

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМ. А. С. МАКАРЕНКА**

**В. В. Бугаєнко, Р. Р. Абжалов**

# **Самостійна робота з фізичної і колоїдної хімії**

Навчальний посібник для студентів  
природничих факультетів педагогічних  
університетів

**Суми**

**Вид-во СумДПУ ім. А. С. Макаренка**

**2011**

ББК 541.1+541.18(075.8)

УДК 24.5

Б90

Друкується згідно з рішенням вченої ради  
Сумського державного педагогічного університету  
ім. А. С. Макаренка

**Рецензент** – канд. хім. наук. Касьяненко Г.Я.

**Б90 Самостійна робота з фізичної і колоїдної хімії** : навчальний посібник для хімічних спеціальностей педагогічних університетів / В. В. Бугаєнко, Р. Р. Абжалов – Суми : Вид-во Сумського державного педагогічного університету ім. А. С. Макаренка, 2011. – 128 с.

ISBN 966-7413-83-7

Посібник складений відповідно навчальних планів і програм хімічних спеціальностей природничих факультетів педагогічних університетів. У ньому наведені приклади розв'язання типових задач, задачі для самостійного розрахунку та запитання для самоконтролю.

У посібнику не викладений теоретичний матеріал, тому ним потрібно користуватися разом з іншими навчальними посібниками з фізичної і колоїдної хімії.

Посібник може бути корисним вчителям хімії, та учням освітніх закладів з поглибленим вивченням хімії.

УДК 24.5+24.6]я73

ББК 541.1+541.18](075.8)

© В. В. Бугаєнко, Р. Р. Абжалов, 2011

© Вид-во СумДПУ ім. А. С. Макаренка, 2011

## ВСТУП

Посібник «Самостійна робота з фізичної і колоїдної хімії» складений відповідно до програм хімічних спеціальностей для педагогічних університетів. Даний посібник ставить за мету закріпити теоретичний матеріал з курсу фізичної та колоїдної хімії, сприяти розвитку логічного мислення майбутніх вчителів хімії, отриманню навичок та умінь самостійно проводити математичну обробку експериментальних даних, осмислювання їх.

Враховуючи рівень математичної підготовленості студентів природничих факультетів, приклади підібрані з мінімальним залученням елементів вищої математики.

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.

Проте, є можливим рекомендувати деякі загальні шляхи аналізу сутності задач.

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

У більшості випадків реалізується наступна послідовність етапів розв'язування задач:

- Аналіз умови задачі та її осмислення, визначення, якими саме законами описуються хімічні та фізико-хімічні процеси.
- Відтворення в пам'яті кількісних співвідношень та основних рівнянь, які описують наведені в умові хімічні та фізичні явища.
- Встановлення, які з величин, що входять у рівняння, невідомі, виходячи з даних умови задачі.

- Визначення шляхів (варіантів) знаходження невідомих величин і обрання оптимального варіанту.
- Приведення всіх одиниць вимірювання величин до однієї з систем, частіше всього – до міжнародної системи СІ.
- Наступний етап – це проведення кількісних розрахунків, які можна здійснити двома шляхами.

Перший шлях, більш раціональний, з точки зору математики, полягає:

- у виведенні загальної формули для знаходження невідомих величин шляхом поєднання кількох окремих рівнянь;
- та у підстановці числових значень з урахуванням розмірності величин, виконанні розрахунків, з метою знаходження кінцевої відповіді.

Другий шлях проведення кількісних розрахунків – це складання плану поетапного знаходження проміжних та кінцевих невідомих величин за діями. Причому послідовність дій ув'язується з логікою рішення, підкреслює фізичний зміст математичних виразів, формул і сприяє формуванню розуміння студентами взаємозв'язків фізико-хімічних величин.

До кожного розділу посібника підібрані запитання, які мають сприяти глибокому засвоєнню основних теоретичних положень фізичної і колоїдної хімії та спрямовувати студентів на опрацювання головних питань курсу при їх самостійній роботі з різними літературними джерелами.

## РОЗДІЛ 1. ГАЗОВІ ЗАКОНИ. АГРЕГАТНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

**Приклад 1.1.** У балоні об'ємом 20 л знаходиться водень під тиском  $162 \cdot 10^5$  Па. Скільки кульок-пілотів можна заповнити воднем, якщо об'єм кульки 200 л, а тиск повинен бути  $2 \cdot 10^5$  Па?

Розв'язування:

1. За законом Бойля-Маріотта:  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ ;

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{162 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 20 \text{ л}}{2 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 1620 \text{ л} - \text{займає дана кількість газу за тиску } 2 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

2. З них 20 л залишиться в балоні, а решта, 1600 л, заповнить 8 кульок:  $\frac{1600 \text{ л}}{200 \text{ л}} = 8$  (кульок).

**Відповідь: 8.**

**Приклад 1.2.** За нормальних умов густина азоту становить 1,25 г/л. Обчисліть густину газу при  $0^\circ\text{C}$  і тиску  $5,065 \cdot 10^5$  Па.

Розв'язування:

I спосіб:

1. Нехай дано 1 л азоту, тоді його маса  $m = 1,25$  г.

За законом Бойля-Маріотта:  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ ;

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 1 \text{ л}}{5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 1/5 \text{ л.}$$

2.  $\rho_2 = \frac{m}{V_2} = \frac{1,25 \text{ г}}{1/5 \text{ л}} = 6,25 \text{ г/л.}$

II спосіб.

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{p_1}{p_2}; \text{ звідси: } \rho_2 = \frac{\rho_1 \cdot p_2}{p_1} = \frac{1,25 \text{ г/л} \cdot 5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 6,25 \text{ г/л.}$$

**Відповідь: 6,25 г/л.**

**Приклад 1.3.** У результаті випаровування 0,60 г деякої речовини при  $200^\circ\text{C}$  і 1 атм був заповнений об'єм 388 мл. У порівняно

повільній реакції водного розчину цієї речовини з цинком виділяється 112 л водню (н.у.). Визначте речовину, якщо за результатами хімічного аналізу вона містить 40% Карбону; 6,7% Гідрогену і 53,3% Оксигену.

Розв'язування:

1. За рівнянням Клапейрона-Менделєєва:  $pV = \nu RT$ . Звідси:  $\nu = \frac{pV}{RT}$ . У системі СІ:

$$p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}; V = 388 \text{ мл} = 388 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3; R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; T = 200^\circ\text{C} = 200 + 273 = 473 \text{ К}.$$

$$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 388 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 400 \text{ К}} \approx 0,01 \text{ моль}.$$

2.  $M$  (речовини) =  $\frac{m}{\nu} = \frac{0,60 \text{ г}}{0,01 \text{ моль}} = 60 \text{ г/моль}$ .

$C_xH_yO_z$  – формула.

$$x : y : z = \nu(C) : \nu(H) : \nu(O) = \frac{40 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{6,7 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} : \frac{53,3 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 3,33 \text{ моль} : 6,7 \text{ моль} : 3,33 \text{ моль} = 1 : 2 : 1 \text{ або } 2 : 4 : 2;$$

$CH_3COOH$  – формула речовини.

$$M(CH_3COOH) = 60 \text{ г/моль}.$$

**Відповідь:  $CH_3COOH$ .**

**Приклад 1.4.** Обчисліть парціальний тиск азоту та кисню в повітрі, стиснутому компресором до 4 атм, якщо повітря складається (за об'ємом) із 78% азоту, 21% кисню, 1% інших газів.

Розв'язування:

Розрахунок належить проводити за законом Дальтона:

$$p_{\text{заг.}} = p(N_2) + p(O_2) + p(\text{ін. гази}).$$

Відомо, що парціальний тиск газу в суміші пропорційний його об'ємному складу в газовій суміші.

$$p(N_2) = p_{\text{заг.}} \cdot 0,78 = 4 \text{ атм} \cdot 0,78 = 3,12 \text{ атм};$$

$$p(O_2) = p_{\text{заг.}} \cdot 0,21 = 4 \text{ атм} \cdot 0,21 = 0,84 \text{ атм}.$$

**Відповідь: 3,12 атм; 0,84 атм.**

**Приклад 1.5.** Обчисліть середню квадратичну швидкість молекул азоту при 127°C.

Розв'язування:

1. Розрахунок належить проводити, використовуючи основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів і рівняння стану ідеального газу:

$$pV = \frac{1}{3}N_A m \bar{U}^2; pV = RT,$$

де  $p$  – тиск,  $V$  – об'єм,  $T$  – температура,  $N_A$  – число Авогадро,  $\bar{U}$  – середня квадратична швидкість молекул,  $R$  – універсальна газова стала,  $m$  – маса молекули.

$$RT = \frac{1}{3}N_A m \bar{U}^2;$$

2.  $\bar{U} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}}$ , або  $\bar{U} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ , тобто  $N_A m = M$  – молярна маса.

3. У системі СІ:

$$M(N_2) = 28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

4.  $\bar{U} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot (273 + 127) \text{ К}}{28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}} \approx 597 \text{ м/с}.$

**Відповідь: 597 м/с.**

**Приклад 1.6.** Обчисліть середню кінетичну енергію молекул моль одноатомного газу при 27°C.

Розв'язування:

1. Слід поєднати основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів та рівняння стану ідеального газу:

$$pV = \frac{1}{3}N_A m \bar{U}^2; pV = RT; \text{ звідси: } RT = \frac{1}{3}N_A m \bar{U}^2;$$

2. Уведемо величину кінетичної енергії  $\bar{e} = \frac{m \bar{U}^2}{2}$  в останню формулу й отримаємо:  $RT = \frac{2}{3}N_A \bar{e}.$

3. Звідси:  $\bar{e} = \frac{3RT}{2N_A}$  для однієї молекули;

$$\bar{E} = \frac{3RT}{2} \text{ для 1 моль газу.}$$

$$\bar{E} = \frac{3 \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300\text{К}}{2} = 3741,3 \text{ Дж.}$$

**Відповідь: 3741,3 Дж.**

**Приклад 1.7.** Користуючись рівнянням Ван-дер-Ваальса, обчисліть поправки до об'єму і тиску вуглекислого газу за н.у., якщо константи  $a$  і  $b$  у рівнянні відповідно дорівнюють  $3,59 \text{ л}^2 \cdot \text{атм}/\text{моль}^2$  і  $0,0427 \text{ л}/\text{моль}$ . Порівняйте значення поправок зі значеннями  $p$  і  $V$  для ідеального газу.

Розв'язування:

$$\text{За рівнянням Ван-дер-Ваальса: } \left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT.$$

$$\text{Для 1 моль CO}_2: \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Поправка до об'єму:  $b = 0,0427 \text{ л}$ . Порівнюємо її з величиною  $22,4 \text{ л}$ :

$$\frac{0,0427 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = 0,0019 \approx 0,2\%.$$

Поправка до тиску:

$$\frac{av^2}{V^2} = \frac{3,59 \text{ л}^2 \cdot \text{атм}/\text{моль}^2 \cdot 1 \text{ моль}^2}{(22,4 \text{ л})^2} = 0,007 \text{ атм або } 0,7\% \text{ (від 1 атм).}$$

Таким чином можна зробити висновок, що за н.у. рівняння стану ідеального газу для  $\text{CO}_2$  виконується з точністю в межах 1%.

**Відповідь: 0,2%; 0,7%.**

### Задачі для самостійного розв'язання

**1.1.** Куля з еластичного матеріалу, яка мала початковий об'єм  $1,2 \text{ л}$  при тиску  $1 \text{ атм}$  і температурі  $300\text{К}$ , піднялась у стратосферу, де температура і тиск відповідно дорівнюють  $250\text{К}$  і  $3 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ . Яким буде об'єм кулі?

**Відповідь: 333,3 л.**



1.2. Суміш еквівалентних кількостей етану і кисню знаходяться в замкнутій посудині при  $15^{\circ}\text{C}$  і тиску  $1 \cdot 10^5$  Па. Яким буде тиск після вибуху і приведення суміші до початкової температури?

**Відповідь:  $4,4 \cdot 10^4$  Па.**

1.3. Тиск насиченої пари ртуті при  $300\text{K}$  дорівнює  $0,002$  мм рт. ст., а густина повітря при цій же температурі дорівнює  $1,18$  г/л. а) Обчисліть концентрацію парів ртуті у повітрі в моль/л. б) Який масовий вміст ртуті (в мільйонних частках,  $\text{млн}^{-1}$ ) у повітрі?

**Відповідь: а)  $1,07 \cdot 10^{-7}$  моль/л; б)  $18$   $\text{млн}^{-1}$ .**

1.4. Для хлорування питної води хлор доставляють у балонах під тиском. При  $0^{\circ}\text{C}$   $p = 3,722 \cdot 10^5$  Па, а при  $30^{\circ}\text{C}$   $p = 15,47 \cdot 10^6$  Па. Чи можна вважати хлор ідеальним газом за цих умов?

**Відповідь: не можна.**

1.5. Який тиск створює кисень масою  $1,43$  г на стінки колби об'ємом  $500$  мл при температурі  $17^{\circ}\text{C}$ ?

**Відповідь:  $215,5$  кПа ( $2,13$  атм).**

1.6. Обчисліть, який об'єм будуть займати  $2$  г фосфор(V) хлориду при температурі  $250^{\circ}\text{C}$  та тиску  $1$  атм, якщо ступінь дисоціації пентахлориду фосфору за даних умов дорівнює  $80\%$ . Термічна дисоціація перебігає за рівнянням  $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ .

**Відповідь:  $741$  мл.**

1.7. Змішали водень об'ємом  $3$  л під тиском  $2 \cdot 10^5$  Па з киснем об'ємом  $2$  л під тиском  $1 \cdot 10^5$  Па. Загальний об'єм суміші дорівнює  $4$  л. Обчисліть парціальні тиски газів та загальний тиск суміші.

**Відповідь:  $p(\text{H}_2) = 1,5 \cdot 10^5$  Па;  $p(\text{O}_2) = 0,5 \cdot 10^5$  Па;  $p_{\text{заг.}} = 2 \cdot 10^5$  Па.**

1.8. При постійному тиску відкрита двохлітрова колба охолоджується з  $200$  до  $0^{\circ}\text{C}$ . На скільки збільшиться маса колби,

якщо густина повітря за нормальних умов 1,293 г/л. Зміною об'єму колби знехтувати.

**Відповідь: зросте на 1,093 г.**

**1.9.** Суміш кисню масою 6,4 г, азоту масою 14 г, деякої кількості карбон(IV) оксиду при температурі 17°C і тиску 202,6 кПа займає об'єм 10 л. Обчисліть масу карбон(IV) оксиду і парціальний тиск кожного з газів.

**Відповідь: 6,17 г;  $p(\text{O}_2) = 48,2$  кПа;  $p(\text{N}_2) = 120,6$  кПа;  $p(\text{CO}_2) = 33,8$  кПа.**

**1.10.** Суміш 2 моль азоту, 3 моль кисню і деякої кількості амоніаку при 20°C і тиску  $4 \cdot 10^5$  Па займає об'єм 40 дм<sup>3</sup>. Визначте кількість речовини амоніаку в суміші та парціальний тиск кожного газу.

**Відповідь: 1,57 моль;  $1,2 \cdot 10^5$  Па  $\text{N}_2$ ;  $1,8 \cdot 10^5$  Па  $\text{O}_2$ ;  $9,6 \cdot 10^4$  Па  $\text{NH}_3$ .**

**1.11.** Дано вуглеводень  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x : y = 1 : 1$ ) масою 1,238 г у газоподібному стані при температурі 90°C і тиску 96 кПа. Його об'єм дорівнює 500 мл. Обчисліть відносну молекулярну масу вуглеводню і визначте його молекулярну формулу.

**Відповідь: 77,8;  $\text{C}_6\text{H}_6$ .**

**1.12.** У закритій посудині знаходиться еквімолярна суміш бутану з киснем об'ємом 12 л при температурі 110°C і тиску 2,8 атм. Обчисліть тиск у посудині, якщо бутан спалити і температуру привести до початкової.

**Відповідь: 3,36 атм.**

**1.13.** При якій температурі середня квадратична швидкість молекул карбон(IV) оксиду дорівнює 500 м/с?

**Відповідь: 168°C.**

**1.14.** Обчисліть тиск водню, якщо середня кінетична енергія його молекул, які містяться в об'ємі 1 л при 0°C, дорівнює 1,509 Дж.

**Відповідь: 1006 Па.**

**1.15.** Який тиск матиме при  $0^{\circ}\text{C}$  кисень об'ємом 10 л і кількістю речовини 0,25 моль? Середня квадратична швидкість молекул кисню при цій температурі дорівнює 461 м/с.

**Відповідь: 57 кПа.**

**1.16.** При якій температурі середня квадратична швидкість молекул хлору буде 500 м/с?

**Відповідь:  $438,7^{\circ}\text{C}$ .**

**1.17.** 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.

**Відповідь:  $5,577 \cdot 10^4$  Па.**

**1.18.** Вкажіть, для якого з газів,  $\text{CO}_2$  чи  $\text{SO}_2$ , повинні спостерігатись більші відхилення відношення  $pV/RT$  від його значення для ідеального газу. Відповідь підтвердіть розрахунками.

**Відповідь:  $\text{SO}_2$ .**

### **Запитання для самоконтролю до розділу 1**

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. Виведіть основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів і 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. Які властивості твердих тіл є наслідком кристалічної будови?
19. Якого типу зв'язки існують у кристалічних речовинах, і як від них залежать властивості?

## РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІКА.

### І ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

**Приклад 2.1.** При нагріванні при постійному тиску (1 атм) газ отримав 2093,4 Дж теплоти. Обчисліть зміну внутрішньої енергії газу, якщо він при цьому розширився від 0,01 до 0,02 м<sup>3</sup>.

Розв'язування:

1. За I законом термодинаміки:  $Q = \Delta U + A$ . При  $p = \text{const}$ ,  
 $A = p\Delta V$ ;  $\Delta V = 0,02 \text{ м}^3 - 0,01 \text{ м}^3 = 0,01 \text{ м}^3$ ;
2.  $\Delta U = Q - p\Delta V = 2093,4 \text{ Дж} - 101325 \text{ Па} \cdot 0,01 \text{ м}^3 = 1080,15 \text{ Дж}$ .

**Відповідь: 1080,15 Дж.**

**Приклад 2.2.** Обчисліть зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 100 г води при 20°C, якщо пара води підлягає законам ідеальних газів і об'єм рідини незначний порівняно з об'ємом пари. Питома теплота пароутворення води 2451 Дж/г.

Розв'язування:

1. Енергія, витрачена на нагрівання води при її випаровуванні, витрачається на здійснення роботи паром проти зовнішнього тиску та на збільшення запасу внутрішньої енергії води.  $\Delta H = \Delta U + A$ ; звідси  $\Delta U = \Delta H - A$ .
2.  $\Delta H = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot Q(\text{пароутвор.})$ ;  
 $\Delta H = 100 \text{ г} \cdot 2451 \text{ Дж/г} = 245100 \text{ Дж} = 245,1 \text{ кДж}$ .
3. Знаходимо роботу розширення ідеального газу в ізобарно-ізотермічних умовах:  $A = p\Delta V$  або  $A = \nu RT$ , так як  $pV = \nu RT$ .
4.  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{100 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 5,56 \text{ моль}$ .
5.  $A = 5,56 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293\text{К} = 13544,2 \text{ Дж} \approx 13,5 \text{ кДж}$ .

$$6. \Delta U = 245,1 \text{ кДж} - 13,5 \text{ кДж} = 231,6 \text{ кДж.}$$

**Відповідь: 231,6 кДж.**

**Приклад 2.3.** Обчисліть кількість теплоти, необхідної для ізохорного нагрівання 0,25 кг кисню від 298 до 323К.

Розв'язування:

1. Кількість теплоти, витраченої на нагрівання газу в ізохорному процесі, можна визначити за рівнянням:  $Q = \nu C_V(T_2 - T_1)$ , де  $\nu$  – кількість речовини газу,  $C_V$  – мольна ізохорна теплоємність. Кисень – двоатомний газ, тому його теплоємність розраховуємо за формулою:

$$C_V = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 20,785 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$2. \nu(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{250 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 7,81 \text{ моль.}$$

$$3. Q = 7,81 \text{ моль} \cdot 20,785 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot (323\text{К} - 298\text{К}) = 4058 \text{ Дж.}$$

**Відповідь: 4058 Дж.**

**Приклад 2.4.** Обчисліть роботу ізотермічного розширення (27°C) вуглекислого газу кількістю речовини 1 моль від 2,24 л до 22,4 л.

