С нижчій ніж чистий бензол. Визначити формулу цієї речовини.
21. Визначте осмотичний тиск розчину, який містить 90,08г глюкози у 4 л розчину при 27°С.
22. Осмотичний тиск розчину, що містить 0,48 кг гемоглобіну в 15 л розчину при 290К дорівнює 4372,24 Па. Обчислити молекулярну масу гемоглобіну.
23. Осмотичний тиск розчину гліцерину при 298К становить $2{,}5 \cdot 10^6$Па. Який осмотичний тиск матиме цей розчин після розбавляння його в 4 рази і зниження температури до 288К?
24. Визначити молекулярну масу розчиненої речовини, якщо розчин, що містить 0,0684 кг розчиненої речовини в 0,001 $м^3$, при 273К має осмотичний тиск 453936 Па.
25. Температура замерзання водного розчину сечовини становить – 0,465°С. Визначити осмотичний тиск цього розчину при 273К. Густину розчину прийняти такою, що дорівнює 1 $г/см^3$.
26. При 290К осмотичний тиск розчину, що містить 0,625 г сечовини в 125 мл води, дорівнює 207716,75 Па. Обчислити молекулярну масу сечовини.
27. Скільки молів неелектроліту повинно міститись у 0,15$м^3$ розчину, щоб осмотичний тиск його при 298К становив $3{,}75 \cdot 10^5$Па?
28. Знайдіть відносне зниження тиску водної пари над розчином, що містить 0,1 моль Na_2SO_4 у 900г води при 70°С. Ступінь дисоціації в цьому розчині дорівнює 80%.
29. Тиск пари розчину, що містить 0,0529 кг Na_2SO_4 в 0,1 кг води, при 293К дорівнює 1960Па, а тиск пари над чистою водою при цій же температурі – 2338Па. Обчислити уявний ступінь дисоціації сульфату натрію.
30. Обчислити процентну концентрацію водного розчину гліцерину, якщо тиск пари цього розчину дорівнює тиску пари розчину, що містить 0,00849 кг $NaNO_3$ в 1 кг води. Уявний ступінь дисоціації $NaNO_3$ в розчині становить 64,9%.
31. Тиск пари розчину, що містить 11,05 г $CaC1_2$ в 0,5 кг води, при 293К дорівнює 2319,8 Па, а тиск пари води при тій самій температурі – 2338,5 Па. Обчислити уявну молекулярну масу і уявний ступінь дисоціації хлориду кальцію.

32. Розчин, що містить 1,632 г трихлороцтової кислоти в 0,1 кг бензолу, замерзає при температурі на 0,350° нижчій, ніж чистий бензол. Визначити, чи відбуваються дисоціація або асоціація трихлороцтової кислоти в бензольному розчині і якою мірою.
33. Водні розчини сечовини і хлориду кальцію, що містять в однакових масах розчинника відповідно 0,5 і 0,25 моль розчиненої речовини, киплять при одній і тій же температурі. Знайдіть ступінь дисоціації $CaCl_2$ у цьому розчині.
34. Знайдіть відносне зниження тиску водної пари над розчином, що містить 0,1 моль Na_2SO_4 у 900г води при 70°С. Ступінь дисоціації в цьому розчині дорівнює 80%.
35. Знайдіть ізотонічний коефіцієнт $9 \cdot 10^{-2}$ н розчину KNO_3, якщо цей розчин ізотонічний з водним розчином цукру, у якому масова частка цукру дорівнює 50%.
36. Осмотичний тиск 0,05 М розчину електроліту дорівнює 272500 Па при 273К. Уявний ступінь дисоціації електроліту становить 70%. На скільки іонів дисоціює молекула електроліту?
37. Скільки кілограмів сечовини повинно міститись в 0,005 $м^3$ розчину, щоб його осмотичний тиск був таким самим, як і 1М розчину хлориду магнію, уявний ступінь дисоціації якого в цьому розчині становить 75%?
38. Розчин, що містить $3{,}86 \cdot 10^{-3}$ кг NH_4OH в 1 кг води, замерзає при температурі на 0,21° нижчій від точки замерзання чистої води. На основі цих даних довести, що гідроксид амонію належить до слабких лугів.
39. Обчислити тиск насиченої водяної пари при 293К над розчином, що містить у 270,225 г води 87,66 г кухонної солі, якщо ізотонічний коефіцієнт NaC1 дорівнює 2. Тиск насиченої водяної пари при цій температурі над чистою водою становить 2338 Па.
40. Тиск пари розчину, що містить 331,5 г хлориду кальцію в 15 кг води, при 293К дорівнює 2320 Па, а тиск пари води при цій температурі – 2338 Па. Визначити ступінь дисоціації хлориду кальцію.
41. При розчиненні янтарної кислоти у воді й ефірі були отримані такі дані: масова частка кислоти у водному розчині дорівнює 8,93 і 8,42%, а в ефірі 2,92 і 2,71%. Обчисліть коефіцієнт розподілу янтарної кислоти між водою й ефіром.
42. Обчислити рівноважну концентрацію йоду у водному шарі (г), якщо 200мл розчину йоду в чотирихлористому вуглеці, що містить 10г/л йоду взбовтують з 1л води. Коефіцієнт розподілу йоду між водою і чотирихлористим вуглецем становить 0,0117.
43. Коефіцієнт розподілу йоду між аміловим спиртом та водою К=230. Визначити кількість йоду, що перейде до амілового спирту з 1 л водного розчину йоду, який містить 2,5 г йоду, якщо кількість органічного екстрагенту дорівнює 100 мл.
44. Коефіцієнт розподілу йоду між чотири хлористимвуглецем та водою К=84. визначити початкову концентрацію йоду у воді, якщо після збовтування 100

мл водного розчину з 15 мл чотирихлористого вуглецю концентрація йоду в органічному шарі стала рівною 12 г/л.

45. Коефіцієнт розподілу молочної кислоти між водою та хлороформом К= 46. Яку кількість молочної кислоти можна видалити із 100 мл 0,8 М хлороформного розчину трикратною екстракцією 100 мл води.
46. Коефіцієнт розподілу миш'яку (III) між бензолом та водою К= 20. Визначте кількість порцій (n) по 0,05 л бензолу, яка необхідна для добування 99,9 % миш'яку (III) з 0,05 л 8 М водного розчину HCl, в якому спочатку містилось 0,1000 г миш'яку (III).
47. Якою має бути кратність екстракції, щоб добути чотирихлористим вуглецем 90% барвника з 1л водного розчину, якщо К = 22 а об'єм органічного розчинника, що застосовується на кожну ступінь екстрагування дорівнює 150 мл?
48. При вивченні розподілу фенолу між хлороформом та во- дою одержані такі результати при 298 К (c_1 і c_2 — рівноважні концентрації розчиненої речовини у воді та хлороформі відповідно отримані наступні результати:

c_1, моль/л	0,0737	0,163	0,247	0,436
c_2, моль/л	0,254	0,761	1,85	5,430

Розрахуйте константи у рівнянні Шилова — Лєпінь та поясніть одержані результати.

49. Рівноважні концентрації фенолу, що розподіляється між бензолом і водою, такі:

c_1, моль/л	0,051	0,123	0,327	0,750
c_2, моль/л	0,077	0,159	0,253	0,390

Обчисліть константи рівняння Шилова — Лєпінь і поясніть одержані результати.

ЕЛЕКТРОЛІЗ. ЗАКОНИ ФАРАДЕЯ

Електроліз – це окисно-відновний процес, який відбувається при пропусканні постійного електричного струму через розплав або розчин електроліту.

При електролізі на електродах безперервно протікають окисно–відновні реакції. На катоді відбувається процес відновлення, на аноді – процес окиснення. Продукти цих реакцій або відкладаються на електродах, або вступають у вторинні реакції (взаємодіють між собою, з молекулами розчинника або з речовиною електроду), або накопичуються в розчині біля електродів. Перебіг первинних анодних і катодних реакцій підпорядковується *законам Фарадея:*

1. Маса речовини m, що виділяється на електроді електричним струмом, пропорційна кількості електрики Q, що пройшла через електроліт:

$$m = kQ, \text{ але } Q = I\tau$$

де I – сила струму, А; τ – час проходження струму, сек;

$$m = kI\tau$$

k – коефіцієнт пропорційності, рівний кількості речовини, що виділяється при проходженні 1 кулона електрики (електрохімічний еквівалент).