Розв'язування:

Робота розширення ідеального газу в ізобарно-ізотермічних умовах розраховується за рівнянням:  $A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$  або для 1

$$\text{моль газу: } A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 300\text{К} \ln \frac{22,4 \text{ л}}{2,24 \text{ л}} = 5,74 \text{ кДж.}$$

**Відповідь: 5,74 кДж.**

**Приклад 2.5.** Наважку водню масою 0,5 г при 25°C адіабатично стискають від 6 до 2 л. Обчисліть кінцеву температуру газу та роботу, витрачену на його стиснення.

Розв'язування:

1. При адіабатичному процесі система може виконувати роботу тільки за рахунок зменшення внутрішньої енергії:

$$A = -\Delta U = -\nu C_V(T_2 - T_1) = \nu C_V(T_1 - T_2).$$

2.  $\nu(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{0,5 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль}.$

3. Зв'язок між об'ємом та температурою для адіабатичного процесу показує рівняння:  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ , де  $\gamma = C_p/C_V$ . Враховуючи, що для двоатомного газу:  $C_V = \frac{5}{2}R$ ,  $C_p = \frac{7}{2}R$ , то  $\gamma = 1,4$ .

4.  $T_2 = \frac{298\text{К} \cdot 6^{0,4}}{2^{0,4}} = \frac{298\text{К} \cdot 2,048}{1,3195} = 462,5\text{К}.$

5.  $A = 0,25 \text{ моль} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot (298\text{К} - 462,5\text{К}) = -855 \text{ Дж}.$

У даному випадку робота виконується над системою, тому внутрішня енергія збільшиться в ході процесу.

**Відповідь: 462,5К; - 855 Дж.**

**Приклад 2.6.** Азот кількістю речовини 5 моль при  $100^\circ\text{C}$  займав об'єм  $0,025 \text{ м}^3$ . При нагріванні газу до  $200^\circ\text{C}$  було витрачено 14600 Дж. Обчисліть мольну ізобарну теплоємність та кінцевий об'єм, якщо тиск газу при цьому не змінився.

Розв'язування:

1. Кількість теплоти, поглинутої газом в ізобарних умовах, можна визначити за рівнянням:  $\Delta H = \nu C_p(T_2 - T_1)$ , звідси

$$C_p = \frac{\Delta H}{\nu(T_2 - T_1)} = \frac{14600 \text{ Дж}}{5 \text{ моль} \cdot (473\text{К} - 373\text{К})} = 29,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

2. В ізобарних умовах зміна об'єму пропорційна зміні температури: при  $p = \text{const}$   $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ ,

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{0,025 \text{ м}^3 \cdot 473\text{К}}{373\text{К}} = 0,032 \text{ м}^3.$$

**Відповідь: 29,2 Дж/(моль · К); 0,032 м<sup>3</sup>.**

### **Задачі для самостійного розв'язання**

**2.1.** Обчисліть роботу розширення азоту масою 14 г при підвищенні температури на 35°C при сталому тиску.

**Відповідь: 145,5 Дж.**

**2.2.** Обчисліть зміну внутрішньої енергії в системі при випаровуванні 0,8 кг води при температурі 383 К, якщо питома теплота випаровування води 2227 кДж/кг.

**Відповідь: 1640,1 кДж.**

**2.3.** Обчисліть зміну внутрішньої енергії при ізобарному випаровуванні етилового спирту масою 10 г при температурі кипіння (78°C), якщо теплота випаровування спирту становить 922,77 Дж/г. Об'ємом рідини знехтувати.

**Відповідь: 8,6 кДж.**

**2.4.** Бензен масою 100 г випаровується при температурі кипіння (80,2°C) та тиску у  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Обчисліть виконану парами бензолу роботу, зміну внутрішньої енергії та зміну ентальпії, якщо теплота випаровування бензолу дорівнює 395,2 Дж/г.

**Відповідь: A=3,8 кДж; ΔU=35,72 кДж; ΔH=39,52 кДж.**

**2.5.** Питома теплота випаровування бутану C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> при нормальному тиску становить 224 кДж/моль. Обчисліть теплоту, роботу, зміну внутрішньої енергії і ентальпії при випаровуванні 9,8 г бутану, якщо його нормальна температура кипіння 272,6К (об'ємом рідини, порівняно з об'ємом пари можна знехтувати; пару вважати ідеальним газом).

**Відповідь: 38; 0,384; 37,62 кДж/моль.**

**2.6.** Як відомо, густина льоду менша, ніж густина рідкої води. Плавлення льоду відбувається при постійній температурі і



постійному тиску. Поясніть, які з наведених нижче співвідношень правильні:  $A > 0$ ;  $Q > 0$ ;  $\Delta H > \Delta U$ ;  $A < 0$ ;  $Q < 0$ ;  $\Delta H < \Delta U$ .

**Відповідь:  $A < 0$ ;  $Q < 0$ ;  $\Delta H > \Delta U$ .**

**2.7.** Яка кількість теплоти необхідна для ізохорного нагрівання вуглекислого газу масою 50 г в інтервалі температур від 300 до 400°C, якщо  $C_V = 40,2$  Дж/(моль · К).

**Відповідь: 4,6 кДж.**

**2.8.** Яка кількість теплоти необхідна для ізохорного нагрівання азоту масою 10 г від 10 до 20°C?

**Відповідь: 74,2 Дж.**

**2.9.** Розрахуйте зміну внутрішньої енергії і ентальпії при нагріванні 12 г гелію від 250К до 400К, прийнявши  $C_V = 3/2R$ .

**Відповідь: 5,612 кДж; 9,353 кДж.**

**2.10.** Розрахуйте зміну внутрішньої енергії і ентальпії при нагріванні 55,4 г Хе від 300 до 400К.

**Відповідь: 523,7 Дж; 873,6 Дж.**

**2.11.** Скільки треба витратити теплоти, щоб ізохорно нагріти кисень масою 25 г від 0 до 50°C?

**Відповідь: 812 Дж.**

**2.12.** Розрахуйте роботу ізотермічного (0°C) розширення хлору кількістю речовини 0,5 моль від 1 до 25 л.

**Відповідь: 3,65 кДж.**

**2.13.** Аргон масою 10 г нагріли на 10°C в одному випадку при постійному об'ємі, в другому – при постійному тиску. Яка різниця між витраченими кількостями теплоти?

**Відповідь: 20,1 Дж.**

**2.14.** При дії кислоти на метал виділився водень об'ємом 0,007 м<sup>3</sup> при тиску 1 атм. Обчисліть роботу, виконану газом проти атмосферного тиску.

**Відповідь: 709,1 Дж.**

**2.15.** Обчисліть роботу ізотермічного ( $20^{\circ}\text{C}$ ) стиснення повітря з початковим тиском  $0,1\text{ МПа}$  до тиску  $2,5\text{ МПа}$ .

**Відповідь: - 7,84 кДж.**

**2.16.** Обчисліть роботу, виконану при ізотермічному розширенні  $2,5\text{ м}^3$  ідеального газу, взятого при температурі  $373\text{ К}$  та тиску  $1\text{ атм}$ , якщо його об'єм збільшився до  $10\text{ м}^3$ ?

**Відповідь: 351 кДж.**

**2.17.** Газова суміш, яку можна вважати ідеальним газом, містить  $0,12\text{ кг}$  водню і  $1,4\text{ кг}$  азоту і знаходиться під тиском  $1,1013 \cdot 10^6\text{ Па}$ . Обчисліть роботу ізотермічного розширення суміші при  $298\text{ К}$  до тиску  $1,1013 \cdot 10^5\text{ Па}$ .

**Відповідь: 627 кДж.**

**2.18.** Обчисліть витрачену теплоту і виконану роботу ізобарного розширення ( $1\text{ атм}$ ) кисню об'ємом  $0,005\text{ м}^3$  при  $20^{\circ}\text{C}$  до  $0,00551\text{ м}^3$  при  $50^{\circ}\text{C}$ .

**Відповідь: 181,6 Дж; 51,7 Дж.**

**2.19.** Обчисліть роботу, виконану азотом при ізотермічному ( $20^{\circ}\text{C}$ ) розширенні його від  $0,015$  до  $0,1\text{ м}^3$ , якщо початковий тиск був  $3,039 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Який буде кінцевий тиск?

**Відповідь: 4621,4 Дж;  $4,56 \cdot 10^4\text{ Па}$ .**

**2.20.** Одноатомний газ об'ємом  $5\text{ л}$  (н.у.) нагрівають до  $600^{\circ}\text{C}$  при постійному об'ємі. Який кінцевий тиск і кількість витраченої теплоти?

**Відповідь: 3,2 атм; 1670 Дж.**

**2.21.** Обчисліть роботу ізотермічного ( $25^{\circ}\text{C}$ ) розширення  $1\text{ моль}$  ідеального газу при зміні тиску від  $5,065 \cdot 10^5$  до  $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Яка кількість теплоти при цьому поглинеться?

**Відповідь:  $A = Q = 3,987\text{ кДж}$ .**

**2.22.** Гелій масою 75 г нагрівали при температурі  $100^{\circ}\text{C}$  і тиску 1 атм. Визначте кількість витраченого тепла, якщо об'єм газу збільшився від 3 до 15 л.

**Відповідь: 582 кДж.**

**2.23.** Гелій масою 10 г, який взяли при  $25^{\circ}\text{C}$ , адіабатично розширився від 0,01 до 0,05 м<sup>3</sup>. Обчисліть роботу, виконану газом.

**Відповідь: 6,1 кДж.**

**2.24.** 1 моль гелію взятого при  $100^{\circ}\text{C}$  і тиску  $10,13 \cdot 10^5$  Па адіабатично розширився. При цьому температура понизилась до  $25^{\circ}\text{C}$ . Обчисліть роботу, виконану гелієм.

**Відповідь: 935,3 Дж.**

**2.25.** Обчисліть роботу адіабатичного стиснення 1 моль азоту, якщо при цьому температура підвищилась від 0 до  $50^{\circ}\text{C}$ .

**Відповідь: 1 кДж.**

**2.26.** При адіабатичному стисненні кисню об'ємом 0,002 м<sup>3</sup> тиск газу підвищився від 1 до 2 атм. Обчисліть кінцевий об'єм газу.

**Відповідь: 1,22 л.**

## II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

**Приклад 2.7.** Ідеальна машина Карно, яка працює в інтервалі температур  $623 \div 323$  К, виконує 33,52 кДж роботи за цикл. Скільки теплоти підводиться до машини та скільки віддається за цей цикл?

Розв'язування:

1. Коефіцієнт ( $\eta$ ) корисної дії машини можна виразити:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A}{Q_1}, \text{ де } Q_1 - \text{теплота, яка підводиться до машини.}$$

$$2. Q_1 = \frac{A \cdot T_1}{(T_1 - T_2)} = \frac{33,52 \text{ кДж} \cdot 623 \text{ К}}{(623 - 323) \text{ К}} \approx 69,61 \text{ кДж.}$$

3. Кількість роботи визначається різницею теплоти, яка підводиться до машини і віддається за цикл:  $A = Q_1 - Q_2$ .

$$4. Q_2 = Q_1 - A = 69,61 \text{ кДж} - 33,52 \text{ кДж} = 36,09 \text{ кДж.}$$

**Відповідь: 36,09 кДж.**

**Приклад 2.8.** При тимчасовому контакті тіла з температурою  $200^\circ\text{C}$  з тілом, нагрітим до  $100^\circ\text{C}$ , перейшло 418,7 Дж теплоти. Обчисліть загальну зміну ентропії.

Розв'язування:

$$1. \text{ За означенням: } \Delta S = \frac{Q}{T}.$$

$$2. \text{ Ентропія I тіла зменшується: } \Delta S_1 = \frac{-418,7 \text{ Дж}}{473 \text{ К}} = -0,885 \text{ Дж/К.}$$

$$3. \text{ Ентропія II тіла зростає: } \Delta S_2 = \frac{418,7 \text{ Дж}}{373 \text{ К}} = 1,123 \text{ Дж/К.}$$

$$4. \Delta S_{\text{заг.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -0,885 \text{ Дж/К} + 1,123 \text{ Дж/К} = 0,238 \text{ Дж/К.}$$

**Відповідь: 0,238 Дж/К.**

**Приклад 2.9.** Азот об'ємом  $0,001 \text{ м}^3$  змішали з киснем об'ємом  $0,002 \text{ м}^3$  при температурі  $27^\circ\text{C}$  та тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Обчисліть загальну зміну ентропії системи.

Розв'язування:

1. Міжмолекулярною взаємодією при дифузії газів можна знехтувати, оскільки за даних умов газу можна прийняти за ідеальні. Тому загальна зміна ентропії при змішуванні газів буде дорівнювати сумі змін ентропії кожного газу при його розширенні до об'єму суміші. Скористаємось рівнянням:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

2. Кількість речовини ( $\nu$ ) кисню та азоту розрахуємо за рівнянням Клапейрона-Менделєєва:  $\nu = \frac{pV}{RT}$ .

$$\text{а) } \nu(\text{N}_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,001 \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}} = 0,0406 \text{ моль};$$

$$\text{б) } \nu(\text{O}_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,002 \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}} = 0,0812 \text{ моль}.$$

3. Визначимо зміни ентропії для кожного газу:

$$\Delta S(\text{N}_2) = 0,0406 \cdot 8,314 \cdot \ln(0,003/0,001) = 0,371 \text{ (Дж/К)}.$$

$$\Delta S(\text{O}_2) = 0,0812 \cdot 8,314 \cdot \ln(0,003/0,002) = 0,274 \text{ (Дж/К)}.$$

4. Знаходимо загальну зміну ентропії системи:

$$\Delta S_{\text{заг.}} = \Delta S(\text{N}_2) + \Delta S(\text{O}_2) = 0,371 + 0,274 = 0,645 \text{ (Дж/К)}.$$

**Відповідь: 0,645 Дж/К.**

**Приклад 2.10.** Обчисліть зміну ентропії при розширенні 70 г азоту від 0,2 (тиск 506625 Па) до 0,56 м<sup>3</sup> (тиск 101325 Па). Ізобарна мольна теплоємність азоту 29,43 Дж/(моль · К).

Розв'язування:

1. При одночасній зміні об'єму та тиску газу для розрахунку зміни ентропії застосовується рівняння:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu \left( C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

2. Для ідеальних газів:

$$C_V = C_p - R = 29,43 - 8,314 = 21,116 \text{ (Дж/(моль}\cdot\text{К))}.$$

$$3. \nu(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{70 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} = 2,5 \text{ моль}.$$

$$4. \Delta S = 2,5(21,116 \ln \frac{101325}{506625} + 29,43 \ln \frac{0,56}{0,2}) = -9,25 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

**Відповідь: -9,25 Дж/(моль · К).**

**Приклад 2.11.** Обчисліть зміну ентропії при плавленні 580,7 г германію, якщо температура плавлення металу становить 1209К, а теплота плавлення 32 кДж/моль.

Розв'язування:

3.1. Зміну ентропії обчислюємо за формулою:

$$\Delta S = \nu \cdot \frac{Q}{T}, \text{ де } \nu - \text{кількість речовини металу.}$$

$$3.2. \nu(\text{Ge}) = \frac{m(\text{Ge})}{M(\text{Ge})} = \frac{580,7 \text{ г}}{72,59 \text{ г/моль}} \approx 8 \text{ моль}.$$

$$3.3. \Delta S \text{ а } 8 \text{ моль} \cdot \frac{32000 \text{ Дж}}{1209 \text{ К}} \text{ а т11и7 Дж/К}.$$

**Відповідь: 211,7 Дж/К.**

**Приклад 2.12.** Обчисліть зміну ентропії при нагріванні 1 моль натрій хлориду від 25 до 820<sup>0</sup>С, якщо температура плавлення солі становить 800<sup>0</sup>С, теплоємності  $C_1 = 50,71 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  – до 800<sup>0</sup>С та  $C_2 = 66,53 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  – при плавленні та вище, а теплота плавлення  $L(\text{NaCl}) = 30208,48 \text{ Дж/моль}$ .

Розв'язування:

1. Загальна зміна ентропії буде складатись із трьох складових: зміни ентропії при нагріванні солі до температури плавлення (від 298 до 1073К), зміни ентропії при плавленні (при 1073К) і зміни ентропії при нагріванні від 1073 до 1093К.

2. Отже, для 1 моль NaCl:

$$\Delta S_1 = C_{p1} \ln \frac{T_2}{T_1} = 50,71 \ln \frac{1073}{298} \approx 64,97 \text{ (Дж/К)}.$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{30208,48}{1073} \approx 28 \text{ (Дж/К)}.$$

$$\Delta S_3 = C_{p2} \ln \frac{T_3}{T_2} = 66,53 \ln \frac{1093}{1073} = 1,23 \text{ (Дж/К)}.$$

$$3. \Delta S_{\text{заг.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 64,97 + 28 + 1,23 = 94,35 \text{ (Дж/К)}.$$

**Відповідь: 94,35 Дж/К.**

### Задачі для самостійного розв'язання

**2.27.** До котла з водою, що знаходиться при  $100^\circ\text{C}$ , підвели  $8374$  Дж теплоти. Обчисліть ККД і максимальну роботу, яку можна одержати від котла, якщо температура холодильника  $30^\circ\text{C}$ .

**Відповідь: 18,8%; 1571 Дж.**

**2.28.** Обчисліть максимально можливий ККД паротурбінної установки, якщо найбільша температура нагрівання пари становить  $550^\circ\text{C}$ , а найменша температура пари при виході  $25^\circ\text{C}$ .

**Відповідь: 63,8%.**

**2.29.** Обчисліть загальну зміну ентропії при переході  $100$  кал теплоти від тіла з температурою  $150^\circ\text{C}$  до тіла з температурою  $50^\circ\text{C}$ .

**Відповідь: 0,07 кал/К.**

**2.30.** Дві посудини однакового об'єму ( $30$  л) містять: одна –  $28$  г азоту, інша –  $32$  г кисню. Знайти зміну ентропії при змішуванні газів, якщо температура і тиск в обох посудинах однакові, гази вважати ідеальними.

**Відповідь: 11,52 Дж/К.**

**2.31.** У двох однакових за об'ємом посудинах знаходиться: в одній азот масою  $2,8$  г, а в другій аргон масою  $4$  г. Обчисліть зміну ентропії при дифузії газів, якщо температура і тиск постійні.

**Відповідь: 1,15 Дж.**

**2.32.** Обчисліть зміну ентропії при плавленні 104,5 г вісмуту, якщо температура плавлення металу 544,3К, а теплота плавлення 11,1 кДж/моль.

**Відповідь: 10,2 Дж.**

**2.33.** Обчисліть зміну ентропії реакції:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  при постійному тиску та температурі 298 К, користуючись такими даними:  $S_{\text{CO}_2} = 213,65$ ;  $S_{\text{H}_2\text{O}} = 69,91$ ;  $S_{\text{O}_2} = 205,03$ ;  $S_{\text{CH}_4} = 186,2$  Дж/(моль · К).

**Відповідь: - 244,19 кДж/моль.**

**2.34.** Воду масою 1 кг з початковою температурою 0°C перевели у стан перегрітої пари з температурою 200°C при тиску 101,3 кПа. Обчисліть зміну ентропії цього переходу, якщо питома теплота випаровування води дорівнює 2257 Дж/г, питома теплоємність води становить 4,187 Дж/(г · К); питома теплоємність водяної пари при тиску 101,3 кПа – 1,968 Дж/(г · К).

**Відповідь: 7,82 кДж/К.**

**2.35.** Тиск насиченої водяної пари у рівновазі з переохолодженою водою (до -15°C) складає 1,429 мм рт. ст., а тиск насиченої водяної пари у рівновазі з льодом при тій же температурі дорівнює 1,238 мм рт. ст. Теплоємності води і льоду дорівнюють 4,187 і 1,88 Дж/(г · К). Теплота плавлення льоду при 0°C дорівнює 335 Дж/г. Обчисліть зміну ентропії при кристалізації переохолодженої води при -15°C.

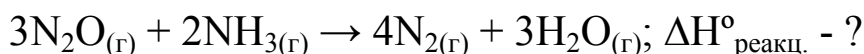
**Відповідь: -17,11 Дж/(моль · К).**



## ТЕРМОХІМІЯ

**Приклад 2.13.** 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):  $\Delta H^\circ(\text{N}_2\text{O}_{(г)}) = 81,55$ ;  $\Delta H^\circ(\text{NH}_{3(г)}) = -46,19$ ;  $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241,82$ .