2. Маси різних речовин, виділених при проходженні однієї і тієї ж кількості електрики, пропорційні їх хімічним еквівалентам (E):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Для виділення 1 моль речовини потрібно пропустити через електроліт одну і ту ж саму кількість електрики, яка рівна приблизно 96500 кулонам (число Фарадея).

Із пропорції $\frac{E}{96500} = \frac{k}{I}$ можна визначити величину електрохімічного еквівалента:

$$k = \frac{E}{96500}$$

Підставивши в рівняння (1) k з (3), одержимо формулу, яка об'єднує обидва закони Фарадея:

$$m = \frac{E}{96500} I\tau$$

При практичному проведенні електролізу завжди деяка частина електричної енергії витрачається на побічні процеси. Частка загальної кількості електрики, що витрачається на виділення одного з продуктів електролізу, називається *виходом за струмом* цього продукту (% ŋ):

$$\%\gamma = \frac{m_{пр}}{m_{теор}} \cdot 100$$

де $m_{пр}$ – маса фактично виділеної речовини; $m_{теор}$ – маса речовини, яка повинна була виділитися відповідно до закону Фарадея.

На процес електролізу істотно впливає *густина струму*, тобто сила струму, що приходиться на одиницю робочої поверхні електроду. Густину струму *i* виражають в а/см^2 або в а/дм^2

$$i = \frac{I}{S}$$

де S – площа поверхні електроду.

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Електроліз водного розчину сульфату Натрію (з інертним анодом).

Розв'язування: У водному розчині сульфату Натрію є іони Na^+, SO_4^{2-}, H^+, OH^-. В електричному полі катіони (Na^+, H^+, SO_4^{2-}) переміщаються до катода, а аніони (OH^-) − до анода:

Іони Na^+ відносяться до першої групи окисників у відповідності з “практичними” правилами електролізу і тому з водних розчинів не відновлюються. Відновлюються молекули води з утворенням водню. У катодному електроліті накопичуються гідроксид-іони, середовище стає лужним. На аноді окиснюються молекули води з утворенням кисню. В анодному електроліті накопичуються іони водню H^+, середовище стає кислим.

Задача 2.

Струм, проходячи через розчин кислоти, виділяє за 6 хв. 120 $см^3$ водню, виміряного при 17° С під тиском 98910 Па. Обчислити силу струму.

Розв’язування: Обчислюємо масу водню, що виділився за рівнянням Менделєєва–Клапейрона:

$$m = \frac{MPV}{RT} = \frac{2{,}016 \cdot 98910 \cdot 0{,}12 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \cdot 290} = 0{,}009924 г$$

$$T = 17^o + 273 = 290^o\ K$$

Силу струму знаходимо за формулою (87)

$$I = \frac{m \cdot 96500}{E_{H_2} \cdot \tau} = \frac{0{,}009924 \cdot 96500}{1{,}008 \cdot 360} = 2{,}638 A$$

Задача 3.

Струм 0,2А виділяє за 50 хв. із наважки сплаву 1,8356 г на катоді міді, а на аноді свинцю у вигляді PbO_2. Визначити вміст міді і свинцю в сплаві (%).

Розв’язування: Визначаємо кількість пропущеної електрики:

$$Q = I\tau = 0{,}2 \cdot 50 \cdot 60 = 600(K).$$

З пропорції знаходимо кількість міді, що виділилася і двоокису свинцю:

$$m_{Cu} = \frac{31{,}7 \cdot 600}{96500} = 0{,}1976 г,$$

$$\%Cu = \frac{0{,}1976}{1{,}8356} \cdot 100 = 10{,}76,$$

$$m_{PbO_2} = \frac{E_{PbO_2} \cdot 600}{96500} = \frac{119{,}6 \cdot 600}{96500} = 0{,}7439 г,$$

$$E_{PbO_2} = \frac{M_{PbO_2}}{2} = \frac{239{,}2}{2} = 119{,}6,$$

$$m_{Pb} = \frac{0{,}7439 \cdot 207{,}2}{239{,}2} = 0{,}6443 г,$$

$$\%Pb = \frac{0{,}6443}{1{,}8356} \cdot 100 = 35{,}10.$$

У сплаві міститься Cu 10,76 % і Pb 35,10 %.

Задача 4.

Обчислити катодну густину струму на сітчастому циліндровому електроді висотою 5 см і діаметром 3 см при силі струму 0,4А.

Розв'язування: Периметр основи сітчастого електроду (πd) рівний 3,14×3 см, а поверхня – 3,14×3×5 см^2. Оскільки при електролізі осадження відбуватиметься з двох сторін (на внутрішній і зовнішній), тоді загальна поверхня електроду:

$$S = 2\times3{,}14\times3\times5 = 94{,}2 \text{ см}^2$$

Користуючись формулою (6) обчислюємо катодну густина струму:

$$i = \frac{I}{S} = \frac{0{,}4}{94{,}2} = 0{,}0043 A/см^2$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Скільки грамів сульфатної кислоти утворюється при електролізі розчину мідного купоросу протягом 3 год. 10 хв. при проходженні струму 0,56А?
2. Через розчин $FeCl_2$ пропускали струм 3А протягом 12 хв., а через розчин $FeCl_3$ – струм 4А (за той ж самий час). У якому з розчинів виділилося більше заліза? Відповідь мотивуйте.
3. Через розчин йодиду барію пропускають 18 хв. струм 5,2А. Які реакції протікають на електродах? Які речовини і в якій кількості виділяться на електродах?
4. Купрум (II) сульфат масою 150г, що містить домішки, розчинили в 0,75л води. При повному електролізі солі на катоді одержали 48г металу. Розрахуйте масову частку домішок (%) у вихідній солі і масову частку солі (%) в розчині, який використали для проведення експерименту.
5. При електролізі розплаву хлориду лужного металу виділилося 19,5г металлу та 5,6л хлору. Визначити еквівалентну масу та назву металу.
6. Скільки грамів КОН утворюється при електролізі розчину КС1, якщо на аноді виділилося 10,85 л хлору, об'єм якого виміряний при 22° С і 99 975Па?
7. Якої сили струм необхідно пропускати через 0,12 н розчин нітрату бісмуту, щоб за 30 хв повністю виділити метал з 40 мл розчину?
8. Скільки часу треба пропускати струм через розчин солі срібла, щоб покрити з двох сторін пластинку розміром 4×6 см^2 шаром срібла завтовшки 0,02 мм якщо сила струму 0,6А, а густина срібла 10,5 г/см^3?
9. Скільки кисню (см^3) при нормальних умовах виділиться при електролізі розчину сульфатної кислоти за 4 хв. при проходженні струму 2,6А?
10. За 5 годин електролізу при силі струму 25 А виділилось 125 г міді. Який вихід міді (%) за струмом?
11. Скільки міді (г) виділиться при електролізі розчину мідного купоросу, якщо пропускати струм 0,2А протягом 1 год. 25 хв. і вихід за струмом 90%?
12. При електролізі гарячого розчину хлориду калію утворюється бертолетова сіль. Виразити рівнянням всі реакції, що відбуваються при цьому.

Обчислити, яка кількість бертолетової солі вийде при пропусканні струму 10 а протягом 6 год. 20 хв. і при виході за струмом 60%.

13. Скільки часу потрібно проводити електроліз для повного виділення нікелю з 80 см^3 2% розчину $NiSO_4 \cdot 7H_2O$(густина якого 1,01 г/см^3) струмом 0,28А при виході за струмом 90% ?
14. Обчислити час, необхідний для отримання електролізом 1 т алюмінію при силі струму 20000А і виході за струмом 80%.
15. При електролізі розчину солі нікелю протягом 4 год. 30 хв. катод із загальною поверхнею 10 см^2 покрився шаром нікелю завтовшки 0,025 мм. Обчислити силу струму і катодну густина струму, якщо вихід за струмом становив 81 %. Густина нікелю 8,9 г/см^3.
16. Струм силою 2А проходить крізь водний розчин $CuCl_2$. Скільки міді виділилось на катоді? Скільки міді виділиться на катоді за тих же умов, якщо хлорну мідь замінити хлористою?
17. Обчислити вихід за струмом хлору, якщо у ванні, крізь електроліт якої проходить струм силою 1050А, за добу виділилось 30,5 кг хлору.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ

Проходження електричного струму через речовину – це рух або перенесення електричних зарядів від одного полюса до іншого пі дією зовнішнього електронного поля. Здатність речовини проводити електричний струм називається електропровідністю.