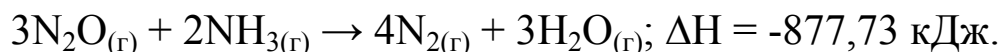
Розв'язування:



1. За законом Гесса, тепловий ефект реакції за тепловими ефектами утворення речовин можна розрахувати наступним чином:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакц.}}^\circ &= \sum \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{прод.}) - \sum \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{реакт.}) = \\ &= 4 \cdot 0 + 3(-241,82) - 3 \cdot 81,55 - 2(-46,19) = -877,73 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

2. Термохімічне рівняння реакції матиме вигляд:



**Відповідь: -877,73 кДж.**

**Приклад 2.14.** Реакція горіння ацетилену за стандартних умов відображається рівнянням:  $\text{C}_2\text{H}_{2(г)} + 2,5\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$ ;  $\Delta H^\circ = -1300$  Дж. Обчисліть ентальпію утворення ацетилену при постійному тиску, якщо  $\Delta H^\circ_{\text{утворення}}$  вуглекислого газу становить  $-393,77$  кДж/моль,  $\Delta H^\circ_{\text{утворення}}$  води рівна  $-285,96$  кДж/моль.

Розв'язування:

Згідно наслідку із закону Гесса:

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^\circ = 2\Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2);$$

$$1300 = 2(-393,77) + (-285,96) - \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2);$$

$$\text{звідси } \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = 226,5 \text{ (кДж/моль)}.$$

**Відповідь: 226,5 кДж/моль.**

**Приклад 2.15.** Обчисліть тепловий ефект реакції згоряння етану в озоні,  $\text{C}_2\text{H}_{6(г)} + 7/3\text{O}_{3(г)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(р)}$ , використовуючи дані:

стандартна ентальпія згоряння етану у кисні  $-1561$  кДж/моль, стандартна ентальпія утворення озону становить  $142,3$  кДж/моль.

Розв'язування:

1. Запишемо термохімічне рівняння реакцій, позначимо відповідні теплові ефекти як  $\Delta H^\circ_1$ ,  $\Delta H^\circ_2$  і  $\Delta H^\circ_3$ :



2. Для того, щоб знайти невідомий  $\Delta H^\circ_1$ , необхідно рівняння (3) помножити на  $7/3$  і відняти його від рівняння (2), тоді:

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 - 7/3\Delta H^\circ_3;$$

$$\Delta H^\circ_1 = -1561 - 7/3 \cdot 142,3 = -1892,3 \text{ (кДж/моль)}.$$

**Відповідь: -1892,3 кДж/моль.**

**Приклад 2.16.** При розчиненні купрум(II) сульфату масою  $8$  г у воді масою  $192$  г температура підвищується на  $3,95^\circ\text{C}$ . Обчисліть ентальпію гідратації солі, якщо відомо, що ентальпія розчинення мідного купоросу ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) дорівнює  $11723$  Дж/моль, питома теплоємність розчину дорівнює  $4,187$  Дж/(г · К).

Розв'язування:

1.  $\Delta H_{\text{гідр.}} = \Delta H_{\text{розч.безв.}} - \Delta H_{\text{розч.крист.}}$ . Знаходимо мольну ентальпію розчинення безводного купрум(II) сульфату:

$$\text{а) } Q = C_{\text{пит.}} \cdot m (\text{розч.}) \cdot \Delta T = 4,187 \cdot 200 \cdot 3,95 = 3308 \text{ (Дж)};$$

$$\text{б) } \nu (\text{CuSO}_4) = \frac{8 \text{ г}}{160 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль};$$

$$\text{в) } \Delta H_{\text{розч.безв.}} = -\frac{Q}{\nu} = \frac{3308}{0,05} = -66160 \text{ (Дж/моль)}$$

2. Знаходимо ентальпію гідратації:

$$\Delta H_{\text{гідр.}} = -66160 - 11723 = -77883 \text{ (Дж/моль)}$$

**Відповідь: -77883 Дж/моль.**

**Приклад 2.17.** Зміна ентальпії для реакції  $\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$  дорівнює  $\Delta H = -285,85$  кДж/моль при  $298\text{K}$  і  $1$  атм. Чому дорівнює  $\Delta H$  при  $423\text{K}$ ?

Розв'язування:

1. За законом Кіргофа:  $\Delta H^{\circ}_{423} - \Delta H^{\circ}_{298} = \Delta \bar{C}^{\circ}_p (T_2 - T_1)$ .
  2. За довідником:  $C^{\circ}_p (H_2)_g = 28,84$ ;  $C^{\circ}_p (O_2)_g = 29,36$ ;  
 $C^{\circ}_p (H_2O)_p = 75,30$  Дж/(моль · К).
  3. Зміна теплоємності в ході реакції:  
 $\Delta \bar{C}^{\circ}_p = C^{\circ}_p (H_2O)_p - C^{\circ}_p (H_2)_g - \frac{1}{2} C^{\circ}_p (O_2)_g =$   
 $= 75,30 - 28,84 - \frac{1}{2} \cdot 29,36 = 31,78$  (Дж/(моль · К)).
  4.  $\Delta H^{\circ}_{423} - \Delta H^{\circ}_{298} = \Delta \bar{C}^{\circ}_p (T_2 - T_1) = 31,78 (423 - 298) \approx$   
 $\approx 3,97$  кДж/моль.
  5.  $\Delta H^{\circ}_{423} = \Delta H^{\circ}_{298} + 3,97 = -285,85 + 3,97 = -281,88$  (кДж/моль).
- Відповідь: -281,88 кДж/моль.**

**Приклад 2.18.** Розрахуйте енергію хімічного зв'язку у молекулі HCl, користуючись довідниковими даними.

Розв'язування:

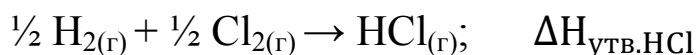
Значеннями енергії зв'язку часто користуються для розрахунку теплових ефектів реакцій, якщо невідомі ентальпії утворення речовин, що беруть участь у реакції.

З іншого боку, величинами теплот утворення, сублімації, дисоціації та інших енергетичних ефектів користуються для визначення міцності міжатомних, міжйонних і міжмолекулярних взаємодій.

Виразуємо енергію хімічного зв'язку H–Cl ( $E_{HCl} = -\Delta H_{HCl}$ ) в молекулі гідроген хлориду за відомими величинами ентальпії утворення HCl ( $\Delta H_{утв.HCl} = -92,3$  кДж/моль) і енергії дисоціації молекул  $H_2$  ( $\Delta H_{дис} = 435,95$  кДж/моль) і  $Cl_2$  ( $\Delta H_{дис} = 242,6$  кДж/моль) на атоми.

Утворення молекул HCl із простих речовин можна представити двома стадіями: дисоціація молекул  $Cl_2$  і  $H_2$  на атоми і утворення молекул HCl із атомів:





У відповідності із законом Гесса, ентальпія утворення дорівнює алгебраїчному підсумку теплових ефектів проміжних стадій утворення HCl із простих речовин:

$$\Delta H_{\text{утв. HCl}} = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис. Cl}_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис. H}_2} + \Delta H_{\text{H-Cl зв'язку}}$$

$$\Delta H_{\text{H-Cl зв'язку}} = \Delta H_{\text{утв. HCl}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис. Cl}_2} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис. H}_2}$$

$$\Delta H_{\text{H-Cl зв'язку}} = (-92,30) - (217,98 + 121,30) = -431,58 \text{ кДж/моль.}$$

$$E_{\text{HCl}} = -\Delta H_{\text{HCl}} = 431,58 \text{ кДж/моль.}$$

**Відповідь: 431,58 кДж/моль.**

### Задачі для самостійного розв'язання

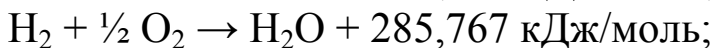
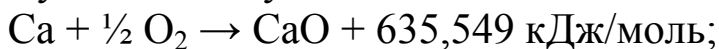
**2.36.** Обчисліть тепловий ефект реакції при сталому тиску та 25<sup>0</sup>С:  
 $2\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{р})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ , користуючись довідниковими даними.

**Відповідь: 74,6 кДж/моль.**

**2.37.** Обчисліть тепловий ефект при постійному тиску реакції:  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{р})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{р})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$ , користуючись довідниковими даними.

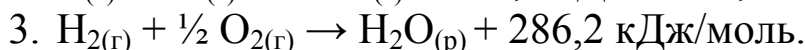
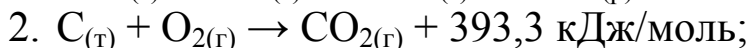
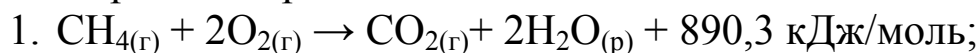
**Відповідь: -495,6 кДж/моль.**

**2.38.** Обчисліть теплоту утворення Ca(OH)<sub>2</sub> з простих речовин, користуючись наступними даними:



**Відповідь: -986,586 кДж/моль.**

**2.39.** Обчисліть теплоту утворення метану, якщо відомі термохімічні рівняння реакцій:

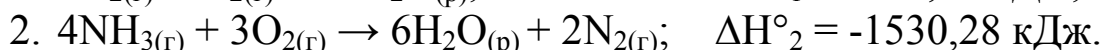


**Відповідь: -75,4 кДж/моль.**

**2.40.** Теплота утворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з простих речовин дорівнює  $-1669,42$  кДж/моль. За реакцією  $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$  на кожні  $80$  г відновленого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  виділяється  $423,63$  кДж. Обчисліть теплоту утворення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Відповідь:  $-822,16$  кДж/моль.**

**2.41.** Обчисліть тепловий ефект реакції утворення амоніаку з простих речовин при сталому тиску і  $298\text{K}$  за тепловими ефектами реакцій:



**Відповідь:  $-46,19$  кДж.**

**2.42.** Теплота розчинення  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при  $18^\circ\text{C}$  дорівнює  $11,298$  кДж/моль, а теплота гідратації цієї солі при перетворенні у  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  дорівнює  $-58,157$  кДж/моль. Обчисліть теплоту розчинення кристалогідрату.

**Відповідь:  $46,859$  кДж/моль.**

**2.43.** Теплоти нейтралізації  $\text{KOH}$  та  $\text{NH}_4\text{OH}$  хлоридною кислотою відповідно дорівнюють  $-57,53$  та  $-51,337$  кДж/моль. Обчисліть теплоту дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$ , якщо його вважати у водному розчині практично недисоційованим.

**Відповідь:  $-6,193$  кДж/моль.**

**2.44.** Стандартна теплота перетворення ромбічної сірки в моноклінну  $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{монокл}}$  дорівнює  $0,297$  кДж/моль. Розрахуйте тепловий ефект цього процесу при  $450\text{K}$ , використовуючи такі рівняння, що відображають залежність теплоємності від температури:

$$C_{p1 \text{ ромб } S} = 469 + 0,817T \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{град});$$

$$C_{p1 \text{ монокл } S} = 465 + 0,910T \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{град}).$$

**Відповідь:  $Q = 481$  Дж.**

## ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

**Приклад 2.19.** Константа рівноваги  $K_c$  реакції взаємодії азоту з киснем при певній температурі  $5 \cdot 10^{-3}$ . Визначте склад рівноважної реакційної суміші в об'ємних відсотках, отриманої із  $0,25 \text{ м}^3$  азоту та  $0,55 \text{ м}^3$  кисню.

Розв'язування:

у0

1. Запишемо рівняння реакції:  $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ . Допустимо, що в рівноважній суміші знаходиться:

$$2x \text{ л NO}, (250 - x) \text{ л } N_2, (550 - x) \text{ л } O_2.$$

2. Рівняння константи рівноваги для даної реакції буде мати

вигляд:  $K_c = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}$ .

3. Підставляючи значення концентрацій у рівняння константи, отримаємо (об'єми газів пропорційні їх мольним кількостям):

$$5 \cdot 10^{-3} = \frac{4x^2}{(250-x)(550-x)}$$
$$3,995x^2 + 1,5x - 687,5 = 0$$

звідси  $x = 12,93 \text{ л}$ .

4. Визначаємо склад рівноважної суміші:

$$V_{NO} = 2 \cdot 12,93 = 25,86 \text{ (л)};$$

$$V_{N_2} = 250 - 12,93 = 237,07 \text{ (л)};$$

$$V_{O_2} = 550 - 12,93 = 537,07 \text{ (л)}.$$

5. Визначаємо склад в об'ємних відсотках:

$$\varphi(NO) = \frac{25,86}{800} \cdot 100\% = 3,2\%;$$

$$\varphi(N_2) = \frac{237,07}{800} \cdot 100\% = 29,6\%;$$

$$\varphi(O_2) = \frac{537,07}{800} \cdot 100\% = 67,1\%.$$

**Відповідь: 3,2% NO; 29,6% N<sub>2</sub>; 67,1% O<sub>2</sub>.**

**Приклад 2.20.** Визначте напрямок проходження процесу окиснення глюкози  $C_6H_{12}O_{6(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 6CO_{2(г)} + 6H_2O_{(р)}$ , користуючись довідниковими даними.

Розв'язування:

Напрямок термодинамічного процесу можна визначити за допомогою рівняння:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Якщо  $\Delta H$  від'ємне, а

$\Delta S$  додатне, то при будь-якій температурі процес може доволіно протікати зліва направо.

1. Зміна ентальпії реакції:

$$\Delta H_p^\circ = 6\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} + 6\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} - 6\Delta H^\circ_{\text{O}_2} = 6(-393,5) + 6(-285,8) - (-1274,5) - 6 \cdot 0 = -2801,7 \text{ (кДж/моль)}.$$

2. Зміна ентропії реакції:

$$\Delta S_p^\circ = 6\Delta S^\circ_{\text{CO}_2} + 6\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} - 6\Delta S^\circ_{\text{O}_2} = 6(213,6) + 6(69,9) - 212,1 - 6(205,0) = 259,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\text{Отже, } \Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T\Delta S_p^\circ = -2879 \text{ кДж/моль}.$$

Велике від'ємне значення  $\Delta G^\circ$  показує, що окиснення глюкози – процес самодовільний.

**Відповідь: зліва направо.**

**Приклад 2.21.** Визначте можливість перебігу при кімнатній температурі реакції:  $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(р)}$ , якщо  $\Delta G^\circ_{\text{CO}} = -137,269$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} = -161,88$  кДж/моль.

Розв'язування:

1. Обчислимо зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції:  $\Delta G_p^\circ = -161,88 - (-137,269) = -24,61$  (кДж/моль).

2. Обчислимо значення константи рівноваги:

$$\Delta G_p^\circ = RT \ln K, \text{ Звідси } K = 20893.$$

**Відповідь:  $K = 20893$ , реакція відбувається переважно у напрямку утворення метилового спирту.**

**Приклад 2.22.** Для реакції  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  константа рівноваги дорівнює 8,9. Визначте напрямок реакції при загальному тиску 1 атм та за наступними парціальними тисками речовин:

а)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,9$  атм,  $p_{\text{NO}_2} = 0,1$  атм;

б)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,71$  атм,  $p_{\text{NO}_2} = 0,29$  атм;

в)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,1$  атм,  $p_{\text{NO}_2} = 0,9$  атм.

Розв'язування:



Застосовуємо рівняння ізотерми хімічної реакції:

$$\Delta G = RT(\ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}} - \ln K_p)$$

$$\text{а) } \Delta G = 8,314 \cdot 298 (\ln \frac{0,9}{0,1^2} - \ln 8,9) = 5732,5 \text{ (Дж/моль);}$$

$$\text{б) } \Delta G = 8,314 \cdot 298 (\ln \frac{0,71}{0,29^2} - \ln 8,9) = -130,8 \text{ (Дж/моль);}$$

$$\text{в) } \Delta G = 8,314 \cdot 298 (\ln \frac{0,1}{0,9^2} - \ln 8,9) = -10598,8 \text{ (Дж/моль);}$$

**Відповідь: а) вліво; б) близька до рівноважної; в) вправо.**

**Приклад 2.23.** Обчисліть зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції:  $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  при 298 К, якщо  $\Delta G_{\text{HBr}} = -53,2$  кДж/моль;  $\Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -866,5$  кДж/моль;  $\Delta G_{\text{Br}_2} = 0$ ;  $\Delta G_{\text{SO}_2} = -300,4$  кДж/моль;  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -237,2$  кДж/моль.

Розв'язування:

Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції дорівнює різниці сум змін ізобарних потенціалів продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{Br}_2} + \Delta G_{\text{SO}_2} + 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \cdot \Delta G_{\text{HBr}} - \Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_4};$$

$$\Delta G_p = 0 - 300,4 - 2 \cdot 237,2 - 2(-53,2) - (-866,5) = 198,2 \text{ кДж.}$$

**Відповідь: 198,2 кДж.**

**Приклад 2.24.** Обчисліть зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(p)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(p)} + \text{H}_2\text{O}_{(p)}$ , та зробіть висновок про можливість довільного її перебігу при  $T = 298\text{K}$  за довідниковими даними:

Речовина	$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(p)}$	-484,1	159,8
$\text{H}_2\text{O}_{(p)}$	-285,8	69,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(p)}$	-276,9	160,7
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,04

Розв'язування:

1. При визначенні можливості довільного перебігу хімічного процесу необхідно врахувати ентальпійний та ентропійний фактори:  $\Delta G^{\circ}_p = \Delta H^{\circ}_p - T\Delta S_p$ .
2.  $\Delta H^{\circ}_p = \Delta H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_{(p)}} + \Delta H^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(p)}} - \Delta H^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(p)}} - \Delta H^{\circ}_{\text{O}_2_{(r)}}$ ;  
 $\Delta H^{\circ}_p = -285,8 - 484,1 + 276,9 + 0 = -493$  кДж/моль.
3.  $\Delta S_p = S_{\text{H}_2\text{O}_{(p)}} + S_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(p)}} - S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(p)}} - S_{\text{O}_2_{(r)}}$ ;  
 $\Delta S_p = 69,9 + 159,8 - 160 - 205,04 = -136$  (Дж/(моль · К)).
4.  $\Delta G^{\circ}_p = -493000 - (-136 \cdot 298) = -452,5$  (кДж/моль).

Висновок: довільний перебіг реакції за вказаних умов можливий.

**Відповідь: -452,5 кДж/моль.**

**Приклад 2.25.** Залежність ЕРС гальванічного елемента, у якому відбувається реакція  $2\text{Ag}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightarrow 2\text{AgCl}_{(p)}$ , від температури відображається таким рівнянням:  $E = 1,095 - 2,6 \cdot 10^{-4}T$ . Електролітом в елементі є розплавлені солі. Обчислити зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу при рівноважному утворенні 1 моль аргентум хлориду при температурі 800К.

Розв'язування:

Зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  може бути знайдена як взята зі знаком мінус величина корисної роботи процесу при постійному тиску та температурі.

Робота, яка виконана гальванічним елементом, дорівнює добутку числа електронів, які рухаються по колу, при утворенні одного йону продукту реакції  $n$ , числа Фарадея  $F$  та електрорушійної сили  $E$ :

$\Delta G = -A = nFE$  (для даного процесу  $n = 1$ ). Тому

$$\Delta G = -1 \cdot 96500 (1,095 - 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot 800) = -85,5 \text{ (кДж/моль)}.$$

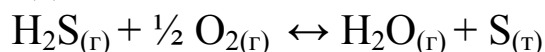
**Відповідь: -85,5 кДж/моль.**

## Задачі для самостійного розв'язання

**2.45.** Визначте напрям процесу, вплив зміни ентропії на  $\Delta G$  для реакції повного згоряння метану, користуючись довідниковими даними.

**Відповідь:**  $\Delta G = -818$  кДж/моль – зліва направо.

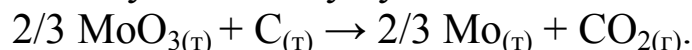
**2.46.** Чи стійка за стандартних умов суміш сірководню та кисню ( $p_{\text{H}_2\text{S}} = p_{\text{O}_2} = 1$  атм)? У розрахунку припустіть, що взаємодія, якщо вона можлива, проходить за схемою:



Речовина	$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$\text{O}_{2(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{S}_{(г)}$
$\Delta H^\circ_{298}$ , кал/моль	4800	0	-57800	0
$S^\circ_{298}$ , кал/(моль · град)	49,1	49,01	45,13	7,62

**Відповідь:** -55,25 ккал/моль.

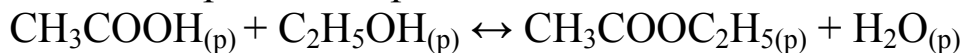
**2.47.** Визначте, при якій температурі може розпочатися реакція відновлення триоксиду молібдену вуглецем:



Речовина	$\text{MoO}_{3(г)}$	$\text{C}_{(г)}$	$\text{Mo}_{(г)}$	$\text{CO}_{2(г)}$
$\Delta H^\circ_{298}$ , кал/моль	-178200	0	0	-94100
$S^\circ_{298}$ , кал/(моль · град)	18,6	1,36	6,83	51,1

**Відповідь:**  $T > 589\text{K}$ .

**2.48.** Константа  $K_c$  рівноваги реакції:



при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює 4. У якому напрямку буде проходити реакція, якщо змішати 50 г оцтової кислоти, 27 г спирту, 37 г ефіру та 54 г води?

**Відповідь:**  $\Delta G = -1,1$  кДж. Реакція йде в бік утворення води та ефіру.

**2.49.** Обчисліть константу рівноваги отримання хлороводню за реакцією  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$  при 298К, якщо відомо, що її стандартна ентальпія дорівнює  $-92,34 \cdot 10^3$  Дж/моль, а зміна ентропії при умові, що парціальні тиски реагуючих речовин підтримуються рівними  $1,013 \cdot 10^5$  Па, складає 20,05 Дж/(моль · К).

**Відповідь:  $5,8 \cdot 10^{-18}$ .**

**2.50.** При певній температурі та тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па ступінь дисоціації йодоводню на водень та йод дорівнює 22%. Обчисліть значення константи рівноваги.

**Відповідь: 0,02.**

**2.51.** Оцініть можливість протікання процесу при 25°C, внесок ентальпійного і ентропійного факторів для реакції розкладу бертолетової солі за такими даними:

Речовина	$\text{KClO}_{3(\text{r})}$	$\text{KCl}_{(\text{r})}$	$\text{O}_{2(\text{r})}$
$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-391,2	-435,9	0
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)	142,9	82,5	205,0
$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/(моль)	-289,9	-408,0	0

**Відповідь:  $\Delta H^\circ_{298} = -44,7$  кДж/моль;  $\Delta S^\circ_{298} = 247,1$  Дж/(моль · К);  $\Delta G^\circ_{298} = -118,1$  кДж/моль.**

**2.52.** Оцініть можливість протікання процесу при 25°C, внесок ентальпійного і ентропійного факторів для реакції  $\text{Si}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{SiH}_{4(\text{r})}$  за такими даними:

Речовина	$\text{Si}_{(\text{r})}$	$\text{H}_{2(\text{r})}$	$\text{SiH}_{4(\text{r})}$
$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	0	0	32,2
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)	18,7	130,6	204,7
$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/(моль)	0	0	54,7

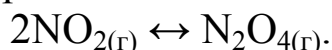
**Відповідь:  $\Delta H^\circ_{298} = 32,2$  кДж/моль;  $\Delta S^\circ_{298} = -75,2$  Дж/(моль · К);  $\Delta G^\circ_{298} = 54,7$  кДж/моль.**

**2.53.** Оцініть можливість протікання процесу  $\text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(т)}$  при 1000 і 1400К за такими даними:

Речовина	$\text{CaO}_{(т)}$	$\text{CO}_{2(г)}$	$\text{CaCO}_{3(т)}$
$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-635,5	-393,5	-1206,0
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)	39,7	213,6	92,9
$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/(моль)	-604	-394,4	-1128,8

**Відповідь:**  $\Delta H^\circ_{298} = -177$  кДж/моль;  $\Delta S^\circ_{298} = -160,4$  Дж/(моль · К);  $\Delta G^\circ_{298} = -130,4$  кДж/моль;  $\Delta G^\circ_{1000} = -16,6$  кДж/моль;  $\Delta G^\circ_{1400} = 47,56$  кДж/моль.

**2.54.** Яким буде колір газової суміші при 0 і 100°C, якщо  $\text{NO}_2$  – червоно-бурий,  $\text{N}_2\text{O}_4$  – безбарвний? Реакція відбувається за схемою:



Речовина	$\text{NO}_{2(г)}$	$\text{N}_2\text{O}_{4(г)}$
$\Delta H^\circ_{298}$ , Дж/моль	33853	9661
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль · К)	240,2	304,3

**Відповідь:** при 0°C – безбарвний, при 100°C – червоно-бурий.

**2.55.** Обчисліть зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції при 298 К:  $5\text{HNO}_3 + 3\text{P} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$ , якщо  $\Delta G^\circ_{\text{HNO}_3} = -79,9$ ;  $\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -273,2$ ;  $\Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{PO}_4} = -113,8$ ;  $\Delta G^\circ_{\text{NO}} = 90,4$  кДж/моль.

**Відповідь:** 1056,5 кДж/моль.

**2.56.** Константа рівноваги взаємодії хлороводню з киснем:  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  при 660К дорівнює  $8,0 \cdot 10^{-4}$ . Обчисліть зміну енергії Гіббса для реакції при даній температурі і парціальному тиску кожного газу 101325 Па.

**Відповідь:** -24 кДж.

**2.57.** Константа рівноваги  $K_p$  реакції синтезу амоніаку, якій відповідає рівняння  $3/2\text{H}_{2(г)} + 1/2\text{N}_{2(г)} \leftrightarrow \text{NH}_{3(г)}$ , дорівнює при 300К  $6,0 \cdot 10^{-3}$ . Стандартна ентальпія утворення 1 моль амоніаку дорівнює -46,2 кДж. Розрахуйте константу рівноваги  $K_p$  при 350К.

**Відповідь:  $4,28 \cdot 10^{-4}$ .**

**2.58.** Константи рівноваги реакції одержання карбон(II) оксиду:  $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$  при 1100 і 1200К відповідно дорівнюють 0,25 і 0,36. Визначте тепловий ефект цієї реакції.

**Відповідь: 40 кДж.**

**2.59.** Вкажіть напрямок процесу, якщо константа рівноваги реакції розкладання циклогексану з утворенням бутадієну й етану дорівнює  $24,9 \cdot 10^5$  (при 800К), а вихідні суміш містить 6 моль циклогексану, 4 моль бутадієну і 2 моль етану ( $p = 10,13 \cdot 10^5$  Па).

**Відповідь:  $\Delta G = - 20,6$  кДж/моль; пряма реакція.**

### **Запитання для самоконтролю до розділу 2**

1. Наведіть кілька формулювань першого закону термодинаміки і покажіть, що вони не суперечать одне одному.
2. Що є доказом вірності першого закону термодинаміки?
3. Що таке внутрішня енергія і з чого вона складається?
4. Напишіть рівняння першого закону термодинаміки.
5. Чому термодинаміка розглядає не абсолютне значення внутрішньої енергії, а тільки її зміни?
6. Що таке ентальпія і який зв'язок її з внутрішньою енергією?
7. Що таке термодинамічна система, чим відрізняються поняття – відкрита, замкнута та ізольована системи?
8. Які можливі способи передачі енергії від однієї системи до іншої?
9. Робота визначається двома величинами: фактором інтенсивності і фактором екстенсивності. Чим будуть представлені ці фактори при виконанні механічної роботи, електричної роботи і роботи розширення газу?
10. Чому газ, розширюючись у вакуумі, не виконує роботи?

11. Якими рівняннями визначається максимальна робота розширення ідеального газу у ізотермічному, ізобарному, ізохорному і адіабатичному процесах?
12. Чи можна вважати реальні природні процеси повністю зворотними? Поясніть.
13. Що таке істинна і середня теплоємність?
14. Чим відрізняється поняття теплоємності – питомої, атомної, мольної?
15. Який зв'язок існує між мольними теплоємностями при сталому об'ємі і сталому тиску?
16. Теплоємність твердих речовин. Правило Дюлонга і Пті.
17. Температурна залежність теплоємності деяких рідин.
18. Теплоємність одно- і двоатомних ідеальних газів. Залежність теплоємності газів від температури.
19. Що таке тепловий ефект хімічної реакції?
20. Як зв'язані між собою теплові ефекти реакцій при постійному тиску  $Q_p$  і при постійному об'ємі  $Q_v$ ?
21. Які рівняння називаються термохімічними? Як розв'язуються термохімічні рівняння?
22. Сформулюйте закон Гесса і висновки з нього.
23. Що таке теплота утворення, розкладання, згоряння, розчинення, нейтралізації?
24. Поясніть, чому закон Гесса є окремим випадком першого закону термодинаміки?
25. Яким чином позначають екзотермічні і ендотермічні реакції в термодинаміці і в термохімії.
26. Які закономірності встановлені для теплот утворення хімічних сполук?
27. Яким методом визначають теплові ефекти експериментально?
28. Чим пояснити сталість теплот нейтралізації сильної кислоти сильними основами?

29. Як визначити тепловий ефект реакції за значеннями теплот утворення?
30. Як визначити тепловий ефект реакції за значеннями теплот згоряння?
31. За яким рівнянням можна розрахувати тепловий ефект реакції при будь-якій температурі? В яких випадках тепловий ефект реакції не залежить від температури і чому?
32. Сформулюйте другий закон термодинаміки.
33. Який математичний вираз другого закону термодинаміки?
34. Чому коефіцієнт корисної дії завжди менший за одиницю?
35. Що таке вільна і зв'язана енергії?
36. Що таке ентропія? Який у ентропії термодинамічний зміст?
37. Який статистичний зміст ентропії? Рівняння Больцмана. Що таке термодинамічна ймовірність існування системи?
38. Як змінюється ентропія при зворотних і незворотних процесах у ізольованих системах?
39. Гіпотеза теплової смерті Всесвіту.
40. Що складає фізичний зміст ізобарно-ізотермічного і ізохорно-ізотермічного потенціалів?
41. Як змінюється ентропія речовини при зміні агрегатного стану?
42. Як вирахувати зміну ентропії реакції?
43. Чи можливе довільне протікання ендотермічних реакцій?
44. Що таке ентальпійний і ентропійний фактори при визначенні напрямку реакції?
45. Як співвідносяться між собою термодинамічні функції: ентальпія, вільна енергія, зв'язана енергія та ентропія?
46. Що є термодинамічною умовою досягнення рівноваги?
47. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.
48. Поясніть статистичний характер другого закону термодинаміки.



49. Чи поширюється другий закон термодинаміки на енергетичні процеси, що відбуваються в рослинах?
50. Які реакції називаються зворотними? Наведіть приклади.
51. Що визначає константа хімічної рівноваги? Від яких факторів вона залежить?
52. У чому сутність закону діючих мас? Його аналітичний вираз стосовно ідеальних зворотних гомогенних хімічних систем і реальних.
53. Яка основна ознака стану хімічної рівноваги? Як можна визначити, що в системі встановилася рівновага?
54. В яких випадках зворотні реакції ідуть до кінця?
55. Сформулюйте принцип зміщення хімічної рівноваги Ле-Шательє.
56. Як змінюється рівновага при зміні температури, концентрації, тиску?
57. Як пов'язана константа рівноваги з максимальною роботою хімічної реакції?
58. Чим відрізняються константи рівноваги  $K_p$  і  $K_c$ ?
59. Які рівняння використовуються при виведенні рівняння ізотерми хімічної реакції?
60. Застосування рівняння ізотерми хімічної реакції для визначення напрямку хімічної реакції та умов рівноваги.
61. Рівняння ізохори і його застосування.
- 6т. Рівняння ізобари і його застосування.

### **РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ**

**Приклад 3.1.** На рис. 1 наведена діаграма двокомпонентної системи. Користуючись нею, визначте склад та масу рідкої і твердої фаз для системи, одержаної змішуванням 180 г речовини А та 20 г речовини В, при  $375^{\circ}\text{C}$ .

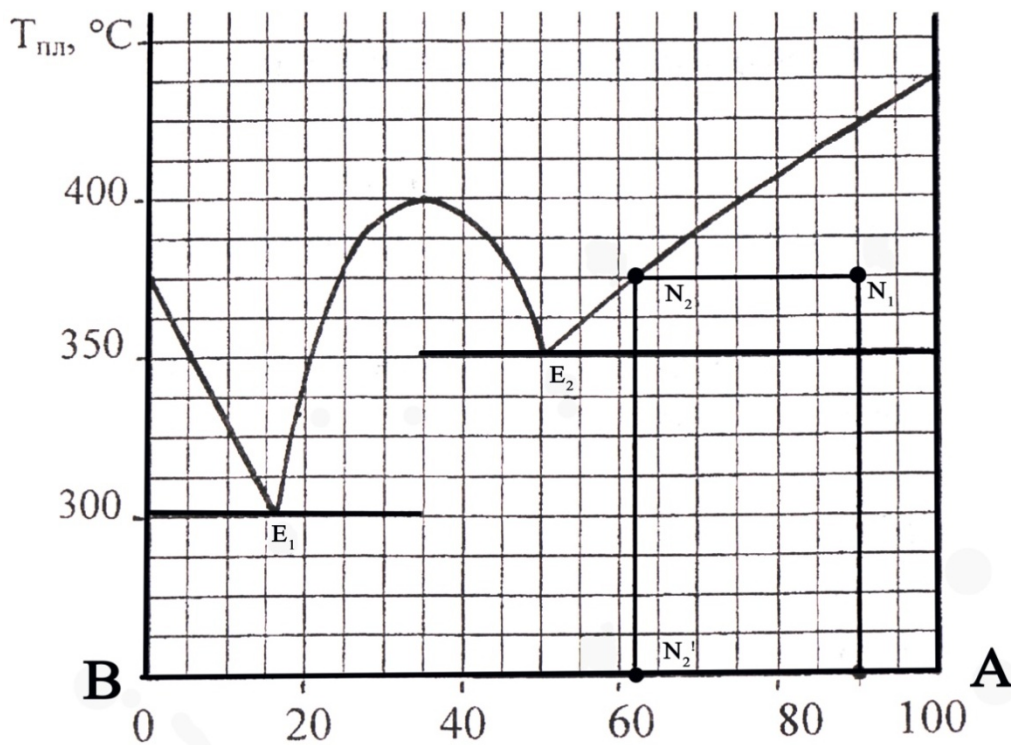


Рис. 1. Діаграма плавкості системи А-В. (мас.%).

Розв'язування:

Знаходимо на графіку точку, яка відповідає в умові задачі складу (90%А+10%В), та температурі  $375^{\circ}\text{C}$ . Позначимо цю точку літерою  $N_1$ . Вона знаходиться у полі діаграми плавкості, яке відповідає гетерогенним сумішам, що складаються з кристалів речовини А та рідкого розплаву. Склад рідини можна знайти, якщо провести через точку  $N_1$  лінію, паралельну осі складу, до перехрещення (отримаємо точку  $N_2$ ), з гілкою лінії ліквідус, яка відповідає первинній кристалізації речовини А. При температурі  $375^{\circ}\text{C}$  кристали речовини А знаходяться у рівновазі з рідиною, склад якої можна визначити, якщо опустити перпендикуляр з точки  $N_2$ . На осі складу визначаємо, що цей склад  $N_2^1$  дорівнює (63 мас. % А + 37 мас. % В).

За умовою задачі, вихідний склад містить у собі 20 г речовини В, при  $375^{\circ}\text{C}$  вона цілком входить до складу рідини. Звідси можемо розрахувати масу усієї рідини, знаючи, що речовини В у ній 37%.

37% становить 20 г

100% —//— х г

х = 54,05 г.

Знаходимо масу речовини А, яка знаходиться у рідкому стані:

$$54,05 \text{ г} - 20 \text{ г} = 34,05 \text{ г}.$$

Знаходимо масу речовини А у кристалічному стані:

$$180 \text{ г} - 34,05 \text{ г} = 145,95 \text{ г}.$$

**Відповідь:** у твердій фазі знаходиться **145,95 г** речовини А, маса рідкої фази при  $375^{\circ}\text{C}$  дорівнює **54,05 г**.

**Приклад 3.2.** За діаграмою «Склад – температура кипіння двокомпонентної суміші діетиловий етер - ацетон» (рис. 2), визначте склад пари, яка перебуває у рівновазі з киплячою рідиною, яка складається з 20 г етеру та 80 г ацетону.

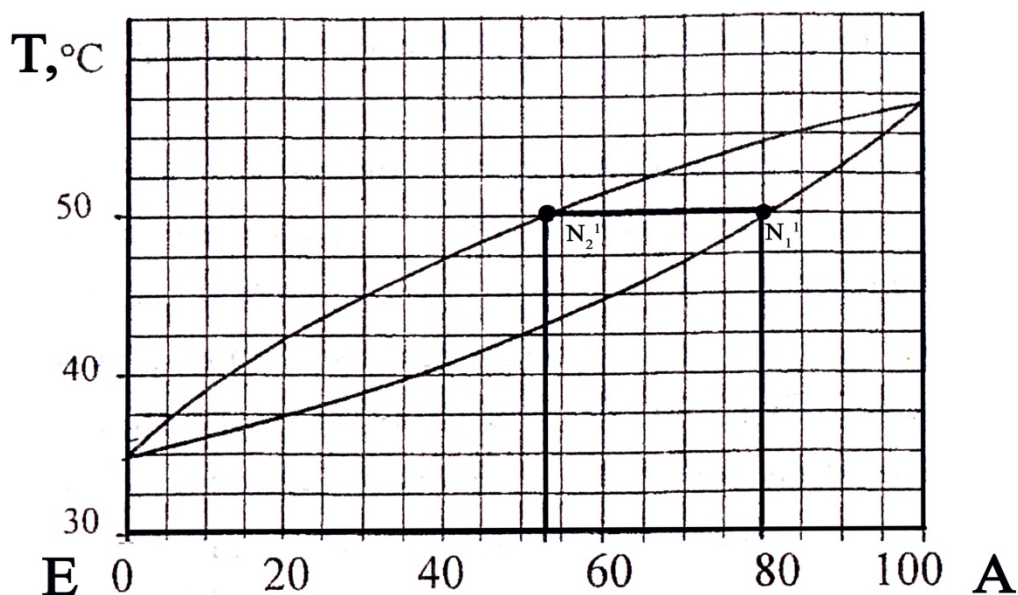


Рис. 2. Діаграма «Склад – температура кипіння двокомпонентної суміші діетиловий етер – ацетон» (мас %).

Розв'язування:

На осі складу знаходимо точку, яка відповідає складу рідини. Проводячи з неї перпендикуляр до перетину з лінією рідини, встановимо температуру початку кипіння суміші ( $50^{\circ}\text{C}$ ) – точка  $N_1^1$ .

Проводячи паралельну осі складу лінію з точки перетину ( $N_1^1$ ) на лінії рідини до перетину з лінією пари, отримуємо точку  $N_2^1$ . Перпендикуляр, опущений з точки  $N_2^1$  на вісь складу, відсікає на

ній відрізки, відповідні вмісту етеру та ацетону у парі (47% діетилового етеру та 53% ацетону).

**Відповідь:** у парі при температурі 50<sup>0</sup>С знаходиться 47% діетилового етеру і 53% ацетону.

**Приклад 3.3.** Температура кипіння ртуті за атмосферного тиску 357<sup>0</sup>С. Теплота пароутворення 283,2 Дж/г. Визначте зміну тиску пари ртуті при зміні температури на 1<sup>0</sup>С за атмосферного тиску (101,3 кПа).

Розв'язування:

3. Використовуємо рівняння Клаузіуса-Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T\Delta V},$$

Розглядаючи пару, як ідеальний газ, використаємо закон ідеального газу  $pV = RT$ . Виразивши об'єм, підставимо в

рівняння Клаузіуса-Клапейрона:  $\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H_{\text{випар.}}}{RT^2}$ .

4. Знаходимо теплоту випаровування:

$$\Delta H_{\text{випар.}} = \Delta H_{\text{пароутв.}} \cdot M(\text{Hg}), \text{ тоді}$$

$$\Delta H_{\text{випар.}} = 283,2 \cdot 200,6 = 56,81 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль);}$$

5. Звідси визначимо зміну тиску пари ртуті при зміні температури:

$$T = 273 + 357 = 630 \text{ (К)},$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{101300 \cdot 56,81 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 630^2} = 1744 \text{ Па/К.}$$

**Відповідь. 1744 Па/К.**

**Приклад 3.4.** Тиск пари води при 97<sup>0</sup>С дорівнює 90919,9 Па, а при 103<sup>0</sup>С – 112651,8 Па. Визначте тиск насиченої пари води при 110<sup>0</sup>С ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 143270 \text{ Па}$ ).