Електропровідність – це величина обернена опору провідника струму.

$$L = \frac{1}{R} \text{ (См)}$$

Питомою електропровідністю розчину χ – називають електропровідність 1 см^3 його об'єму, розміщеного між електродами площею 1 см^3 на відстані 1 см один від одного. Якщо площа електродів S, а відстань між ними *l*, то питому електропровідність обчислюють за формулою:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

де R – загальний опір розчину, Ом. Розмірність питомої електропровідності – Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. В системі СІ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$.

Для перерахунку питомої електропровідності в Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ потрібно величини æ, виміряні Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, помножити на 10^2. Дослідним шляхом за допомогою містка опорів (містка Кольрауша), що живиться високочастотним змінним струмом, визначають опір R розчину, налитого в спеціальну посудину з впаяними платиновими електродами. Для моменту, коли міст врівноважений, справедливе співвідношення:

$$\frac{R}{R_{від}} = \frac{a}{b} \text{ чи } R = R_{від}\frac{a}{b}$$

де $R_{від}$ – відомий опір; а – відрізок реохорди, відповідний опору посудини, см, b – решта частини реохордного дроту (100 – а), см.

Сталу посудини K=*l*/S знаходять по розчину КС1 відомої концентрації, Електропровідність цього розчину $æ_{KCl}$ беруть з таблиці, а опір R_{KCl} визначають за допомогою містка опорів. Згідно (94)

$$K = \frac{l}{S} = R_{KCl}\chi_{KCl}$$

Якщо віднести питому електропровідність до числа молів в 1см^3 розчину, тобто до величини с/1000, то отримаємо значення молярної електропровідності λ:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c},$$

де с– концентрація електроліту в розчині, моль/л.

Розмірність λ Ом$^{-1}$·см^2·моль$^{-1}$. Для перерахунку в Ом$^{-1}$·м^2·моль$^{-1}$ необхідно величини λ в Ом$^{-1}$·см^2·моль$^{-1}$ помножити на 10^{-4}.

Молярна електропровідність розчинів зростає з розведенням розчину. Згідно закону Кольрауша молярна електропровідність електроліту при нескінченно великому розведенні λ_∞ рівна сумі рухливості катіона $l_к$ і аніона l_a:

$$\lambda_\infty = l_{\hat{e}} + l_a$$

або

$$\lambda_\infty = F(u_k + u_a)$$

де F – число Фарадея (96 500 Кл); u_k і u_a – абсолютні швидкості руху катіона і аніона.

Для слабких електролітів відношення молярної електропровідності розчину при даному розведенні до молярної електропровідності при нескінченно великому розведенні характеризує істинну ступінь електролітичної дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Для сильних електролітів співвідношення (100) представляє собою «уявний» ступінь дисоціації (коефіцієнт електропровідності). У слабких бінарних електролітів у міру розведення розчинів збільшується ступінь дисоціації і молярна електропровідність, а константа дисоціації при постійній температурі є сталою величиною (закон розведення). Константа дисоціації $K_{дис}$, α, λ і концентрація (розведення) таких розчинів зв'язані між собою наступними рівняннями:

$$K_{äèñ} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

Враховуючи (100)

$$K_{дис} = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)}$$

або

$$K_{дис} = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)V},$$

де V= 1/*c* – розведення розчину, л/моль.

Сильні електроліти не підлягають закону розведення.

По виміряних величинах електропровідності розраховують розчинність важкорозчинних речовин, коефіцієнти активності іонів в розчинах електролітів, константи нестійкої комплексних іонів і інші величини. Спостерігаючи зміну електропровідності в ході титрування, графічним шляхом точно визначають момент еквівалентності і розраховують концентрацію речовини в розчині (метод кондуктометричного титрування).

Приклади розвязування задач:

Задача 1.

Опір 0,01М розчину КС1 в посудині для вимірювання електропровідності при 18°С рівний 408 Ом. Якщо цю ж посудину заповнити дистильованою водою і включити опір 50000 Ом, то відлік по містку, відповідний опору посудини, складе 71,43 см. Обчислити питому електропровідність води.

Розв'язування: У довіднику знаходимо æ 0,01М розчину КС1 при 18°С:

$$æ = 1{,}224 \cdot 10^{-3}\ Ом^{-1} \cdot см^{-1}.$$

Обчислюємо сталу посудини:

$$\frac{l}{S} = x_{KCl} \cdot R_{KCl} = 1{,}224 \cdot 10^{-3} \cdot 408 = 0{,}499 см^{-1}.$$

Загальний опір води обчислюємо за формулою (95). Довжина реохорда 100 см, отже,

$$b = 100 – 71{,}43 = 28{,}57\ см$$

$$R = R_{від}\frac{a}{b} = 50000 \cdot \frac{71{,}43}{28{,}57} = 125000 Ом.$$

Використовуючи (94), знаходимо $æ_{H_2O}$:

$$x_{H_2O} = \frac{1}{R}\frac{l}{S} = \frac{1}{125000} \cdot 0{,}499 = 3{,}992 \cdot 10^{-6} \hat{\imath}\grave{\imath}^{-1} \cdot \tilde{n}\grave{\imath}^{-1}$$

Задача 2.

При 18°С питома електропровідність 5% розчину $Mg(NO_3)_2$ рівна $4{,}38 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Густина розчину 1,038 г/см^3. Обчислити ступінь дисоціації $Mg(NO_3)_2$ у даному розчині.

Розв'язування: Розраховуємо молярність 5% розчину $Mg(NO_3)_2$:

$$c = \frac{\rho \cdot m \cdot 1000}{100 \cdot M_{Mg(NO_3)_2}} = \frac{5 \cdot 1{,}038 \cdot 1000}{100 \cdot 148} = 0{,}349 моль / л.$$

За формулою (97) обчислюємо молярну електропровідність розчину:

$$\lambda = \frac{x \cdot 1000}{c} = \frac{4{,}38 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0{,}349} = 123{,}2 ом^{-1} \cdot см^2$$

Значення λ_∞ обчислюємо за формулою Кольрауша.

Рухливості іонів знаходимо за табл. даними $l_{1/2\,Mg^{2+}} = 44{,}6,\ l_{NO_3^-} = 62{,}6$

$$\lambda_\infty = 44{,}6 + 62{,}6 = 107{,}2 ом^{-1} \cdot см^2$$

По формулі $\alpha = \dfrac{\lambda}{\lambda_\infty}$ знаходимо α:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{62{,}61}{107{,}2} = 0{,}584$$

Задача 3.

Питома електропровідність 0,0109 М розчину NH_4OH при 18°С $1{,}02 \cdot 10^{-4}$Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, а 0,0219 М розчину $1{,}5 \cdot 10^{-4}$Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Обчислити для вказаних розчинів ступінь дисоціації NH_4OH і концентрації гідроксильних іонів. Перевірити, наскільки точно розчини NH_4OH слідують закону розведення.

Розв'язування: Обчислюємо молярні електропровідності для першого і другого розчинів:

$$\lambda_1 = \frac{x_1 \cdot 1000}{c_1} = \frac{1{,}02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0{,}0109} = 9{,}38 ом^{-1} \cdot см^2,$$

$$\lambda_2 = \frac{x_2 \cdot 1000}{c_2} = \frac{1{,}50 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0{,}0219} = 6{,}85 ом^{-1} \cdot см^2.$$

Використовуючи додатки, знаходимо λ_∞:

$$\lambda_\infty = l_{NH_4^+} + l_{OH^-} = 63{,}6 + 174 = 237{,}6 ом^{-1} \cdot см^2.$$

Визначаємо значення *a*:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_\infty} = \frac{9{,}38}{273{,}6} = 0{,}0343,$$

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_\infty} = \frac{6{,}85}{273{,}6} = 0{,}025.$$

Обчислюємо концентрації іонів OH^- в розчинах:

$$c'_{OH^-} = \alpha_1 c_1 = 0{,}0343 \cdot 0{,}0109 = 3{,}74 \cdot 10^{-4}\ ìîëü\ /\ ë,$$

$$c''_{OH^-} = \alpha_2 c_2 = 0{,}025 \cdot 0{,}0219 = 5{,}48 \cdot 10^{-4}\ ìîëü\ /\ ë.$$

Знаючи α_1 і α_2, розраховуємо константу дисоціації NH_4OH для двох розчинів:

$$K'_{дис} = \frac{\alpha_1^2 \cdot c_1}{1 - \alpha_1} = \frac{0{,}0343^2 \cdot 0{,}0109}{1 - 0{,}0343} = 1{,}33 \cdot 10^{-5},$$

$$K''_{дис} = \frac{\alpha_2^2 \cdot c_2}{1 - \alpha_2} = \frac{0{,}025^2 \cdot 0{,}0219}{1 - 0{,}025} = 1{,}40 \cdot 10^{-5}.$$

Величини $K'_{дис}$ і $K''_{дис}$ близькі за значенням. Розчини NH_4OH слідують закону розведення.