Розв'язування:

1. Використовуємо рівняння Клаузіуса-Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T\Delta V},$$

2. Розглянемо пару як ідеальний газ, використаємо рівняння для ідеального газу  $pV = RT$ . Підставимо його в рівняння Клаузіуса-Клапейрона та інтегруємо ліву частину в межах від  $p_1$  до  $p_2$ , а праву – в межах від  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H_{\text{випар.}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT,$$

звідси маємо рівняння для різних значень тисків пари при двох різних температурах:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{випар.}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

Тоді  $T_1 = 273 + 97 = 370 \text{ К};$

$T_2 = 273 + 103 = 376 \text{ К}.$

3. Знайдемо теплоту випаровування:

$$\Delta H_{\text{випар.}} = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}, \text{ звідси}$$

$$\Delta H_{\text{випар.}} = 8,314 \frac{376 \cdot 370}{376 - 370} \ln \frac{112651,8}{90919,9} = 41315,8 \text{ Дж/моль}.$$

4. Обчислимо тиск насиченої пари  $p_3$ , якщо  $T_3 = 273 + 110 = 383 \text{ К}:$

$$\ln p_3 - \ln p_2 = \frac{\Delta H_{\text{випар.}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right);$$

$$\ln p_3 = \frac{\Delta H_{\text{випар.}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) + \ln p_2$$

$$\ln p_3 = \frac{41315,8}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{376} - \frac{1}{383} \right) + \ln 112651,8;$$

звідси  $p_3 = 143,2 \text{ кПа}$

**Відповідь.  $p_3 = 143,2 \text{ кПа}.$**

**Приклад 3.5.** Обчисліть температуру, при якій чистий Cd знаходиться в рівновазі з розчином Cd – Ві, мольна частка Cd в якому дорівнює 0,846. Ентальпія плавлення Cd при температурі плавлення  $321,1^\circ\text{C}$  дорівнює  $6,23 \text{ кДж/моль}.$

Розв'язування:

За рівнянням Шредера:  $\ln N = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T} \right),$  де

N - розчинність речовини,  
 $\Delta H_{\text{пл}}$  – ентальпія плавлення,  
 R - універсальна газова стала,  
 T - температура в момент фазового переходу,  
 $T_{\text{пл}}$  – температура плавлення речовини.

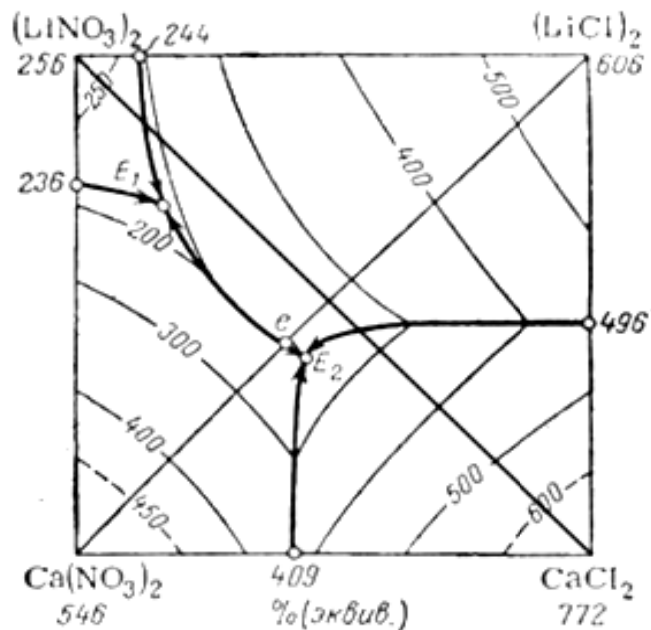
— — — — — ;

— — — — — = 0,00192;

Звідси  $T = 520,8\text{K}$ .

**Відповідь: 520,8K.**

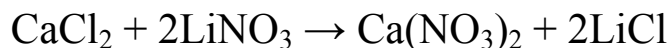
**Приклад 3.6.** Визначте напрям йонного обміну у потрібній взаємній сольовій системі  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+ \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  якщо:



$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ :	$\Delta H = -938,764$ кДж/моль, $\Delta S = 193,3$ Дж/моль;
$\text{CaCl}_2$ :	$\Delta H = -749,35$ кДж/моль, $\Delta S = 108,365$ Дж/моль;
$\text{LiNO}_3$ :	$\Delta H = -483,21$ кДж/моль, $\Delta S = 87,864$ Дж/моль;
$\text{LiCl}$ :	$\Delta H = -408,358$ кДж/моль, $\Delta S = 59,287$ Дж/моль.

Розв'язування:

На даній діаграмі плавкості стабільна діагональ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{LiCl})_2$ . Тверді фази:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{LiCl}$ . Нестабільна діагональ  $\text{CaCl}_2 - \text{LiNO}_3$  перетинає поле первинної кристалізації, яке відповідає фазі  $\text{LiCl}$ , що вказує на напрямок йонного обміну.



Для термодинамічного розрахунку напряму йонного обміну знаходимо зміну вільної енергії реакції за значенням ентальпії і ентропії:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{пр.р-ції}} - \Delta H_{\text{вих.реч.}}$$

$$\Delta H = -938,764 + 2(-408,358) + 749,35 - 2(-483,21) = -39,71 \text{ (кДж/моль)}.$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пр.р-ції}} - \Delta S_{\text{вих.реч.}}$$

$$\Delta S = 193,3 + 2 \cdot 59,287 - 108,365 - 2 \cdot 87,864 = 27,781 \text{ (Дж/моль)}.$$

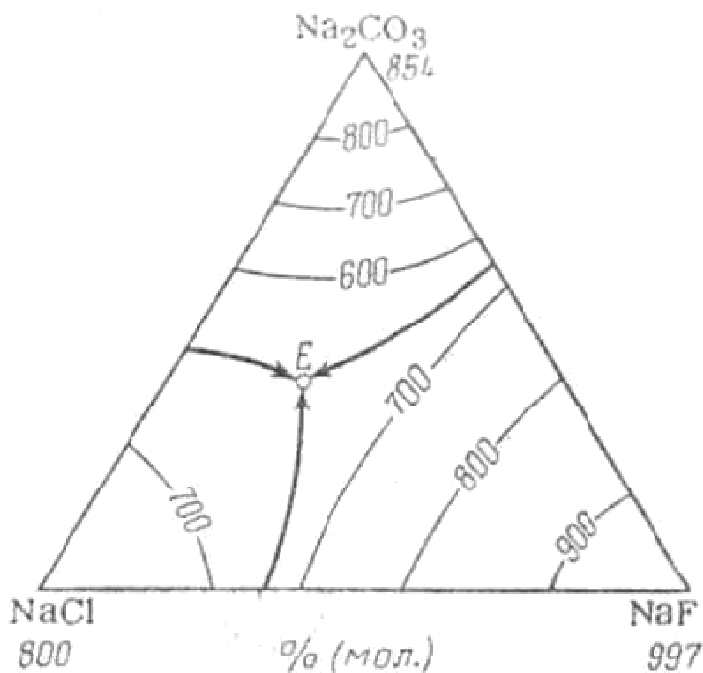
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S;$$

$$\Delta G = -39,71 \cdot 10^3 - 298 \cdot 27,781 = -47988,74 \text{ (Дж/моль)} \approx -48 \text{ кДж/моль}.$$

Отже, за термодинамічними розрахунками можна зробити висновок, що реакція з утворенням  $\text{LiCl}$  і  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  є більш імовірною.

**Відповідь:** з утворенням  $\text{LiCl}$  і  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

**Приклад 3.7.** За діаграмою плавкості потрійної системи  $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}$ , встановіть склад потрійної евтектики, використовуючи властивості трикутника складу Гіббса-Розебома:

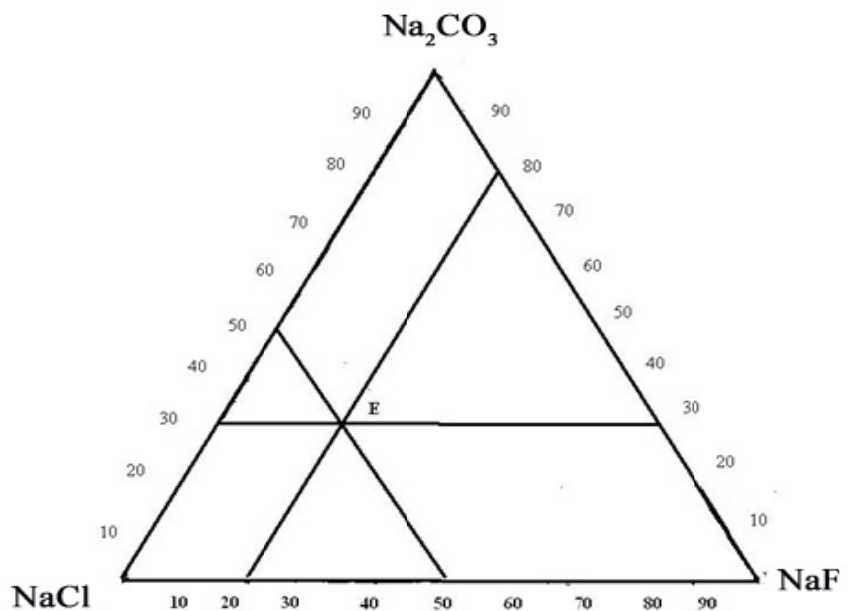


### Розв'язування:

За правилом Розебома, вершини рівностороннього трикутника відповідають чистим речовинам NaCl, NaF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, сторони трикутника – бінарним підсистемам, а будь-яка точка всередині трикутника відповідає складу суміші з трьох компонентів. Для того, щоб визначити склад потрібної евтектики,

через евтектичну точку проводять лінії, паралельні до сторін трикутника, які лежать протилежно до речовини, яку визначають. Паралельні лінії на сторонах трикутника означають відрізки, довжина яких віднесена до довжини сторони трикутника відповідає вмісту (частці) одного з компонентів у потрібній (евтектичній) суміші.

Чим ближче паралельна лінія до протилежної вершини, тим більший вміст компонента. Тому склад потрібної евтектики:  
 NaCl – 50%,  
 NaF – 20%,  
 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 30%.



**Відповідь:** евтектика містить NaCl – 50%, NaF – 20%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 30%.



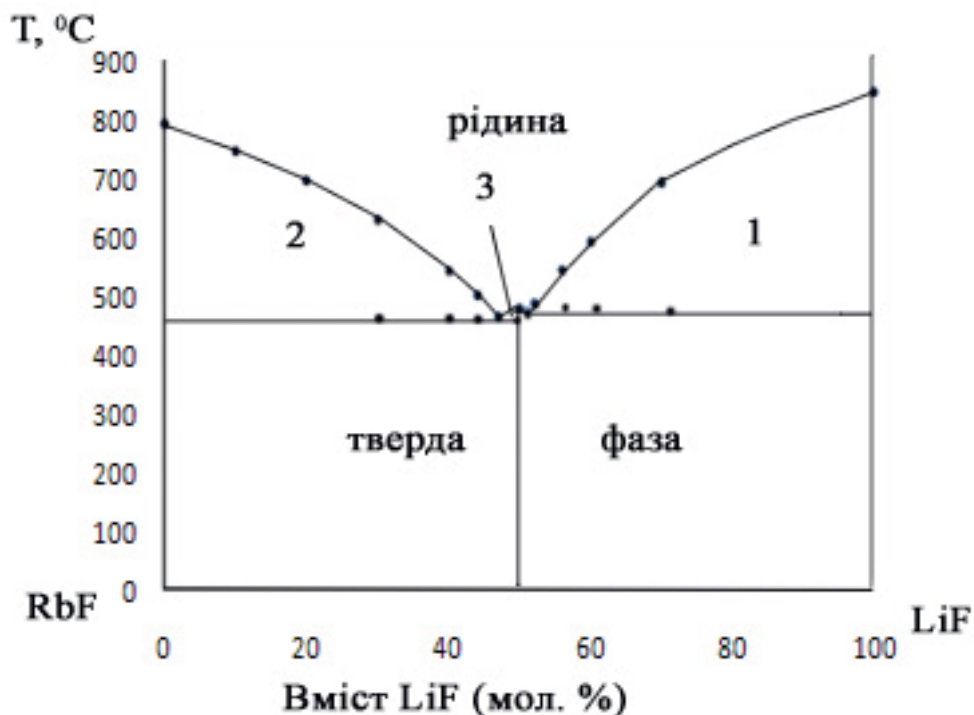
**Приклад 3.8.** За результатами експериментального дослідження системи LiF – RbF методом термічного фазового аналізу отримані такі дані:

T <sub>1</sub>	794	748	700	633	547	505	467	481	477	491	547	596	694	849
T <sub>2</sub>	-	-	-	467	467	467	467	467	477	477	477	477	-	-
% LiF	0	10	20	30	40	44	47	50	51	52	56	60	70	100

Де T<sub>1</sub> – температура початку кристалізації, T<sub>2</sub> – температура кінця кристалізації, % – вміст LiF в суміші в мол. %. Побудуйте діаграму плавкості і зробіть висновок відносно характеру взаємодії компонентів у рідкому і твердому стані.

Розв’язування:

Діаграму будують в координатах температура – склад, відкладаючи відповідно до складу значення температури.



Діаграма плавкості системи RbF-LiF представлена лінією ліквідус, яка складається з трьох гілок, що відповідають первинній кристалізації RbF, сполуки RbF·LiF і LiF, і лінією солідус із двох

гілок ( $467^{\circ}\text{C}$  і  $477^{\circ}\text{C}$ ). Евтектика 1 при  $467^{\circ}\text{C}$  містить 47 мол.% LiF, евтектика 2 при  $477^{\circ}\text{C}$  містить 51% LiF.

Отже, на даній діаграмі ми отримали декілька фазових полів з різним складом компонентів.

Поле 1 відповідає кристалічній фазі LiF + рідина;

Поле 2 відповідає кристалічній фазі RbF + рідина;

Поле 3 відповідає кристалічній фазі LiF · RbF + рідина.

Вище лінії ліквідус одна фаза, яка відповідає розплаву (рідкому розчину флуоридів рубідію і літію). Нижче лінії солідус речовини перебувають у твердому стані.

**Приклад 3.9.** Проста потрійна сольова система LiF, NaF, KF має підсистемами три бінарні системи евтектичного типу:

LiF – NaF, евтектика  $T = 652^{\circ}\text{C}$ , 39% NaF;

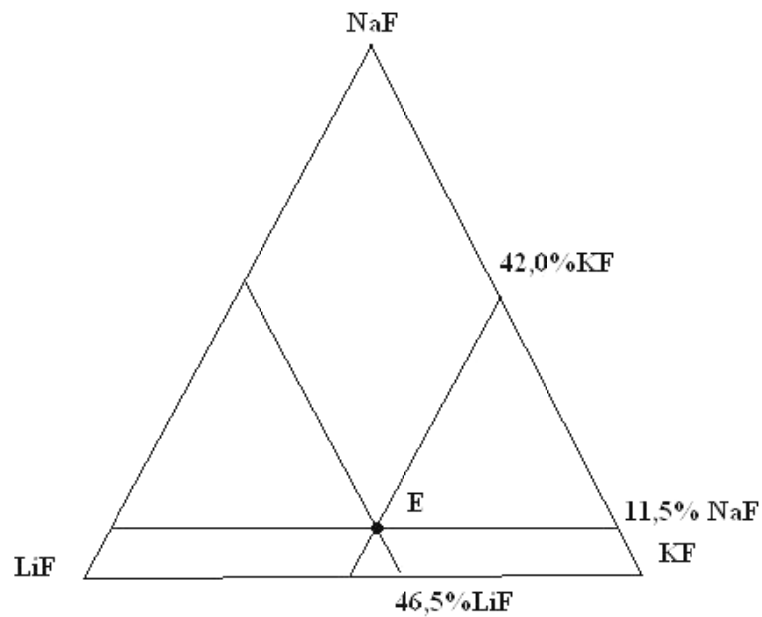
NaF – KF, евтектика  $T = 717^{\circ}\text{C}$ , 60% KF;

LiF – KF, евтектика  $T = 492^{\circ}\text{C}$ , 50% KF.

Побудуйте з використанням методу Гіббса-Розебома проекцію потрійної евтектики на координатний трикутник. Потрійна евтектика має склад (%): 46,5 LiF, 11,5 NaF, 42 KF.

Розв'язування:

Методом Розебома. Для нанесення складу евтектики трьохкомпонентної системи використовуються лінії, проведені через точку всередині трикутника паралельно сторонам трикутника. Відстань паралельної лінії від відповідної вершини трикутника визначається відповідно відсоткового складу кожного з трьох компонентів у потрійній евтектиці і відкладається на сторонах трикутника. Перетин ліній паралельних сторонам трикутника визначає розташування потрійної точки на трикутнику складу.



**Приклад 3.10.** Потрійна взаємна сольова система  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+ \parallel \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{F}^-$  містить підсистемами чотири бінарні системи евтектичного типу:

- 1)  $(\text{NaF})_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ;
- 2)  $\text{NaF} - \text{LiF}$ ;
- 3)  $(\text{LiF})_4 - \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ;
- 4)  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Потрійні евтектики мають склад:

$E_1$  – евтектика при  $580^\circ\text{C}$ , 13% LiF, 50% NaF, 37%  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ;

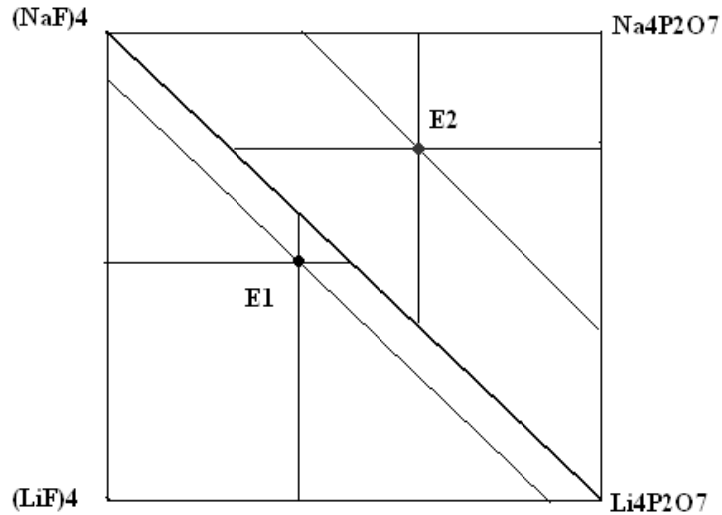
$E_2$  – евтектика при  $582^\circ\text{C}$ , 38% NaF, 34%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 28%  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Діагональ  $(\text{NaF})_4 - \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  є стабільною. Побудуйте ортогональну проекцію діаграми плавкості потрійної взаємної системи на квадрат складу.

Розв'язування:

Стабільна діагональ розділила дану систему на дві потрійні псевдо системи, які можна розглядати окремо. Для побудови евтектик потрібно розглянути псевдотринарні системи, які входять в дані трикутники. Отже, розглянемо перший трикутник складу  $(\text{NaF})_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

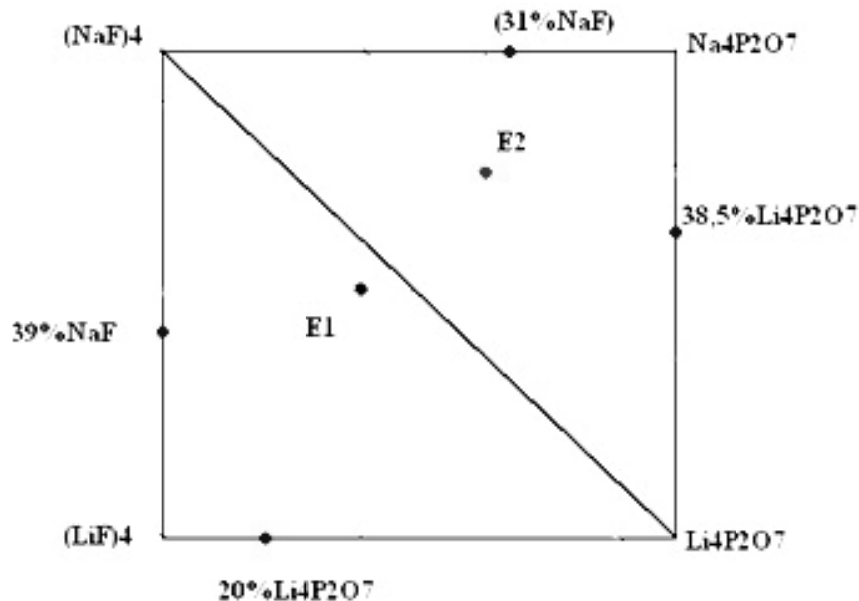
Позначаємо в даному трикутнику за допомогою перетину ліній паралельних сторонам трикутника (методом Розебома) склад потрійної евтектики  $E_2$ . Далі розглянемо систему  $(\text{NaF})_4 - (\text{LiF})_4 - \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Відзначаємо в ній склад потрійної евтектики  $E_1$ .



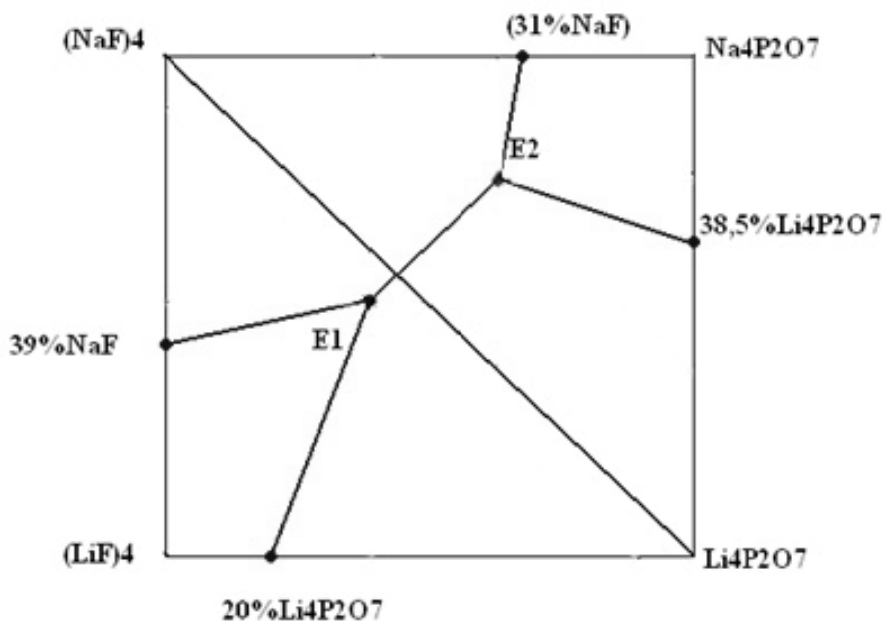
У даній потрійній взаємній системі відзначаємо чотири подвійні евтектики, які розташовані на сторонах квадрату складу.

Склад евтектик у подвійних підсистемах такий:

- $(\text{NaF})_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  евтектика  $732^\circ\text{C}$ , 31% NaF;
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , евтектика  $720^\circ\text{C}$ , 38,5%  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ;
- NaF - LiF, евтектика  $654^\circ\text{C}$ , 39% NaF;
- $(\text{LiF})_4 - \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , евтектика  $776^\circ\text{C}$ , 20%  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ;



Наносимо точки, які відповідають бінарним евтектикам на сторони квадрата. Далі сполучаємо дані точки з потрійними евтектиками, оскільки дана система є цілісною.



Таким чином визначаємо схематично основні елементи діаграми плавкості, а саме евтектичні точки, моноваріантні лінії і фазові поля.

### Задачі для самостійного розв'язання

**3.1.** Користуючись діаграмою плавкості (рис.1) двокомпонентної системи, визначте склад та масу рідкої та твердої фаз для системи, отриманої змішуванням 44 г речовини А і 156 г речовини В при 325<sup>0</sup>С.

**3.2.** На рис. 3 дана діаграма двокомпонентної системи. Користуючись нею, визначте, який склад мають рідка та тверда фази при 200<sup>0</sup>С, якщо система отримана змішуванням 60 г речовини А та 140 г речовини В. Яка маса рідкої та твердої фаз?

**3.3.** Використовуючи діаграму плавкості системи Mg-Zn (рис. 4), встановіть склад хімічної сполуки, яка утворюється при взаємодії

розплавів магнію та цинку. Яка температура плавлення новоутвореної сполуки? Який фазовий склад сплавів, що містять 30% магнію та 70% цинку при температурі 300<sup>0</sup>С?

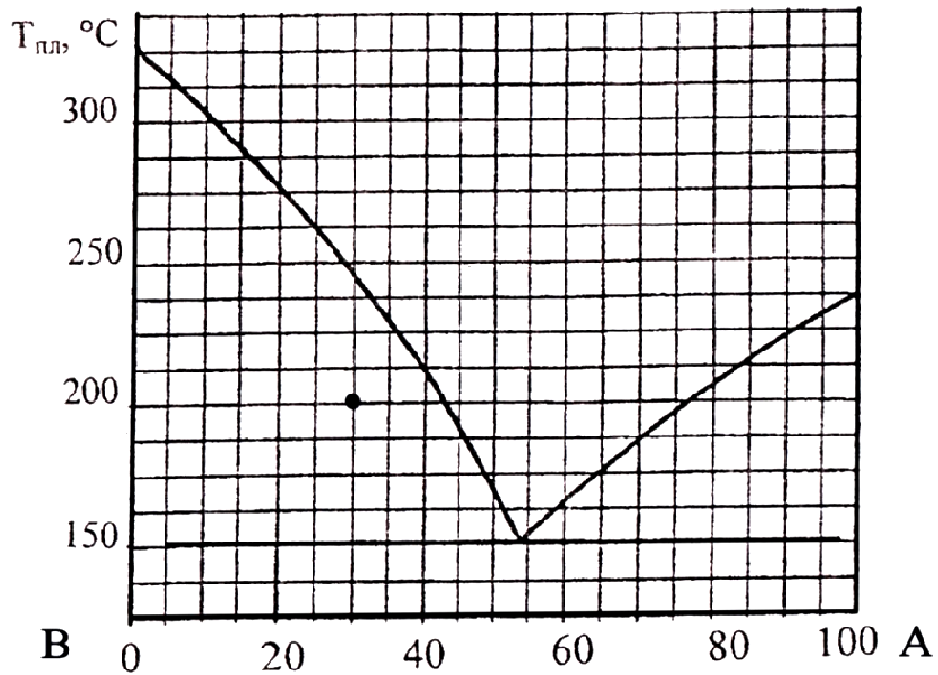


Рис. 3. Діаграма плавкості двокомпонентної системи В-А. (мас %).

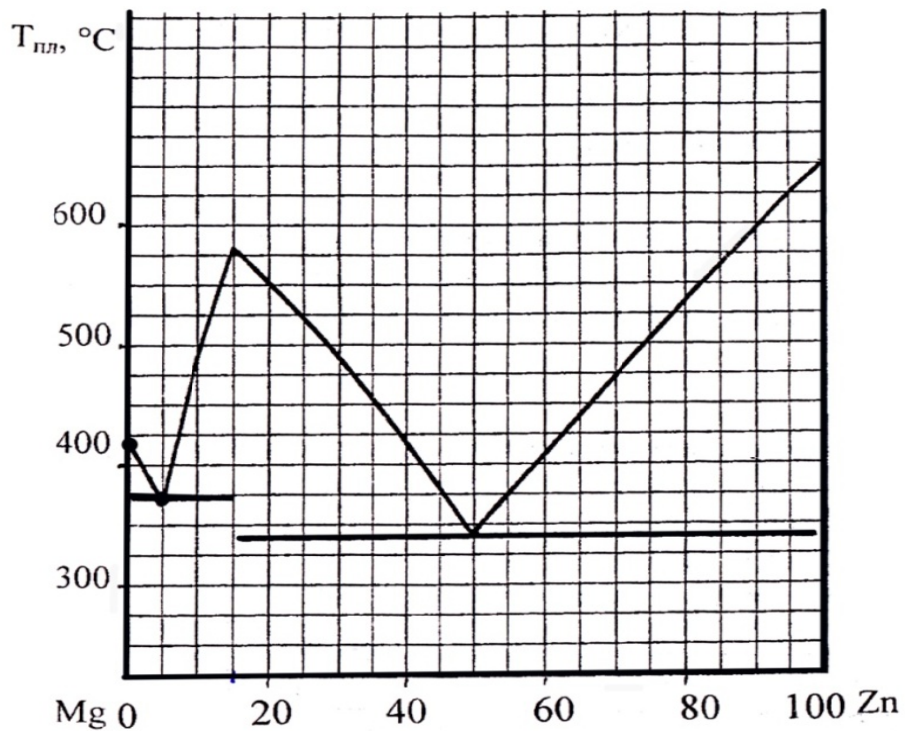


Рис. 4. Діаграма плавкості системи Mg-Zn.(мас %).

3.4. Використовуючи діаграму плавкості системи С-Д та «Правило важеля» (рис. 5), встановіть фазовий склад суміші речовин, що складається із 25 мол. % С та 75 мол. % Д, при температурі  $800^{\circ}\text{C}$  та кількості кожної з фаз, якщо маса усієї суміші складає 80 г.

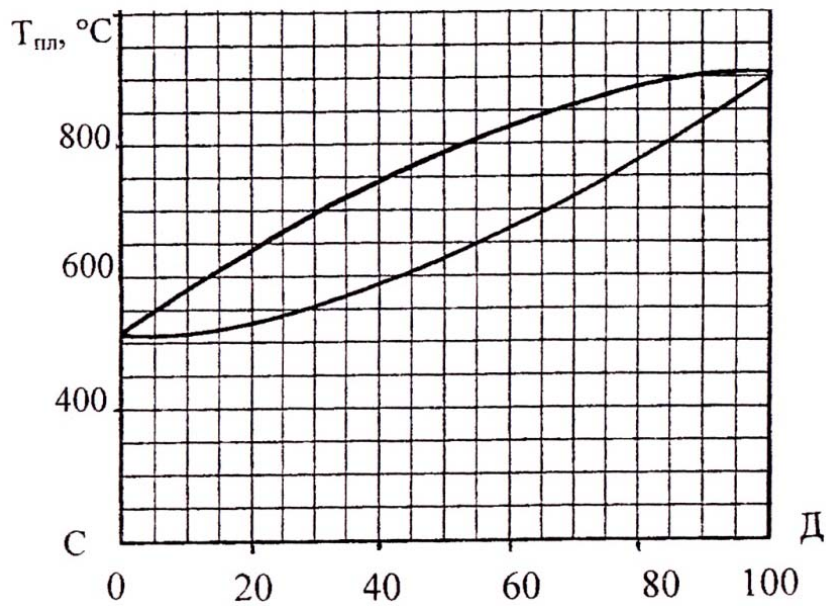


Рис. 5. Діаграма плавкості системи С-Д (мол %).

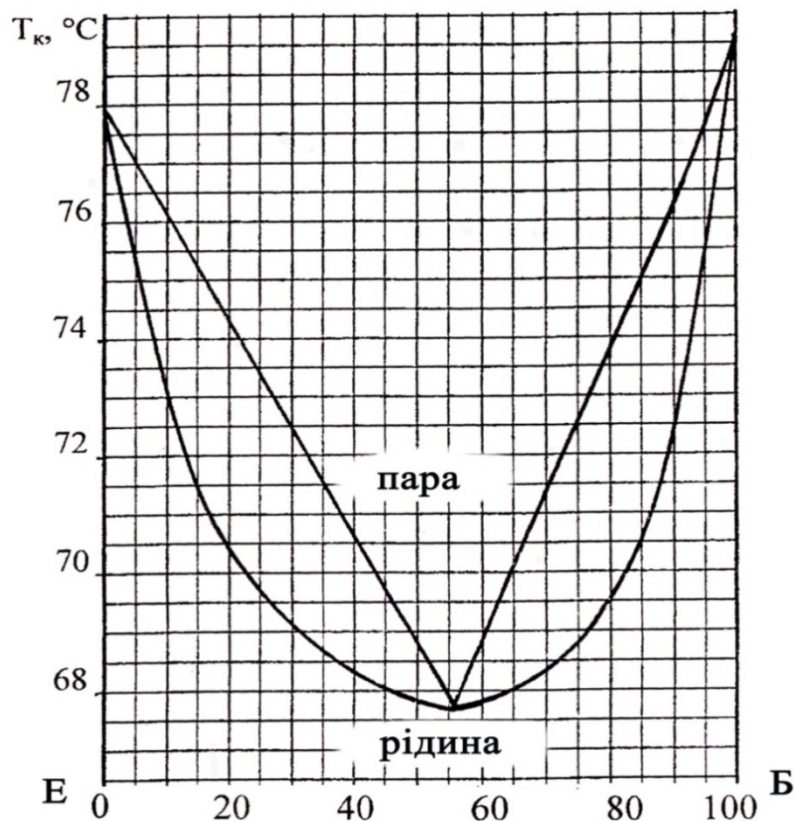


Рис. 6. Діаграма «Склад – температура кипіння сумішей бензену і етанолу» (мол. %).

**3.5.** На рис. 6 зображені криві залежності температури кипіння сумішей бензолу та етилового спирту від складу рідкої суміші (нижня) та складу пари (верхня) при тиску 100 кПа. Користуючись діаграмою, знайдіть склад рідкої суміші, що кипить при  $74^{\circ}\text{C}$  та склад рівноважної з нею пари.

**3.6.** Користуючись діаграмою «Склад – температури кипіння сумішей бензену і етанолу» (рис. 6), визначте, який компонент може бути виділений у чистому вигляді за допомогою дистиляції із сумішей, що складаються:

а) з 20% спирту і 80% бензену;      б) з 80% спирту і 20% бензену.

**3.7.** Питома теплота плавлення нафталену при його нормальній температурі плавлення  $79,9^{\circ}\text{C}$  дорівнює  $149,25$  Дж/г. Різниця об'ємів у рідкій і твердій фазі при  $T_{\text{пл}}$  дорівнює  $0,146$  см<sup>3</sup>. Визначте зміну температури плавлення нафталену при збільшенні тиску у 100 разів порівняно з атмосферним.

**Відповідь: 3,5К.**

**3.8.** Густина твердого фенолу  $1072$  кг/м<sup>3</sup>, рідкого  $1056$  кг/м<sup>3</sup>, теплота плавлення твердого фенолу  $1,044$  Дж/кг, а його температура замерзання  $314,2\text{K}$ . Визначте відношення  $\frac{dp}{dT}$ .

**Відповідь: 0,22 Па/К.**

**3.9.** Дано таблицю даних тиску насиченої пари для чистого хлорбензену і води:

$T, ^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ мм рт.ст.}$	$P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}, \text{ мм рт. ст.}$
50	93	42
60	149	66
70	234	98
80	355	145
90	526	208
100	760	293
110	1075	403



Хлорбензен і вода в рідкому стані повністю не розчинні одне в одному. Визначте температуру, при якій хлорбензен буде переганятися з паром при загальному тиску 1 атм.

**Відповідь: 91°C.**

**3.10.** Тиск пари  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 293 К дорівнює 12,529 кПа, а при 313К – 34,575 кПа. Визначте середнє значення теплоти випаровування спирту у вказаному інтервалі температур.

**Відповідь: 38,7 кДж/моль.**

**3.11.** Визначте розчинність нафталену в бензені при 25°C, враховуючи, що утворюється ідеальний розчин. Ентальпія плавлення нафталену при  $T_{\text{пл.}} = 80^\circ\text{C}$  дорівнює 19,29 кДж/моль.

**Відповідь: 0,3.**

**3.12.** Визначте розчинність Ві в Сd при 150°C і 200°C. Ентальпія плавлення Ві при  $T_{\text{пл.}} = 273^\circ\text{C}$  дорівнює 10,5 кДж/моль. Вважати, що утворюється ідеальний розчин і ентальпія плавлення не залежить від температури.

**Відповідь: 0,51 і 0,7.**

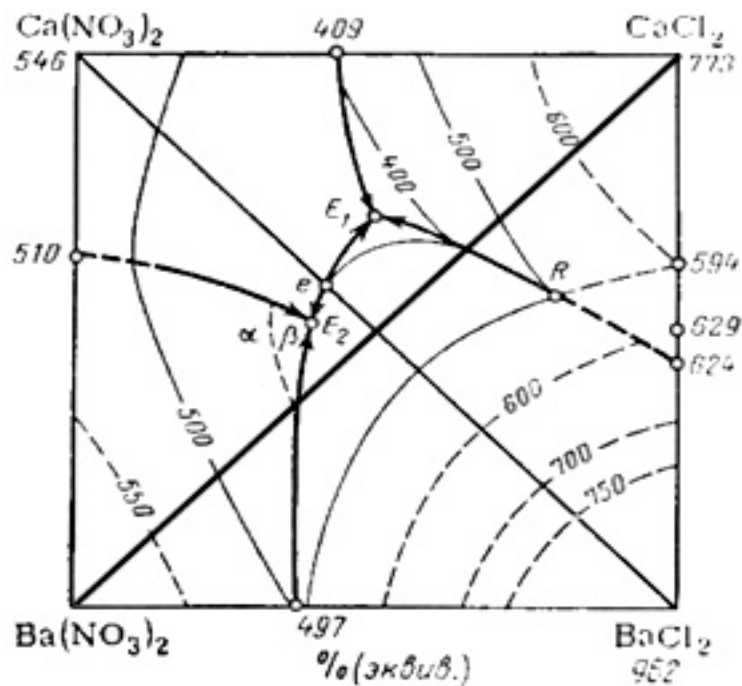
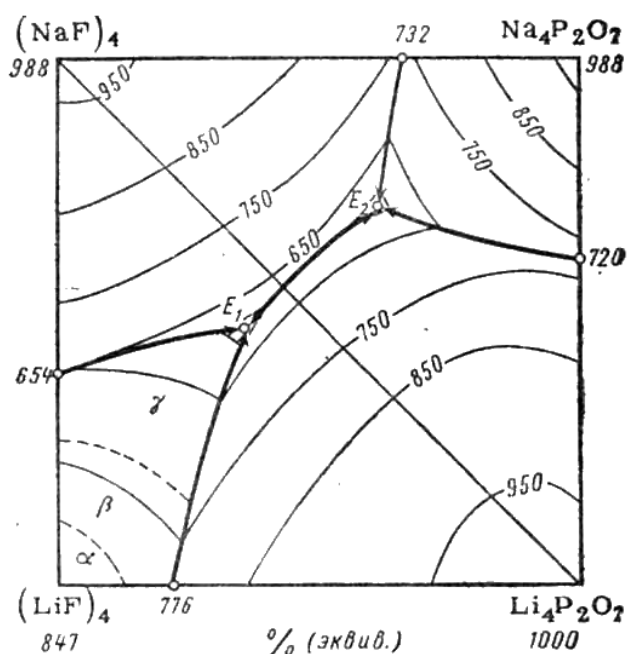


Рис. 7. Діаграма плавкості системи  $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ .

**3.13.** Визначте напрям йонного обміну у потрійній взаємній сольовій системі ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) (рис. 7), якщо для речовин:

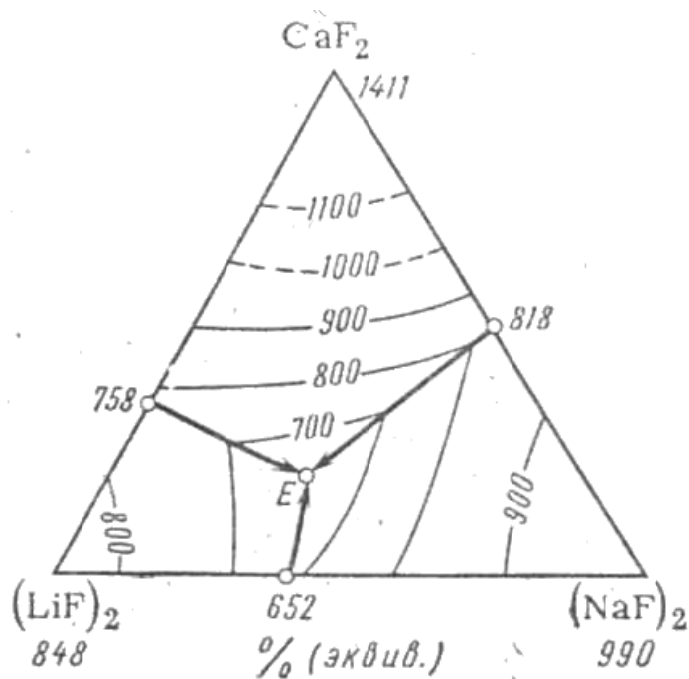
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\Delta H = -991,6$ кДж/моль,	$\Delta S = 213,7$ Дж/моль;
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\Delta H = -938,764$ кДж/моль,	$\Delta S = 193,3$ Дж/моль;
$\text{CaCl}_2$	$\Delta H = -795,0$ кДж/моль,	$\Delta S = 108,365$ Дж/моль;
$\text{BaCl}_2$	$\Delta H = -860,06$ кДж/моль,	$\Delta S = 125,5$ Дж/моль.