Задача 4.

Обчислити λ_∞ для оцтової кислоти, якщо λ_∞, для НС1, КС1 і CH_3COOK відповідно рівні 380, 130 і 100 $Ом^{-1}\cdot см^2$.

Розв'язування: Враховуючи співвідношення (98), записуємо:

$$\lambda_\infty^{HCl} = l_{H^+} + l_{Cl^-} = 380 \qquad (1);$$

$$\lambda_\infty^{KCl} = l_{K^+} + l_{Cl^-} = 130 \qquad (2);$$

$$\lambda_\infty^{CH_3COOK} = l_{K^+} + l_{CH_3COO^-} = 100 \qquad (3).$$

Необхідно визначити $\lambda_\infty^{CH_3COOH} = l_{CH_3COO^-} + l_{H^+}$.

Віднімемо від рівняння (1) рівняння (2):

$$\lambda_\infty^{HCl} - \lambda_\infty^{KCl} = l_{H^+} + l_{K^+} = 380 - 130 = 250.$$

До одержаної різниці додамо рівняння (3):

$$250 + \lambda_\infty^{CH_3COOK} = l_{H^+} - l_{K^+} + l_{CH_3COO^-}$$

або $l_{H^+} + l_{CH_3COO^-} = 250 + 100 = 350.$

Відповідно, $\lambda_\infty^{CH_3COOH} = l_{H^+} + l_{CH_3COO^-} = 350.$

Задача 5.

При 18°С питома електропровідність насиченого розчину йодиду срібла рівна $4{,}144\cdot10^{-8}Ом^{-1}см^{-l}$, питома електропровідність води, визначена в цих же умовах $4{,}00\cdot10^{-8}Ом^{-1}см^{-1}$. Обчислити концентрацію AgJ (моль/л) в насиченому розчині (розчинність). Рухливості іонів Ag^+ і J^- відповідно рівні 53,5 і 66,5 $Ом^{-1}моль^{-1}см^2$.

Розв'язування: Насичений розчин важкорозчинних речовин можна вважати нескінченно розбавленим. По питомій електропровідності такого розчину і молярній електропровідність електроліту при нескінченно великому розведенні визначають концентрацію (розчинність) речовини (моль/л).

Обчислюємо λ_∞^{AgI}:

$$\lambda_\infty^{AgI} = l_{Ag^+} + l_{I^-} = 53{,}5 + 66{,}5 = 120{,}0\hat{\imath}\hat{\imath}^{-1}\cdot\tilde{n}\hat{\imath}^{2}\cdot\hat{\imath}\hat{\imath}\ddot{e}\ddot{u}^{-1}.$$

Обчислюємо електропровідність солі:

$$x_{AgI} = 4{,}144\cdot10^{-8} - 4{,}00\cdot10^{-8} = 0{,}144\cdot10^{-8} = 1{,}44\cdot10^{-9}\,ом^{-1}\cdot см^{-1}.$$

Визначаємо концентрацію AgJ:

$$c_{AgI} = \frac{x1000}{\lambda_\infty} = \frac{1{,}44\cdot10^{-9}\cdot1000}{120} = 1{,}2\cdot10^{-8}(моль/л).$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Питома електропровідність насиченого розчину AgCl у воді при 18°С дорівнює $2{,}28\cdot10^{-4}$ $См\cdot м^{-1}$, а питома електропровідність води $1{,}16\cdot10^{-4}$ $См\cdot м^{-1}$. Розрахувати розчинність AgCl у воді при 18°С у $моль\cdot л^{-1}$.

2. Молярна електропровідність нескінченно розведених розчинів KCl, KNO_3 і $AgNO_3$ при 25°С дорівнює відповідно 149,9, 145,0 і 133,4 $См·м^2·моль^{-1}$. Яка молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину AgCl при 25°С?
3. Молярна електропровідність нескінченно розведених розчинів соляної кислоти, хлориду натрію й ацетату натрію при 25°С дорівнює відповідно 425,0, 128,1 і 91,0 $См·м^2·моль^{-1}$. Яка молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину ацетатної кислоти при 25°С?
4. Молярна електропровідність $1,59·10^{-4}$ $моль·л^{-1}$ розчину оцтової кислоти при 25°С дорівнює 12,77 $См·см^2·моль^{-1}$. Розрахувати константу дисоціації кислоти і pH розчину.
5. Молярна електропровідність 0,02 н розчину $NiCl_2$ дорівнює 11,5 $Ом^{-1}·м^2·моль^{-1}$. Визначити питому електропровідність та питомий опір 0,02 н розчину $NiCl_2$.
6. Гранична молярна електропровідність пікрату калію при 298 К становить 10,397, рухливість іонів калію 7,358 $Ом^{-1}·м^2·кмоль^{-1}$. Обчислити рухливість пікрат–іонів і число перенесення при нескінченному розведенні.
7. Опір розчину Na_2SO_4 у електролітичній посудині 2,86 Ом. Обчислити питому електропровідність розчину, якщо площа електродів 5,38 $см^2$, а відстань між ними 0,82 см.
8. Обчисліть питомий опір водного розчину з масовою часткою KCl 10 % (ρ = 1,063 г/мл), якщо молярна електрична провідність його при 18 °С дорівнює 9,52 $См·м^2/кмоль$.
9. У посудині для вимірювання електропровідності опір 0,02 М розчину КС1 при 18°С рівний 364 Ом. Якщо цю ж посудину заповнити розбавленим розчином оцтової кислоти при тій же температурі і включити опір 1000 Ом, то відлік по містку складе 64,25 см. Загальна довжина містка 100 см. Обчислити питому електропровідність розчину оцтової кислоти.
10. Посудина для вимірювання електропровідності, наповнена 0,02 н розчином КС1 при 20° С, має опір 82,4 Ом, а наповнена 0,005 н розчином K_2SO_4 – 326 Ом. Обчислити молярну електропровідність розчину K_2SO_4.
11. Розчин H_2SO_4 концентрацією 70% має при 291 К густину 1615 $кг/м^3$ і питому електропровідність 21,57 $Ом^{-1}·м^{-1}$. Знайти молярну електропровідність розчину.
12. Питома електропровідність 4,2% розчину КОН при 18°С рівна 0,1464 $Ом^{-1}·см^{-1}$. Густина розчину 1,038 $г/см^3$. Обчислити молярну електропровідність і концентрацію іонів OH^- в розчині.
13. Обчислити ступінь електролітичної дисоціації дистильованої води і константу її дисоціації при 18° С , якщо питома електропровідність води рівна $4·10^{-8}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$.
14. Питома електропровідність розчинів бензиламіну $C_6H_5CH_2NH_3OH$ при 25° С має наступні значення:

Розведення V, л	16	64	128

См см$^{-1}$	$2{,}56\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$0{,}91\cdot10^{-4}$

обчислити ступінь електролітичної дисоціації бензиламіну і концентрації іонів гідроксилу. Перевірити застосування закону розведення для розчинів бензиламіну. λ_∞ для бензиламіну рівна 215,8 См·см^2/моль.