**3.14.** Визначте напрям йонного обміну у потрійній взаємній сольовій системі ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ), використовуючи діаграму плавкості та термодинамічні величини.

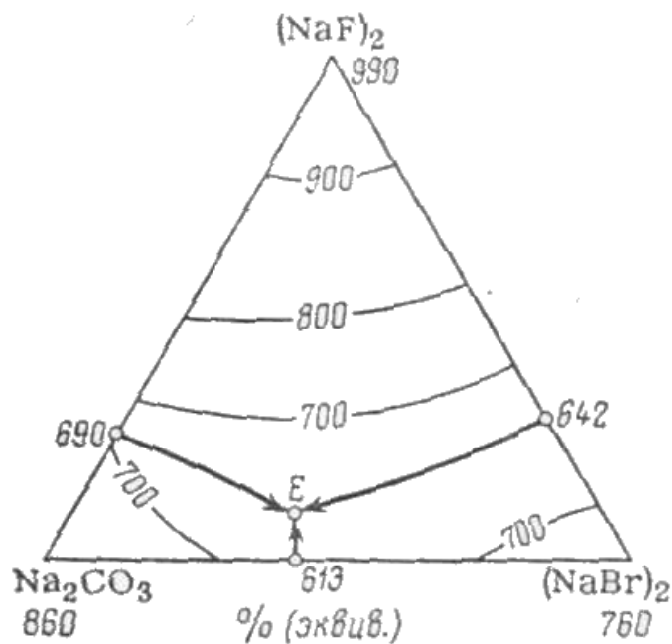


$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :	$\Delta H = -3167$ кДж/моль,	$\Delta S = 270,286$ Дж/моль;
$\text{NaF}$ :	$\Delta H = -572,831$ кДж/моль,	$\Delta S = 51,170$ Дж/моль;
$\text{LiF}$ :	$\Delta H = -614,671$ кДж/моль,	$\Delta S = 35,66$ Дж/моль;
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :	$\Delta H = -3356,404$ кДж/моль,	$\Delta S = 178,238$ Дж/моль.

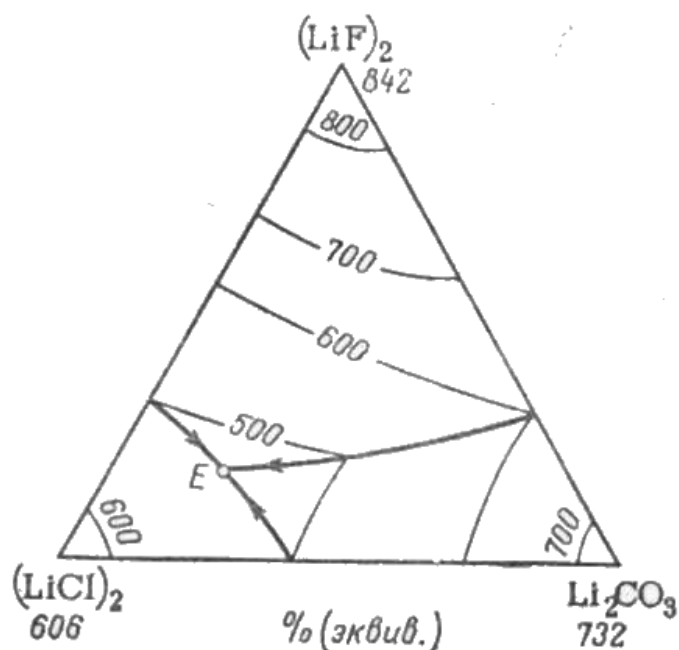
**3.15.** За діаграмою плавкості потрійної системи  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$ , встановіть склад потрійної евтектики, використовуючи властивості трикутника складу Гіббса-Розебома.



3.16. За діаграмою плавкості потрійної системи  $\text{Na}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CO}_3^{2-}$ , встановіть склад потрійної евтектики, використовуючи властивості трикутника складу Гіббса-Розебома.



3.17. За діаграмою плавкості потрійної системи  $\text{Li}^+||\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}$ , встановіть склад потрійної евтектики, використовуючи властивості трикутника складу Гіббса-Розебома.



**3.18.** За результатами експериментального дослідження системи CaCl<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> методом термічного фазового аналізу отримані такі дані (T<sub>п.к.</sub> – температура початку кристалізації, T<sub>к.к.</sub> – температура кінця кристалізації):

CaCl <sub>2</sub> , w(%)	0	30	40	50	58	60	70	80	90	100
T <sub>п.к.</sub> °C	1300	1050	950	820	737	735	700	644	710	774
T <sub>к.к.</sub> °C	1300	737	737	737	644	644	644	644	644	774

Побудуйте діаграму плавкості і зробіть висновок відносно характеру взаємодії компонентів.

**3.19.** Проста потрійна система LiF – KF - SrF<sub>2</sub>, яка має підсистемами три бінарні системи евтектичного типу:

LiF - KF евтектика 492<sup>0</sup>C, 50,5% KF;

(LiF)<sub>2</sub> – SrF<sub>2</sub> евтектика 761<sup>0</sup>C, 33,5% SrF<sub>2</sub>;

(KF)<sub>2</sub> – SrF<sub>2</sub> евтектика 744<sup>0</sup>C, 36% SrF<sub>2</sub>.

Потрійна евтектика має склад (мол.%) 48,5% LiF, 45,0% KF, 6,5% SrF<sub>2</sub>. Побудуйте з використанням методу Гіббса-Розебома проекцію потрійної евтектики на діаграму плавкості потрійної системи на трикутник складу.

**3.20.** Проста потрійна сольова система Li<sup>+</sup> || F<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, яка має підсистемами три бінарні системи евтектичного типу:

LiF - LiCl, евтектика 23% LiF;

(LiF)<sub>2</sub> - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, евтектика 30% (LiF)<sub>2</sub>;

LiCl - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, евтектика 42% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Потрійна евтектика має склад (мол.%): 16% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18% LiF, 66% LiCl. Побудуйте з використанням методу Гіббса-Розебома проекцію потрійної евтектики на діаграму плавкості потрійної системи на трикутник складу.

**3.21.** Проста потрійна сольова система Na<sup>+</sup> || F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> має підсистемами три бінарні підсистеми евтектичного типу:

Na<sup>+</sup> || F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, евтектика 642<sup>0</sup>C, 38,8% NaF;

Na<sup>+</sup> || Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, евтектика 613<sup>0</sup>C, 40% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

Na<sup>+</sup> || F<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, евтектика 690<sup>0</sup>C, 41% NaF.

Потрійна евтектика має склад (мол.%): 37,6% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 21,7% NaF, 40,7% NaCl. Побудуйте з використанням методу Гіббса-Розебома проекцію потрійної евтектики на діаграму плавкості потрійної системи на трикутник складу.

**3.22.** Потрійна взаємна сольова система Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> || NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> містить підсистемами чотири бінарні системи евтектичного типу:

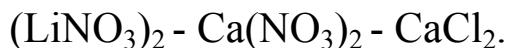
LiNO<sub>3</sub> - LiCl, (244<sup>0</sup>C, 14% LiNO<sub>3</sub>);

LiCl - CaCl<sub>2</sub>, (496<sup>0</sup>C, 48% LiCl);

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - CaCl<sub>2</sub>, (409<sup>0</sup>C, 42% CaCl<sub>2</sub>);

LiNO<sub>3</sub> - Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (236<sup>0</sup>C, 28% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Дві тринарні системи:



Потрійні евтектики  $E_1$  і  $E_2$  мають такий склад:

$E_1$  – евтектика  $230^\circ\text{C}$ , 67%  $\text{LiNO}_3$ , 20%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 13%  $\text{LiCl}$ ;

$E_2$  – евтектика  $260^\circ\text{C}$ , 17%  $\text{CaCl}_2$ , 53%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 30%  $\text{LiCl}$ .

Побудуйте ортогональну проекцію діаграми плавкості потрійної взаємної сольової системи на квадрат складу (Йенеке). Визначте напрямки йонного обміну.

**3.23.** Потрійна взаємна сольова система  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+} \parallel \text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  містить підсистемами чотири бінарні системи евтектичного типу:

$\text{Ca}^{2+} \parallel \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ , евтектика  $409^\circ\text{C}$ , 42%  $\text{CaCl}_2$ ;

$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ , евтектика  $624^\circ\text{C}$ , 45%  $\text{CaCl}_2$ ;

$\text{Ba}^{2+} \parallel \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ , евтектика  $497^\circ\text{C}$ , 37%  $\text{BaCl}_2$ ;

$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{NO}_3^-$ , евтектика  $510^\circ\text{C}$ , 30%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Потрійні евтектики містять:

$E_1$  (евтектика  $360^\circ\text{C}$ , 20%  $\text{CaCl}_2$ , 52%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 28%  $\text{BaCl}_2$ );

$E_2$  (евтектика  $397^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 52%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 38%  $\text{BaCl}_2$ ).

Діагональ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{BaCl}_2$  є стабільною. Побудуйте ортогональну проекцію діаграми плавкості потрійної взаємної системи на квадрат складу (Йенеке). Визначте напрямки йонного обміну.

### Запитання для самоконтролю до розділу 3

1. Фазові переходи. Плавлення, кристалізація, випаровування, поліморфні перетворення, скраплення газів, сублімація.
2. Рідкі кристали.
3. Правило фаз Гіббса. Незалежний компонент. Число ступенів свободи.
4. Діаграма стану речовини в координатах «температура – тиск».
5. Які умови відповідають потрійній точці і критичній точці на діаграмі стану води?

6. Застосування рівняння Клапейрона-Клаузіуса, його відповідність елементам діаграми стану.
7. У чому суть методу фізико-хімічного аналізу?
8. Метод термічного фазового аналізу. Криві охолодження та нагріву.
9. У чому суть явища «переохолодження»?
10. Основні типи діаграм плавкості двокомпонентних систем.
11. Правило важеля.
12. Які елементи діаграми плавкості бінарної системи відповідають нонваріантній рівновазі?
13. Як за допомогою термічного фазового аналізу встановити факт утворення в системі твердих розчинів?
14. Який вигляд має діаграма плавкості бінарної системи з утворенням хімічної сполуки?
15. Зображення складу потрійних систем за допомогою правильного трикутника.
16. Як визначити склад потрійної суміші на трикутнику Гіббса-Розебома?
17. Діаграма плавлення потрійної системи – ортогональна проекція поверхні ліквідус на трикутник складу.

## РОЗДІЛ 4. МОЛЕКУЛЯРНІ РОЗЧИНИ

**Приклад 4.1.** При  $T = 298\text{K}$  тиск пари води дорівнює  $3159,7 \text{ Н/м}^2$ .  
Обчисліть тиск пари над водою, яка містить 10 мас. % гліцерину.

Розв'язування:

За законом Рауля:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{\Delta p}{p^0} = \frac{v_2}{v_1 + v_2} = N_2.$$

Обчислюємо мольну частку гліцерину.

$M(\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_8) = 92 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$ ;

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{0,10/92}{0,90/18 + 0,10/92} = 0,0216.$$

Знаходимо  $p$ :

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = 0,0216; p = p^0(1 - 0,0216) = 3159,7(1 - 0,0216) = 3091,5 \text{ (Н/м}^2\text{)} = 3091,5 \text{ Па.}$$

**Відповідь:  $p = 3091,5 \text{ Па}$ .**

**Приклад 4.2.** При  $T = 315\text{K}$  тиск насиченої пари над водою дорівнює  $8,2 \text{ кПа}$ . На скільки знизиться тиск пари при даній температурі, якщо в  $540 \text{ г}$  води розчинити  $36 \text{ г}$  глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?

Розв'язування:

За рівнянням Рауля необхідно обчислити  $\Delta p$ :

$$\Delta p = p^0 \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2};$$

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$ ;  $v_1 = 540/18 = 30 \text{ (моль)}$ ;

$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$ ;  $v_2 = 36/180 = 0,2 \text{ (моль)}$ ;

$$\text{Звідси } \Delta p = 8,2 \cdot \frac{0,2}{30 + 0,2} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ (кПа)} = 54 \text{ Па.}$$

**Відповідь:  $54 \text{ Па}$ .**



**Приклад 4.3.** Обчисліть температуру замерзання розчину, який містить 54 г глюкози  $C_6H_{12}O_6$  у 250 г води.

Розв'язування:

За формулою:  $\Delta T_3 = K \cdot \frac{1000 \cdot g}{M \cdot G}$  можна обчислити  $T_3$  та  $M$ .

За умовою задачі вимагається визначити  $T_3$ .

$$\Delta T_3 = 1,86 \cdot \frac{1000 \cdot 54}{180 \cdot 250} = 2,2 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Отже, температура замерзання розчину - 2,2 ( $^\circ\text{C}$ ).

**Відповідь: -2,2 ( $^\circ\text{C}$ ).**

**Приклад 4.4.** Обчисліть температуру кипіння  $CCl_4$ , якщо до нього додати 2,5 мас. % сірки. Чистий  $CCl_4$  кипить при 349,8 К. Питома теплота випаровування  $CCl_4$  становить 195,72 кДж/кг.

Розв'язування:

Підвищення температури кипіння визначаємо за формулою:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m;$$

$$E = \frac{R \cdot T_{\text{кип.}}^2}{1000 \cdot L_{\text{вип.}}} = \frac{8,314 \cdot 349,8^2}{195,72 \cdot 10^3} = 5,2;$$

$$C_m = \frac{2,5 \cdot 1000}{97,5 \cdot 32} = (0,8 \text{ моль/кг});$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = 5,2 \cdot 0,8 = 4,16 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Отже, розчин сірки у  $CCl_4$  буде кипіти при температурі

$$T = 349,8 + 4,16 = 353,96 \text{ К.}$$

**Відповідь:  $T_{\text{кип.}} = 353,96 \text{ К.}$**

**Приклад 4.5.** Розчин, який містить 0,8718 кмоль/м<sup>3</sup> цукру, при  $T = 298\text{К}$  ізотонічний з розчином натрій хлориду, який містить 0,5 кмоль/м<sup>3</sup>  $NaCl$ . Обчисліть уявний ступінь дисоціації і ізотонічний коефіцієнт для натрій хлориду.

Розв'язування:

Для розчину цукру осмотичний тиск визначається рівнянням:

$P_{\text{осм.}} = C_1RT$ , де  $C_1$  – концентрація цукру у розчині;

Для розчину NaCl осмотичний тиск визначається за рівнянням:

$$P_{\text{осм.}} = i \cdot C_2RT,$$

де  $C_2$  – концентрація NaCl у розчині, моль/л;

$i$  – ізотонічний коефіцієнт.

Враховуючи, що ці розчини ізотонічні, то  $C_1RT = i \cdot C_2RT$ ,

$$\text{звідси } i = \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,8718}{0,5} = 1,7436.$$

За рівнянням, що зв'язує  $\alpha$  та  $i$ :  $i = 1 + \alpha (K - 1)$ , визначаємо  $\alpha$ ,  
( $K = 2$ ):

$$\alpha = \frac{1,7436 - 1}{2 - 1} = 0,7436.$$

**Відповідь:  $i = 1,7436$ ;  $\alpha = 0,7436$ .**

### Задачі для самостійного розв'язання

**4.1.** Тиск пари води при 313К дорівнює 7375,4 Н/м<sup>2</sup>. Обчисліть за даної температури тиск пари розчину, який містить 9,21 г гліцерину на 0,360 кг води.

**Відповідь: 7338,7 Н/м<sup>2</sup>.**

**4.2.** Обчисліть відносне зниження тиску пари для розчину, який містить 0,01 кмоль нелеткої розчиненої речовини у 500 кг води.

**Відповідь:  $3,6 \cdot 10^{-4}$ .**

**4.3.** Тиск пари над розчином, який містить 5,2 г певної речовини у 117,0 г води, дорівнює 3,07 кПа, тиск водяної пари за цієї температури дорівнює 3,12 кПа. Визначте молярну масу речовини.

**Відповідь: 49,2 г/моль.**

**4.4.** Для приготування антифризу взяли 25 кг води та 9 кг етиленгліколю. Визначте температуру замерзання антифризу.

**Відповідь:  $-10,8^{\circ}\text{C}$ .**

**4.5.** Який з розчинів буде замерзати при нижчій температурі: 10%-й розчин гліцерину чи 10%-й розчин глюкози?

**Відповідь: розчин гліцерину.**

**4.6.** Обчисліть молекулярну масу речовини, якщо його наважка в 1,5011 г була розчинена в 24,98 мл води і вимірне зниження температури замерзання становить  $\Delta T = 1,31^{\circ}\text{C}$ .

**Відповідь: 84,6.**

**4.7.** Розчин, який містить 7,92 г певної речовини в 78 г бензолу замерзає при  $4,16^{\circ}\text{C}$ . Температура замерзання бензолу дорівнює  $5,45^{\circ}\text{C}$ ,  $K_{\text{C}_6\text{H}_6} = 5,07$ . Обчисліть молекулярну масу речовини.

**Відповідь: 399.**

**4.8.** Обчисліть молекулярну масу камфори, якщо розчин 12,987 г камфори в 399,6 г діетилового етеру  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  кипить на  $0,453^{\circ}\text{C}$  вище, ніж чистий ефір,  $E_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = 2,02$ ,  $t_{\text{кип.}} = 34,6^{\circ}\text{C}$ .

**Відповідь: 145.**

**4.9.** Обчисліть осмотичний тиск розчину, який містить 16 г сахарози  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в 350 г  $\text{H}_2\text{O}$  при 293К ( $\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$ ).

**Відповідь: 311,3кПа.**

**4.10.** Визначте осмотичний тиск розчину гліцерину з масовою часткою 10% при  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 1,023 \text{ г/см}^3$ .

**Відповідь:  $2,66 \cdot 10^6 \text{ Па}$ .**

**4.11.** Осмотичний тиск розчину гліцерину при  $0^{\circ}\text{C}$  дорівнює 133,3 кПа. Обчисліть осмотичний тиск цього розчину при  $18^{\circ}\text{C}$ .

**Відповідь: 142 кПа.**

**4.12.** Осмотичний тиск водного розчину гемоглобіну, що містить 32 г/л речовини при 17°C дорівнює 4,384 кПа. Обчисліть молекулярну масу гемоглобіну.

**Відповідь:  $1,78 \cdot 10^4$ .**

**4.13.** При 17°C осмотичний тиск розчину сечовини дорівнює 120 кПа. Яким буде осмотичний тиск, якщо розчин розбавити втричі, а температуру підвищити до 30°C?

**Відповідь: 41,8 кПа.**

**4.14.** Скільки грамів глюкози  $C_6H_{12}O_6$  має знаходитися в 0,5 л водного розчину, щоб його осмотичний тиск був таким же, як розчину, в 1 л якого міститься 9,3 г гліцерину (температура одна і та ж).

**Відповідь: 9 г.**

**4.15.** Обчисліть концентрацію водного розчину глюкози, якщо цей розчин при 291К ізотонічний з розчином, який містить 0,5 моль  $CaCl_2$  в 1 л розчину, до того ж уявний ступінь дисоціації кальцій хлориду при вказаній температурі становить 65,4%.

**Відповідь: 1,154М.**

**4.16.** Визначте тиск пари розчину при 40°C, що містить глюкозу масою 3,6 г у воді масою 250 г. Тиск пари води при тій же температурі дорівнює 73,74 гПа.

**Відповідь: 73,63 гПа.**

**4.17.** Тиск пари розчину, що містить анілін масою 0,425 г в ефірі масою 100 г при 20°C дорівнює 587,7 гПа. Тиск пари над чистим ефіром при цій же температурі 589,7 гПа. Визначте молекулярну масу аніліну.