15. При 25° С питома електропровідність розчину етиламіну ($C_2H_5NH_3OH$) при розведенні в 16 л рівна $1{,}312\cdot10^{-3}$ См·см$^{-1}$. Обчислити ступінь електролітичної дисоціації, концентрацію іонів гідроксилу і константу електролітичної дисоціації. Рухливість іона $C_2H_5NH_3^+$ рівна 58,6.
16. При 22° С питома електропровідність 9,55% розчину мурашиної кислоти рівна $7{,}56\cdot10^{-3}$ См·см$^{-1}$. Густина розчину 1,024 г/см^3, а константа дисоціації мурашиної кислоти $1{,}77\cdot10^{-4}$. Обчислити молярну електропровідність HCOOH при нескінченно великому розведенні.
17. При 18°С молярна електропровідність пропіламіну $C_3H_7NH_3OH$ при розведенні в 64 л рівна 35,4 Ом$^{-1}$·см^2. Константа, дисоціації пропіламіну $4{,}7\cdot10^{-4}$. Обчислити рухливість катіона пропіламіну($l_{C_3H_7NH_3^+}$).
18. Обчислити молярну електропровідність $AgJO_3$ при нескінченно великому розведенні, якщо значення λ_∞ для електролітів $NaIO_3$, CH_3COONa і CH_3COOAg відповідно рівні 77,94; 78,16 і 88,8 Ом$^{-1}$см^2.
19. Добуток розчинності броміду срібла при 18 °С дорівнює $4{,}0\cdot10^{-13}$, а граничні молярні електричні провідності $AgNO_3$, KBr, KNO_3 дорівнюють відповідно 11,58; 13,19; 12,62. См·м2/кмоль. Визначте питому електричну провідність насиченого розчину AgBr при 18 °С.
20. При 18 °С молярна електрична провідність водних розчинів KCl різної концентрації має такі значення:

С, моль/л	0,160	0,384	0,705	1,489
λ, См ·м^2/кмоль	10,25	10,01	9,90	9,62

Знайдіть граничну молярну електричну провідність KCl при даній температурі, а також питому електричну провідність і ступінь дисоціації KCl у 0,25 М розчині.

21. Абсолютні швидкості іонів срібла і хлору відповідно рівні $5{,}7\cdot10^{-4}$ і $6{,}9\cdot10^{-4}$ см^2/сек·в. Обчислити молярну електропровідність нескінченно розведеного розчину хлориду срібла.
22. При 18°С абсолютні швидкості катіона і аніона валеріанової кислоти C_4H_9COOH відповідно рівні $3{,}242\cdot10^{-3}$ і $2{,}662\cdot10^{-4}$ см^2/сек·в. Обчислити молярну електропровідність валеріанової кислоти при нескінченно великому розведенні.
23. Температура замерзання 0,1 М розчину $CaC1_2$ – 0,482°С. Молярна електропровідність цього розчину 82,79 Ом$^{-1}$см^2, а при нескінченному розведенні $\lambda_\infty^{CaCl_2} = 115{,}8 ом^{-1}\cdot см^2$. Густина розчину 1,008 г/см^3. Обчислити уявний ступінь дисоціації:
   а) по електропровідності розчину;
   б) за зниженням температури замерзання розчину.

24. Молярна електропровідність розчину $Ca(NO_3)_2$, що містить 1 моль $Ca(NO_3)_2$ в 23,81 л, рівна 98,9 $Ом^{-1}см^2$. Молярна електропровідність при нескінченно великому розведенні $\lambda_\infty = 129{,}2 Ом^{-1} \cdot см^2$. Яка температура замерзання даного розчину?

25. При кондуктометричному титруванні 50 мл розчину бензойної кислоти 0,1 М розчином NaOH одержано дані, наведені у таблиці:

Об'єм NaOH, мл	0,3	0,6	0,9	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
1/R, См	5,5	10,0	14,1	21,0	26,5	31,5	36,4	41,2	46,3

Визначити концентрацію розчину бензойної кислоти в розчині.

ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ І РІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

При зануренні металевої пластинки в розчин електроліту між пластинкою і розчином виникає різниця потенціалів, яка називається електродним потенціалом.

Значення електродного потенціал у металу, зануреного в розчин, що містить іони цього металу, визначають за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_K$$

де φ – потенціал електрода відносно розчину, φ° –стандартний електродний потенціал; a_K – активність іонів металу (катіонів) у розчині; F – число Фарадея (F = 96500 Кл·кмоль$^{-1}$); R – універсальна газова стала (R = 8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$); n – заряд іона; T – абсолютна температура.

Для розбавлених розчинів активність можна замінювати концентрацією:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln c$$

Переходячи від натурального логарифма до десяткового і підставляючи замість R і F їхні числові значення при температурі 298К, дістанемо:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{n} \ln c$$

Електроди які застосовують в електрохімії залежно від типу оборотності та числа фаз, поділяють на кілька груп.

Електроди першого роду. До електродів цього типу належать металеві пластинки, занурені в розчин власних іонів. Електроди першого роду оборотні відносно катіона або аніона і двофазні. Схематично їх можна записати так:

$$Me|Me^{n+}$$

наприклад, $Zn|Zn^{2+}$ $Cu|Cu^{2+}$.

Електродні реакції в таких напівелементах відповідають реакціям окислення, якщо у гальванічному колі електрод негативний:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-,$$

або реакціями відновлення, якщо електрод позитивний:

$$Me^{n+}+ne^{-}\rightarrow Me.$$

Таким чином, на електродах першого роду відбувається процес переходу катіонів з металу в розчин або з розчину на метал, тобто ці електроди оборотні відносно катіона. Рівняння для потенціалу електрода першого роду має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln c$$

Електроди другого роду. Ці електроди складаються з металу, вкритого його важкорозчинною сполукою (сіллю, оксидом, гідроксидом), і зануреного в розчин добре розчинної сполуки з тим же аніоном. Схематично ці електроди зображають так:

$$Me|Me\ A,\ A^{n-},$$

наприклад,Ag|AgCl, KCl або $Hg|Hg_2Cl_2$, KCl.

Електроди другого роду оборотні відносно як катіона, так і аніона, однак можна змінювати концентрацію тільки аніона і тільки таким чином впливати на величину потенціалів електродів другого роду. Рівняння Нернста для потенціалу електродів другого роду має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF}\ln a_a = \varphi^0 - \frac{0{,}059}{n}\ln a_a$$

Серед електродів другого роду найширше застосування мають хлорсрібний та каломельний електроди.

На межі розчин – розчин внаслідок неоднакової рухливості катіонів і аніонів, а також градієнта їхніх концентрацій виникає дифузійний стрибок, потенціалу.

Для конкретного випадку, коли дотикаються два розчини того самого електроліту, що відрізняються концентраціями:

$$\varphi_Д = \frac{RT}{F}\cdot\frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

де a_1 і a_2 – відповідно активності першого і другого розчинів, причому $a_1>a_2$.

Якщо в розчин, де знаходяться окислена і відновлена форми речовини, занурити індиферентний електрод, то він називатиметься окислювально–відновним.

Наприклад, при роботі електрода Pt (Fe^{2+}, Fe^{3+}) відбувається реакція за схемою:

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1\bar{e}.$$

У цьому випадку платина участі в електродному процесі не бере, а тільки переносить електрони. Потенціал такого електрода залежить від природи окислювально–відновної системи, активності речовин цієї системи і від температури:

$$\varphi_{Fe^{2+},Fe^{3+}} = \varphi^0{}_{Fe^{2+},Fe^{3+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

де $\varphi(Fe^{2+}, Fe^{3+})$ – нормальний окислювально–відновний потенціал системи Fe^{2+}

– Fe^{3+}; $a(Fe^{2+})$ – активність іонів Fe^{2+}; $a(Fe^{3+})$ – активність іонів Fe^{3+}.

В електрохімії широко використовують газовий водневий електрод, потенціал якого визначають з рівняння:

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi^0{}_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

де $a(H^+)$ – активність іонів водню в розчині; $\varphi^0{}_{H^+/H_2}$ – потенціал нормального водневого (або стандартного) електрода.

Нормальним, або стандартним, водневим електродом називається напівелемент, у якому платиновий провідник насичений воднем при тиску 101325 Па і занурений у розчин з активністю іонів водню, що дорівнює одиниці при 298К. Потенціал такого електрода умовно прийнято за нуль. Тоді рівняння матиме вигляд:

$$\varphi^0{}_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

Визначивши потенціал водневого електрода, можна обчислити pH розчину за рівнянням:

$$pH = \frac{\varphi_{H^+/H_2}}{0{,}059}$$

Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента Е дорівнює різниці електродних потенціалів (φ_1 і φ_2) при умові, що значеннями контактного і дифузійного потенціалів можна знехтувати:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

(φ_1 – значення більш позитивного електродного потенціалу).

Гальванічний елемент, обидва електроди якого однакові і занурені в розчини того самого електроліту, але з різною активністю іонів (a_1 і a_2) називається концентраційним елементом.

ЕРС такого гальванічного елемента визначають за рівнянням:

$$E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

де $a_2 > a_1$.

Будь-яку електрохімічну систему записують наступним чином: спочатку записують матеріал одного з електродів, потім розчин, який перебуває з ним в контакті. Далі розчин, що контактує з другим електродом і матеріал другого електрода. Назва електрода відокремлюють від назви розчину однією вертикальною рискою а назви рівних розчинів двома вертикальними рисками, при умові, якщо дифузійний потенціал усунено. Якщо дифузійний потенціал не усунено, то між напівелементами існує пунктирна лінія.

$Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$

$Zn \mid ZnSO_4 \vdots CuSO_4 \mid Cu$

Якщо відома концентрація розчинів, то її також записують:

$Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$

c_1 c_2

Якщо електрод або розчин містять кілька різних речовин, то їх відокремлюють одну від одної комами. Електродні реакції завжди записуються так, щоб окислені компоненти були зліва.

Зміна ентальпії реакції і ЕРС зв'язані таким рівнянням:

$$\Delta H = -nFE + TnF\frac{dE}{dT}$$

де $\frac{dE}{dT}$ – температурний коефіцієнт ЕРС (визначається експериментально).

Замінивши в рівнянні ΔH тепловим ефектом реакції при сталому тиску, дістанемо:

$$Q_P = nFE - TnF\frac{dE}{dT}$$

Це рівняння Гіббса – Гельмгольца встановлює функціональну залежність між тепловим ефектом реакції Q_P при сталому тиску, максимальною роботою nFE і температурним коефіцієнтом ЕРС

Приклади розв'язування задач:

Задача 1.

Цинковий електрод занурено в 0,1 н. розчин $ZnSO_4$ при температурі 291К. Обчислити зміну електродного потенціалу цинку при розбавлянні розчину $ZnSO_4$ в 10 разів. Вважати середній коефіцієнт активності для 0,1н. розчину рівним 0,4, а для 0,01н. розчину рівним 0,64.

Розв'язування: Для обчислень використаємо формулу

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_K .$$

a_K визначимо за рівнянням:

$$a_K = f_{\pm}c_+ .$$

Тоді для 0,1 н. Розчину

$$\varphi_1 = \varphi^0{}_{Zn^{2+}} + \frac{RT}{nF}\ln f_{\pm}c_+ = \varphi^0{}_{Zn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2}\lg 0{,}1\cdot 0{,}4 = \varphi^0{}_{Zn^{2+}} - 0{,}0405;$$

для 0,01 н. розчину:

$$\varphi_1 = \varphi^0{}_{Zn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2}\lg 0{,}01\cdot 0{,}64 = \varphi^0{}_{Zn^{2+}} - 0{,}0636;$$

$$\Delta\varphi = \varphi^0{}_{Zn^{2+}} - 0{,}0405 - \varphi^0{}_{Zn^{2+}} - 0{,}0636 = 0{,}023B.$$

Відповідь: Δφ = 0,023 В.

Задача 2.

За стандартними електродними потенціалами міді і цинку обчислити ЕРС напівелементів:

$Zn/Zn^{2+}(a(Zn^{2+}) = 0{,}02)$ і $Cu/Cu^{2+}(a(Cu^{2+}) = 0{,}30)$.

Розв'язування: Нормальні електродні потенціали беремо з довідкової

літератури.

Оскільки мідний напівелемент більш електропозитивний, е. р. с. елемента обчислюємо за рівнянням:

$$E = \varphi^0{}_{Cu/Cu^{2+}} - \varphi^0{}_{Zn/Zn^{2+}};$$

$$E = \varphi^0{}_{Cu/Cu^{2+}} - \varphi^0{}_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2} lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 0{,}037 - (-0{,}763) + \frac{0{,}059}{2} lg \frac{0{,}3}{0{,}02} = 1{,}135B$$

Відповідь: Е == 1,135 В.

Задача 3.

При 298К ЕРС елемента

$$-Hg|HgCl_{2(T)}, KCl\ (насич)||хінгідрон, H^+|Pt$$

дорівнює 0,142 В. Потенціал насиченого каломельного електрода дорівнює 0,2415 В, а стандартний потенціал хінгідронного електрода – 0,699В. Обчислити pH розчину і концентрацію іонів водню.

Розв'язування: Потенціал хінгідронного електрода залежить від концентрації (активності) іонів водню і обчислюється за рівнянням:

$$\varphi_{хін} = \varphi^0{}_{хін} + 0{,}059 \lg[H^+].$$

Е. р. с. цього елемента обчислюємо за рівнянням:

$$E = \varphi_{хін} - \varphi_{кал} = 0{,}699 + 0{,}059\lg[H^+] - 0{,}2415 = 0{,}4575 + 0{,}059\lg[H^+],$$

звідки $\lg[H^+] = \frac{E - 0{,}4575}{0{,}059} = \frac{0{,}142 - 0{,}4575}{0{,}059} = -5{,}3474 = \bar{6}{,}6526$

$$pH == -\lg[H^+] = 5{,}3474;\ [H^+] = 4{,}49 \cdot 10^{-6}\ кмоль/м^3.$$

Відповідь: pH= 5,3474; $[H^+] = 4{,}49 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м^3.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Що таке рухливість іонів і числа перенесення?
2. Що зветься питомою електричною провідністю електроліту? В яких одиницях вона вимірюється? Наведіть графічну залежність зміни питомої електричної провідності сильних і слабких електролітів від концентрації. Поясніть хід залежності.
3. Що зветься молярною електричною провідністю? Одиниці цієї величини та зв'язок з питомою електричною провідністю. Що називається розведеним розчином? Як залежить молярна електрична провідність сильних та слабких електролітів від розведення розчину? Сформулюйте закон незалежного руху іонів.
4. Охарактеризуйте схему та принцип вимірювання електричної провідності.
5. Для чого практично використовується вимірювання електричної провідності? Що таке кондуктометрія?
6. Опишіть механізм виникнення стрибка потенціалу на межі метал–розчин і будову подвійного електричного шару.
7. Що таке робота виходу електрона, енергія сольватації (гідратації) і міцність

кристалічної ґратки, як вони визначають потенціал на межі електрод–розчин?

8. Що таке оборотні та необоротні гальванічні елементи? Наведіть приклади гальванічних елементів і реакцій, що проходять на електродах.
9. Опишіть пристрій та принцип роботи гальванічного елемента Даніеля–Якобі. Як визначити ЕРС гальванічного елемента за електродними потенціалами?
10. Як здійснюється класифікація електродів? Електроди першого і другого роду, окисно–відновні електроди. Приклади цих електродів і електродних реакцій.
11. Як пов'язана максимальна робота окисно–відновних хімічних реакцій гальванічного елемента з його ЕРС? Наведіть рівняння.
12. Назвіть типи гальванічних елементів: хімічні та концентраційні. Наведіть приклади. В чому полягає принцип роботи концентраційних елементів? За якою формулою обчислюється їх ЕРС?
13. Як залежить електродний потенціал від концентрації потенціал–визначальних іонів?
14. Що зветься нормальним електродним потенціалом? Як він визначається?
15. Що таке дифузійний потенціал і причини його виникнення?
16. З чого складається і для чого використовується нормальний елемент Вестона?
17. Що являють собою окисно–відновні електроди і ланцюги? Наведіть приклади.
18. Як визначається зміна ізобарного потенціалу за значенням ЕРС гальванічного елемента?
19. Опишіть водневий електрод та потенціометричні методи вимірювання pH.
20. Що зветься процесом електролізу? Його практичне значення.
21. Які кількісні закони електролізу вам відомі? Що називається виходом за струмом?
22. Що таке поляризація? Опишіть причини виникнення хімічної та концентраційної поляризації.
23. Що зветься перенапругою в процесі електролізу? Кількісний зв'язок перенапруги з густиною струму. Перенапруга водню і його практичне значення.
24. Поясніть суть електрохімічної корозії металів.
25. Що відбувається на електродах у процесі пропускання постійного електричного струму: а) через розчин мідною купоросу за мідних електродів; б) через розведений розчин соляної кислоти за платинових електродів? Напишіть електродні реакції.
26. Опишіть будову каломельного електрода. Для чого він використовується? Які реакції проходять в ньому?
27. Чи буде відрізнятися число перенесення іонів хлору в розчинах HCl і NaCl? Відповідь обґрунтуйте.
28. Запишіть рівняння залежності електродного потенціалу цинкового електрода

від активності іонів цинку. Як впливає активність $ZnSO_4$, на значення електродного потенціалу цинкового електрода?

29. Чи будуть відрізнятись числа перенесення іонів водню в розчинах HCl і H_2SO_4? Обґрунтуйте відповідь.
30. Як впливає активність KCl на значення електродного потенціалу каломельного електрода?
31. Як за зміною ЕРС визначити константу рівноваги реакції К?
32. ЕРС якого гальванічного елемента треба виміряти, щоб визначити pH розчину?

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Обчислити при 25° С потенціал нікелевого електрода, зануреного в 200 $см^3$ розчину, що містить 0,12 г нітрату нікелю. Ступінь дисоціації прийняти рівну одиниці.
2. Обчислити при 25° С потенціал магнієвого електрода, зануреного в 150 $см^3$ розчину, що містить 0,16 г сульфату магнію. Уявний ступінь дисоціації рівний 65%.
3. Обчислити е. р. с. гальванічного елемента при 25° С

$$Ni \mid NiSO_4\ (0{,}005M) \parallel AgNO_3\ (0{,}005M) \mid Ag$$

Ступінь дисоціації солей прийняти за одиницю.

4. Яку наважку мідного купоросу належить довести до 1 л водою, щоб електродний потенціал мідного електроду, зануреного у цей розчин, дорівнював +0,28?
5. Обчислити е. р. с. гальванічного елементу при 25° С

$$Zn \mid ZnSO_4\ (0{,}2M) \parallel CdSO_4\ (0{,}1M) \mid Cd$$

Уявна ступінь дисоціації $CdSO_4$ 60%, а $ZnSO_4$ — 40%.

6. Яку наважку нітрату бісмуту(III) (А.м.(Bi)=209) належить довести до 100 мл водою, щоб електродний потенціал бісмутового електроду, зануреного у цей розчин, дорівнював +0,17?
7. ЕРС елемента, складеного з водневого і насиченого каломельного електродів, при 298 К дорівнює 0,760 В. Розрахуйте концентрацію гідроксид іонів.
8. Потенціал водневого електрода $H^+ \mid H_2 \mid Pt$ при 298 К дорівнює -0,825 В за умови, що концентрація гідроксил-іонів у розчині $[OH^-] = 1$ М. Обчисліть, використовуючи цю величину, іонний добуток води.
9. Визначити ЕРС концентраційного елементу, утвореного зануренням мідних електродів до розчинів мідного купоросу з концентраціями 1% (ρ=1,01) та 20% (ρ=1,12) при 18 °С.
10. Обчислити ЕРС гальванічного елемента, що складається з насиченого каломельного і хінгідронного електрода, заповненого 0,001 н розчином H_2SO_4 при 18° С. Прийняти ступінь дисоціації рівним одиниці.
11. Визначити концентрацію розчину $Ni(NO_3)_2$, якщо е. р. с. елемента

$$Co \mid Co(NO_3)_2\ (0{,}5M) \parallel Ni(NO_3)_2\ (?\ M) \mid Ni$$

була рівна нулю. Ступінь дисоціації для кожної з солей прийняти рівним одиниці. Температура 25° С.

12. Обчислити ЕРС елемента

$$-\ Zn \left| \begin{matrix} Zn^{2+} \\ a = 5{,}11\cdot10^{-4} \end{matrix} \right\| \begin{matrix} Cd^{2+} \\ a = 0{,}2 \end{matrix} \left| Cd\ + \right.$$

Дифузійним потенціалом знехтувати.

13. Обчислити при 298К ЕРС елемента

$$-\ Zn \left| \begin{matrix} ZnCl_2 \\ c = 0{,}005M \end{matrix} \right\| \begin{matrix} CdCl_2 \\ c = 2M \end{matrix} \left| Cd\ + \right.$$

якщо стандартні електродні потенціали Cd^{2+}, Cd і Zn^{2+}, Zn відповідно дорівнюють –0,402В і –0,763В. Середні коефіцієнти активності $CdCl_2$ і $ZnCl_2$у розчинах зазначених концентрацій дорівнюють 0,044 і 0,789.

14. Обчислити ЕРС елемента

$$-\ Pt \left| \begin{matrix} Ti^{4+}, & Ti^{3+} \\ a = 1, & a = 1 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} Sn^{4+}, & Sn^{2+} \\ a = 1, & a = 1 \end{matrix} \left| Pt\ + \right.$$

Написати рівняння реакції, що відбувається в елементі. Встановити, самочинно чи ні відбувається окислювально–відновний процес, якщо $\varphi^0_{Ti^{3+}/Ti^{4+}} = 0{,}04B$, $\varphi^0_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = 0{,}15B$. Дифузійним потенціалом знехтувати.

15. Визначити потенціал срібла в еквівалентній точці при титруванні розчину нітрату срібла розчином хлориду натрію, якщо добуток розчинності хлориду срібла дорівнює $1{,}56\cdot10^{-10}$, $\varphi^0_{Ag/Ag^+} = 0{,}799B$.

16. При 298К потенціал золотого електрода Au/Au^+ дорівнює 1,4585В. Визначити активність іонів золота, якщо нормальний потенціал золотого електрода дорівнює +1,498В.

17. Обчислити $ДР_{Fe(OH)2}$ при 18 °С, якщо потенціал залізного електроду, зануреного до начиченого розчину гідроксиду заліза(II), дорівнює –0,595 в (відносно водневого електрода).

18. Визначити тепловий ефект реакції $Zn + 2AgCl \rightarrow ZnCl_2 + 2Ag$ якщо ЕРС елемента, що працює за рахунок цієї реакції, дорівнюй 0,015В при 273К. Температурний коефіцієнт ЕРС дорівнює – $4{,}02\cdot10^{-4}$.

19. При 18° С відлік на потенціометричному містку, відповідний елементу Вестона, рівний 67,9 см, а для гальванічного елементу — 48,4 см. Обчислити ЕРС гальванічного елемента.

20. При 25° С відлік на потенціометричному містку, який відповідає елементу Вестона, рівний 32,6 см, а для гальванічного елемента

Ni │ $NiSO_4$ (?М) ‖ $AgNO_3$ (0,1 н) │ Ag – 34,3 см.

Обчислити концентрацію іонів нікелю в розчині. Ступінь дисоціації $AgNO_3$ прийняти рівним одиниці.

21. ЕРС гальванічного елементу, який складено з досліджуваного розчину, насиченого каломельного та водневого електродів при 18 °С дорівнює 0,2528 В. Обчислити pH розчину.

22. Електрорушійна сила гальванічного елемента

Pt │H_2│ $C_6H_4(OH)COOH$ ‖ КС1│ Hg_2Cl_2, Hg (0,1 М) дорівнює 0,542 В при Т= 298 К. Визначте pH розчину саліцилової кислоти.

29. Розрахуйте pH водного розчину з масовою часткою гідрокарбонату натрію 5%, якщо при 25 °С ЕРС гальванічного елемента

Pt │ H_2 │ $NaHCO_3$│ КС1 нас. │ Hg_2Cl_2, Hg дорівнює 0,762 В.

30. Обчислити е. р. с. гальванічного елемента при 25° С, складеного з водневих електродів, занурених в 0,5 н розчин мурашиної і 1 н розчин оцтової кислот. Константа дисоціації мурашиної кислоти рівна $1,77 \cdot 10^{-4}$, а оцтової $1,76 \cdot 10^{-5}$.

31. Обчисліть ЕРС елемента Pb │ $PbSO_4$, нас.р - н ‖ PbI_2, нас.р - н │ Pb при 298 К, використовуючи дані про добутки розчинності $PbSO_4$ та PbI_2:

$ДР_{PbSO_4} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ (моль/л)^2; $ДР_{PbI_2} = 8,2 \cdot 10^{-9}$ (моль/л)^3.

32. Чому дорівнює при 25 °С ЕРС гальванічного елемента, що складається з хлоросрібного електрода (φ = 0,237 В) і водневого електрода, зануреного у ін'єкційний розчин аскорбінової кислоти з pH = 6,55? Запишіть схему гальванічного елемента.

33. За стандартними електродними потенціалами Zn і Cd обчислити константу рівноваги реакції $ZnSO_4 + Cd \leftrightarrows CdSO_4 + Zn$. Розрахувати роботу цієї реакції в умовах повної оборотності при сталому тиску і температурі 298К, якщо $a_{Zn^{2+}} = 0,001$, $a_{Cd^{2+}} = 0,001$.

34. ЕРС елемента, в якому обернено протікає реакція $0,5Hg_2Cl_2 + Ag = AgCl + Hg$, рівна 0,456 В при 298 К і 0,439 В при 293 К. Розрахуйте зміну ентальнії, ентропії реакції та енергії Гіббса.

35. ЕРС елемента, який складається з водневого і каломельного (0,1 М КС1) електродів, дорівнює 0,500 В при 298 К. Запишіть схему елемента і знайдіть концентрацію іонів гідроксилу у розчині.

36. Тепловий ефект реакції $Hg_2Cl_2 + Pb = PbCl_2 + 2Hg$, яка обернено протікає в гальванічному елементі становить -94,2кДж/моль при 298К. ЕРС даного елементу зростає на 0,000145 В при збільшенні температури на 1К. Обчисліть ЕРС і ентропію елемента при 298К.

37. Визначити тепловий ефект реакції $Zn + CuSO_4 \leftrightarrows Cu + ZnSO_4$, якщо ЕРС елемента при 298К дорівнює 1,1 В, а температурний коефіцієнт ЕРС – 0,00043 $В \cdot К^{-1}$.

38. Одним із методів кількісного визначення бензойної кислоти є потенціометричне титрування. При титруванні 50 мл розчину бензойної кислоти 0,1 М розчином NaOH одержано результати, наведені у таблиці:

Об'єм NaOH, мл	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
pH	3,69	4,04	4,38	4,58	4,79	5,15	10,22	10,98	11,30	11,50

Побудуйте диференціальну криву титрування і розрахуйте концентрацію бензойної кислоти в розчині. Побудуйте інтегральну криву титрування і визначте константу дисоціації кислоти.

Рекомендована література

Основна:

1. Брускова Д.-М.Я. Фізична і колоїдна хімія/ Брускова Д.-М.Я, Кущевська Н.Ф., Малишев В.В.– К.: Видавництво Університет «Україна», 2020. – 530с.
2. Галушко С.М. Фізична і колоїдна хімія: Практикум: Навчально-методичний посібник (вид. 1). – Умань: АЛМІ, 2017. – 101 с.
3. Курмакова І.М., Бондар О.С. Практичний курс фізичної хімії. Навчальний посібник / І.М. Курмакова, О.С. Бондар. - Чернігів: НУЧК, 2018. – 100 с.
4. Цвєткова Л.Б. Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб. Львів, 2022. – 416 с.
5. Рубцов В.І. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник – 2-ге вид. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.
6. P.W. Atkins, J. de Paula. Physical Chemistry. - Oxford, UK, 2006. – 1053 p.
7. D.W. Rogers. Concise Physical Chemistry. – Wiley, 2011. – 378 p.

Додаткова:

1. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студентів / уклад.: Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с.
2. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач: Навч. посібник для студентів вищ. фармац. закладів освіти / В.І. Ка- бачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін.; За ред. В.І. Кабачного. – Вид-во НФАУ; Вид-во ТОВ “Золоті сторінки”, 2001. – 208 с.
3. Олексенко Л. П. Фізична хімія міжфазних явищ: навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. / Л. П. Олексенко. - К.: Видавництво КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. - 270с.
4. Яцимирський В.К. Фізична хімія рівноважних систем/ В.К. Яцимирський. – К.: НМКВО, 1992. – 456с.
5. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.: Т.А.Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 2,594 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с.
6. Електрохімія: Навчально-методичний для студентів біологічного факультету спеціальності «Хімія» денної форми навчання / Укладачі: Л.О. Омельянчик, Н.П. Синяєва, О.Л. Рачинська. – Запоріжжя: ЗНУ, 2011. – с.

ДОДАТКИ

1. Таблиця перерахунку одиниць виміру в одиниці системи СІ

Величина	Одиниця попередніх систем	Перерахунковий коефіцієнт	Одиниця СІ
Тиск	мм рт. ст.	$1{,}333\cdot10^{2}$	Па
	Ат	$1{,}0133\cdot10^{5}$	Па
Молярна маса	г/моль	10^{-3}	кг
Густина	г/см	10^{3}	кг/м^3
Енергія	ккал/моль	$4{,}187\cdot10^{6}$	Дж/(К·моль)
Теплота	Кал	4,187	Дж
Теплоємність	кал/(г·моль·гр)	$1{,}187\cdot10^{3}$	Дж/(К·моль)
Ентропія	кал/(г·моль·гр)	$4{,}187\cdot10^{3}$	Дж/(К·моль)
Електропровідність:			
питома	Ом$^{-1}$·см$^{-1}$	10^{2}	Ом$^{-1}$·м$^{-1}$
молярна	Ом$^{-1}$·см^{2}/(моль)	10^{-4}	Ом$^{-1}$·м^{2}/моль

2. Універсальні фізичні сталі

Число Авогадро	$6{,}02252\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$
Об'єм ідеального газу в нормальних умовах	22,4136 м^3/кмоль
Універсальна газова стала	8,31434 Дж/(моль·К)
Число Фарадея	96487 Кл/моль

3. Значення констант рівняння Ван-дер-Ваальса для деяких газів

Газ	**a,** Дж·м^3/кмоль^2	**b**·10^{-2}, м^3/кмоль		**Газ**	**a** Дж·м^3/кмоль^2	**b**·10^{-2} м^3/кмоль
He	0,0034	2,36		**CO**	0,149	4,00
H_2	0,0245	2,67		**CO_2**	0,360	4,28
N_2	0,138	3,94		**NH_3**	0,40	3,6
O_2	0,132	3,12		**HCl**	0,38	4,1

4. Рухливість деяких іонів у водному середовищі (См · м^2 · кмоль$^{-1}$) при різних температурах (К)

Іони	Температура, К			
	273	**291**	**298**	**373**
H_3O^+	22,5	31,5	34,98	65,0
Li^+	1,94	3,28	3,87	11,5
Na^+	2,65	4,28	5,01	14,5
K^+	4,07	6,39	7,35	19,5
Ag^+	-	5,43	-	-
OH^-	10,5	17,1	19,83	45,0
Cl^-	4,10	6,60	7,64	21,2
Br^-	4,21	6,80	7,81	-
CH_3COO^-	2,01	3,50	4,09	-

5. Нормальні (стандартні) електродні потенціали у воді при 298К (ряд напруг)

Електрод	Електродний процес	Електродний потенціал
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	–2,37
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	–1,66
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	–0,763
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	–0,403
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	–0,277
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	–0,250
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	–0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	–0,126
H^+/H	$H^+ + e = H$	0,000
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,337
Ag^+/Ag	$Ag + e = Ag$	+0,798
Pt^{2+} / Pt	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+1,2
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,50
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+0,799

6. Залежність питомої електропровідності розчинів електролітів від їх концентрації

Температура	æ розчину хлориду калію ($См \cdot м^{-1}$).		
	0,01 моль/л	**0,02 моль/л**	**0,1 моль/л**
15	0,1147	0,2243	0,0480
20	0,1278	0,2501	1,1670
25	0,1413	0,2762	1,2880

7. Кріоскопічні сталі деяких розчинників

Розчинник	t,°C	K
Вода	0	1,86
Бензен	5,5	5,1
Ацетатна кислота	16,65	3,9
Фенол	41	7,3

8. Ебуліоскопічні сталі деяких розчинників

Розчинник	t,°C	E
Вода	100	0,516
Бензен	80,2	2,57
Ацетатна кислота	118,4	3,1
Етанол	78,3	1,11
Фенол	181,2	3,6