**Відповідь: 92,55.**

**4.18.** Визначте масову частку сечовини (%) у водному розчині, якщо тиск пари над ним на 1% менший тиску пари води при тій же температурі.

**Відповідь: 3,26%.**

**4.19.** Обчисліть концентрацію (мас. %) фізіологічного розчину NaCl, якщо він ізотонічний з осмотичним тиском крові, який дорівнює  $8,104 \cdot 10^5$  Па, ( $\alpha \approx 1$ ).

**Відповідь: 0,96%.**

#### **Запитання для самоконтролю до розділу 4**

1. Як з концентрації розчину у масових % вирахувати молярність, моляльність та мольну частку розчиненої речовини в розчині?
2. Чому кількісні закономірності залежності властивості від концентрації відомі тільки для розведених розчинів?
3. Чому тиск пари на розчині менший, ніж над чистим розчинником? Закон Рауля.
4. Чому розчини замерзають при нижчій температурі, ніж розчинник?
5. Чи залежить зниження температури замерзання від природи розчинника і розчиненої речовини? Відповідь пояснити.
6. За яким рівнянням можна теоретично розрахувати криоскопічну сталу?
7. Як розрахувати молекулярну масу нелеткої невідомої речовини криоскопічним методом?
8. Чому розчини киплять при вищій температурі, ніж розчинник?
9. Як розрахувати молекулярну масу нелеткої невідомої речовини ебуліоскопічним методом?

10. Закон Вант-Гоффа для осмотичного тиску. Причини осмосу.
11. Яке значення має осмос для тургору?
12. Чи будуть ізотонічними 10% розчин цукру і 10% розчин глюкози?
13. Чому розчинність окремих газів ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) відхиляється від закону Генрі?
14. Чому тиск насиченої пари над розчинами летких рідких речовин має негативні відхилення від закону Рауля?

## **РОЗДІЛ 5. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

**Приклад 5.1.** Ступінь дисоціації оцтової кислоти в 0,1М розчині дорівнює  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Обчисліть  $K_D$  і рК.

Розв'язування:

1. Для розв'язування задачі використаємо математичний вираз

закону розведення Оствальда:  $K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$ ;

$$K_D = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 1,32 \cdot 10^{-2}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

2. Знаходимо рК:  $pK = -\lg K_D = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,75$ .

**Відповідь:  $1,76 \cdot 10^{-5}$ ; 4,75.**

**Приклад 5.2.** Обчисліть рН у 0,1М розчині оцтової кислоти.  $K_D = 1,7 \cdot 10^{-5}$ .

Розв'язування:

1. Скористуємось коротким виразом закону розведення:

$$K_D = \alpha^2 C, \text{ звідси } \alpha = \sqrt{K_D / C} = 0,013.$$

2. Оскільки  $\alpha \cdot C = [H^+]$  для одноосновної кислоти, то:

$$[H^+] = 0,013 \cdot 0,1 = 0,0013 \text{ (моль/л)}.$$

$$pH = -\lg [H^+] = 2,88$$

**Відповідь: 2,88.**

**Приклад 5.3.** Обчисліть при 373К тиск насиченої пари води над розчином, який містить 5 г NaOH у 180 г води. Уявний ступінь дисоціації NaOH дорівнює 0,8.

Розв'язування:

1. Знаходимо ізотонічний коефіцієнт:

$$i = 1 + \alpha(K - 1) = 1 + 0,8(2 - 1) = 1,8.$$

2. Зниження тиску пари над розчином обчислюємо за рівнянням:

$$\frac{\Delta p}{p} = i \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2};$$

$p$  при 373 К = 101325 Па (дорівнює атмосферному тискові);

$M(\text{NaOH}) = 40$  г/моль;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль.

$$\text{Отже, } v_1 = \frac{180 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 10 \text{ моль}; v_2 = \frac{5 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,125 \text{ моль.}$$

$$\Delta p = 101325 \cdot 1,8 \cdot \frac{0,125}{10+0,125} = 2252 \text{ Па.}$$

3. Знаходимо тиск насиченої пари над розчином:

$$p' = p - \Delta p = 101325 - 2252 = 99073 \text{ (Па)} \approx 99 \text{ кПа.}$$

**Відповідь: 99 кПа.**

**Приклад 5.4.** Обчисліть концентрацію  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  та рН буферного розчину, утвореного змішуванням  $1,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$   $0,25\text{М}$  розчину оцтової кислоти та  $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$   $2,4\text{М}$  розчину натрій ацетату;  $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$ .

Розв'язування:

1. Знаходимо сумарний об'єм після змішування:

$$1,45 \cdot 10^{-3} + 7,8 \cdot 10^{-3} = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ (м}^3\text{)}.$$

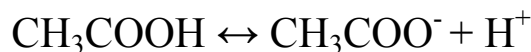
2. Концентрація кислоти після змішування складає:

$$C_{\text{к}} = \frac{1,45 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25}{9,25 \cdot 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

3. Концентрація солі:

$$C_{\text{с}} = \frac{7,8 \cdot 10^{-3} \cdot 2,4}{9,25 \cdot 10^{-3}} = 2,02 \text{ (моль/л)}.$$

4. При змішуванні слабкої кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) та її солі, яка є сильним електролітом, утворюється буферна суміш. Йони Гідрогену утворюються внаслідок дисоціації слабого електроліту, кислоти:



5. Користуючись константою дисоціації, обчислюємо:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \cdot \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}};$$

$$[\text{H}^+] = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{3,9 \cdot 10^{-2}}{2,02} = 3,28 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)};$$

6. Йонний добуток води  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  дорівнює  $10^{-14}$ , тому:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,28 \cdot 10^{-7}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)};$$



7. рН буферної суміші:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (3,28 \cdot 10^{-7}) \approx 6,5.$$

**Відповідь:  $3,28 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $3 \cdot 10^{-7}$  моль/л; 6,5.**

**Приклад 5.5.** Питома електропровідність розчину натрій гідроксиду з масовою часткою лугу 10% при 18°C дорівнює 0,3124 См/см ( $\rho = 1,113$  г/см<sup>3</sup>).  $\lambda_{\infty} = 217,5$  См · см<sup>2</sup>/моль. Визначте уявний ступінь дисоціації лугу і концентрацію гідроксид йонів.

Розв'язування:

1 кг розчину містить  $0,1 \cdot 1000$  г = 100 г NaOH.

$$\nu (\text{NaOH}) = \frac{m (\text{NaOH})}{M (\text{NaOH})} = \frac{100 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 2,5 \text{ моль}.$$

$$V(\text{розч.}) = \frac{m (\text{розч.})}{\rho} = \frac{1000 \text{ г}}{1,113 \text{ г/см}^3} = 898,5 \text{ см}^3 \text{ або } 8,985 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

$$C (\text{розч.}) = \frac{\nu (\text{NaOH})}{V (\text{розч.})} = \frac{2,5 \text{ моль}}{8,985 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3} = 2,81 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3.$$

$$\lambda = \frac{\sigma}{C} = \frac{0,3124 \cdot 10^2 \text{ См/м}}{2,81 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^2} = 0,01111 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \text{ або } 111,1 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}.$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{111,1}{217,5} = 0,51 \text{ або } 51\%.$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C = 0,51 \cdot 2,81 \text{ моль} = 1,4331 \text{ моль/л}.$$

**Відповідь: 51%; 1,4331 моль/л.**

**Приклад 5.6.** При 25°C еквівалентні електропровідності при нескінченному розведенні розчинів натрій ацетату, хлоридної кислоти і натрій хлориду відповідно дорівнюють 91,1; 426 і 126,4 См · см<sup>2</sup>/моль. Число переносу катіона в розчині натрій ацетату за даних умов дорівнює 0,55. Визначте еквівалентну електропровідність розчину оцтової кислоти при нескінченному розбавленні і абсолютні швидкості йонів, що входять до її складу.

Розв'язування:

Оцтова кислота – слабкий електроліт.  $\lambda_{\infty}$  визначають за законом Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{к}} + l_{\text{а}} = l_{\text{H}^+} + l_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

За умовою:

$$I_{\text{Na}^+} + I_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 91,1 \quad (1);$$

$$I_{\text{H}^+} + I_{\text{Cl}^-} = 426 \quad (2);$$

$$I_{\text{Na}^+} + I_{\text{Cl}^-} = 126,4 \quad (3).$$

Для того, щоб знайти  $\lambda_\infty$  оцтової кислоти ( $I_{\text{H}^+} + I_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ ) необхідно (1) і (2) рівняння додати і від цієї суми відняти (3) рівняння:

$$\lambda_\infty = I_{\text{H}^+} + I_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 91,1 + 426 - 126,4 = 390,7.$$

Число переносу  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ :

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1 - n_{\text{Na}^+} = 1 - 0,55 = 0,45.$$

За означенням:

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{I_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\lambda_\infty}; \quad I_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = v_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot F.$$

Звідси:

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{v_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot F}{\lambda_\infty}, \quad \text{а} \quad v_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \lambda_\infty}{F}$$

$$v_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{0,45 \cdot 91,1}{96500} = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ (см}^2\text{/В}\cdot\text{с)}.$$

Абсолютну швидкість катіону  $\text{H}^+$  знаходимо з формули:

$$\lambda_\infty = F (v_{\text{H}^+} + v_{\text{CH}_3\text{COO}^-});$$

$$v_{\text{H}^+} = \frac{\lambda_\infty}{F} - v_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{390,7}{96500} - 4,25 \cdot 10^{-4} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ (см}^2\text{/В}\cdot\text{с)}.$$

**Відповідь: 390,7;  $4,25 \cdot 10^{-4}$  і  $3,6 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В·с.**

### Задачі для самостійного розв'язання

**5.1.** Осмотичний тиск 0,05 М розчину електроліту дорівнює 272,5 кПа при 273 К. Уявний ступінь дисоціації складає 70%. На скільки йонів дисоціює молекула електроліту?

**Відповідь: 3.**

5.2. Обчисліть осмотичний тиск розчину при  $0^{\circ}\text{C}$ , який містить  $11,5 \cdot 10^{-3}$  г  $\text{HCl}$  в 1 кг води, якщо уявний ступінь дисоціації  $\text{HCl}$  дорівнює 95%.

**Відповідь: 1394,5 Па.**

5.3. Обчисліть  $\text{pH}$  0,01M розчину оцтової кислоти, якщо  $K_{\text{д}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ .

**Відповідь: 3,4.**

5.4. Концентрація  $\text{OH}^-$  у 0,05M розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 298K дорівнює  $1,085 \cdot 10^{-11}$ . Обчисліть  $K_{\text{д}}$  кислоти.

**Відповідь:  $1,7 \cdot 10^{-5}$ .**

5.5. Обчисліть  $[\text{H}^+]$  в амоніачному буферному розчині з  $\text{pH} = 9,37$ .

**Відповідь:  $4,266 \cdot 10^{-10}$  моль/л.**

5.6. Обчисліть  $\text{pH}$  буферної суміші, яка містить 0,1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 0,1M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

**Відповідь: 4,77.**

5.7. Як зміниться ступінь дисоціації оцтової кислоти молярної концентрації 0,1 моль/л, якщо до нього додати таку кількість натрій ацетату, щоб його концентрація в розчині стала 0,1 моль/л.  $K_{\text{д}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha(\text{CH}_3\text{COONa}) = 79\%$ .

**Відповідь: зменшиться в 60,5 разів.**

5.8. Скільки кг  $\text{NH}_4\text{Cl}$  необхідно розчинити у  $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  0,5M розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ , щоб  $\text{pH}$  утвореної суміші дорівнював 10?

**Відповідь:  $9,63 \cdot 10^{-5}$  кг.**

5.9. Яким електролітом (сильним чи слабким) є натрій йодид в етиловому спирті, якщо розчин, який містить 0,506 г солів 32,5 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , кипить при 350,59K. Чистий етанол кипить при 350,4K,  $E = 1,04$ .

**Відповідь:  $\alpha = 76\%$  (сильний).**

**5.10.** Тиск пари води при  $90^{\circ}\text{C}$  дорівнює 701 гПа. При розчиненні у воді масою 100 г барій хлориду масою 3,4 г тиск пари знизився на 5,1 гПа. Обчисліть уявний ступінь дисоціації барій хлориду в цьому розчині.

**Відповідь: 77%.**

**5.11.** Розчин, який містить калій сульфат масою 2,85 г у воді масою 100 г, кипить при температурі  $100,2^{\circ}\text{C}$ . Обчисліть уявний ступінь дисоціації, якщо ебуліоскопічна стала води дорівнює  $0,512 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ .

**Відповідь: 69 %.**

**5.12.** Водний розчин, який містить 11,07 г барій нітрату у 100 мл, ізотонічний з розчином глюкози молярної концентрації 0,912 моль/л. Обчисліть уявний ступінь дисоціації барій нітрату в цьому розчині.

**Відповідь: 57,5%.**

**5.13.** Обчисліть ізотонічний коефіцієнт і уявний ступінь дисоціації солі, якщо розчин, який містить натрій сульфат масою 2,25 г у воді масою 100 г, кипить при  $100,186^{\circ}\text{C}$ . Ебуліоскопічна стала води  $0,512 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ .

**Відповідь: 2,29; 64,7%.**

**5.14.** Як зміниться ступінь дисоціації розчину амоній гідроксиду молярної концентрації 0,1 моль/л, якщо до нього додати таку кількість сухого амоній хлориду, щоб його молярна концентрація у розчині стала 0,1 моль/л? Константа дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$  дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Дисоціацію  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вважати повною.

**Відповідь: зменшиться в 74,5 рази.**

**5.15.** Константа дисоціації метанової кислоти  $1,77 \cdot 10^{-4}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ), а пропанової –  $1,34 \cdot 10^{-5}$ . Визначте відношення  $[\text{H}^+]$  в еквімолярних розчинах кислот.

**Відповідь: 3,63 : 1.**

**5.16.** Обчисліть рН фосфатної буферної суміші, приготованої з 0,2Н розчину  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  об'ємом 50 мл та 0,4Н розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  об'ємом 20 мл.  $K(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 1 \cdot 10^{-7}$ . Ступінь дисоціації  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{HPO}_4^-$  вважати рівною 1.

**Відповідь: рН = 6,9.**

**5.17.** Питома електропровідність розчину пропанової кислоти молярною концентрацією 0,678 моль/л при  $18^{\circ}\text{C}$  дорівнює  $9,25 \cdot 10^{-2}$  См/м.  $\lambda_{\infty} = 3,46 \cdot 10^{-2}$  См  $\cdot$  м<sup>2</sup>/моль. Визначте ступінь і константу дисоціації кислоти і концентрацію протонів.

**Відповідь: 0,39%;  $2,67 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $1,05 \cdot 10^{-5}$ .**

**5.18.** При  $25^{\circ}\text{C}$  еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні розчинів натрій хлорацетату, натрій хлориду і хлоридної кислоти відповідно дорівнюють 90; 126,4 і 426 См  $\cdot$  см<sup>2</sup>/моль. Обчисліть еквівалентну електропровідність при нескінченному розбавленні розчину хлороцтової кислоти.

**Відповідь: 389,6 См  $\cdot$  см<sup>2</sup>/моль.**

**5.19.** При  $18^{\circ}\text{C}$  абсолютні швидкості йонів Цезію і Хлору відповідно дорівнюють  $6,98 \cdot 10^{-4}$  і  $6,76 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В  $\cdot$  с. Питома електропровідність цезій хлориду при розбавленні 1000 л дорівнює  $1,306 \cdot 10^{-4}$  См/см. Обчисліть ступінь дисоціації солі в даному розчині.

**Відповідь: 98,5%.**

**Запитання для самоконтролю до розділу 5**

1. У чому причина відхилення розчинів електролітів від законів Рауля і Вант-Гоффа?
2. Що таке ізотонічний коефіцієнт? У чому його фізична сутність?
3. Що підтверджує дисоціацію солей, лугів і кислот у водному розчині?
4. Які основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса? Які доповнення були внесені до неї І.А. Каблуковим?
5. Що таке ступінь електролітичної дисоціації? Якими методами він визначається? Як змінюється ступінь електролітичної дисоціації з розведенням електроліту?
6. Чи залежить електропровідність розчинів від природи електроліту, заряду йонів, температури, концентрації, гідратації? Відповідь поясніть.
7. Чому концентраційна залежність питомої і еквівалентної електропровідностей розчинів одного й того ж електроліту не співпадають?
8. Як визначити ступінь електролітичної дисоціації за експериментальними даними з електропровідності?
9. Яка причина аномальної рухливості йонів води?
10. Закон Кольрауша.
11. Що лежить в основі методу кондуктометричного титрування?
12. Якими методами слід визначати аналітичну кислотність і активну кислотність?
13. Який фізичний зміст коефіцієнту активності?
14. Йонний добуток води. Чи залежить він від температури?
15. Як вирахувати рН буферного розчину?
16. У чому причина чутливості індикаторів при зміні рН?

17. Чи зміниться ступінь дисоціації слабкого електроліту при додаванні до його розчину сильного електроліту з однойменним іоном?
18. Йонна сила розчинів.

**РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОХІМІЯ**  
**ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ. ЕЛЕКТРОРУШІЙНА СИЛА**

**Приклад 6.1.** Обчисліть електродний потенціал цинку, що знаходиться в розчині його солі з концентрацією йонів  $Zn^{2+}$  0,001 моль/л.

Розв'язування:

3. За рівнянням Нернста:  $\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Zn^{2+}}$ .

4.  $Zn^{2+} - 2e^- \rightarrow Zn$ , отже  $n = 2$ .  $\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$  (за довідником).

5.  $\varphi = -0,76V + \frac{0,059}{2} \lg (0,001 \text{ моль/л}) = -0,85V$ .

**Відповідь: -0,85В.**

**Приклад 6.2.** Обчисліть ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента при концентрації йонів у розчині 1 моль/л і стандартних умовах.

Розв'язування:

Оскільки  $a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1$  моль/л і за довідником:

$\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$ ;  $\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$ , то:

$E = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34V - (-0,76V) = 1,10 V$ .

**Відповідь: 1,10В.**

**Приклад 6.3.** Обчисліть ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента, якщо концентрації розчинів дорівнюють:  $ZnSO_4 - 0,02M$ ;  $CuSO_4 - 0,3M$ , а коефіцієнти активності відповідно дорівнюють 0,98 та 0,91.

Розв'язування:

1. ЕРС обчислюємо за рівнянням Нернста:

$$2. E = (\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{2+}}) - (\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{2+}}) =$$

$$\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

3. Активні концентрації йонів визначаємо так:

$a_{Zn^{2+}} = 0,98 \cdot 0,02 \text{ моль/л} = 0,0196 \text{ моль/л}$ ;

$a_{Cu^{2+}} = 0,91 \cdot 0,3 \text{ моль/л} = 0,273 \text{ моль/л}$ .



4. Підставляємо числові значення у рівняння, попередньо визначивши за довідником нормальні потенціали цинкового та мідного електродів:

$$E = 0,34\text{В} - (-0,76\text{В}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,0196 \text{ моль/л}}{0,273 \text{ моль/л}} = 1,066\text{В}.$$

**Відповідь: 1,066 В.**

**Приклад 6.4.** ЕРС елемента  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв.})}, \text{KCl} (\text{насич.}) // \text{х.г.}, \text{H}^+ / \text{Pt}$  при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює  $0,142 \text{ В}$ . Потенціал насиченого каломельного електроду дорівнює  $0,2438\text{В}$ , а стандартний потенціал хінгідронного електроду дорівнює  $0,699\text{В}$ . Обчисліть рН розчину.

Розв'язування:

1. Потенціал хінгідронного електроду залежить від активності йонів  $\text{H}^+$  і відображається рівнянням:

$$\varphi_{\text{х.г.}} = \varphi^\circ_{\text{х.г.}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi^\circ_{\text{х.г.}} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

2. Записуємо вираз для ЕРС даного елемента:

$$E = \varphi_{\text{х.г.}} - \varphi_{\text{кал.}} = 0,699 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - 0,2438 = 0,4552 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

3. Знаходимо рН розчину:

$$\lg a_{\text{H}^+} = \frac{0,142 - 0,4552}{0,059} = -5,308; \quad \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = 5,308.$$

**Відповідь: 5,308.**

**Приклад 6.5.** ЕРС елемента  $\text{Ag} / \text{AgCl}_{\text{тв.}}, \text{KCl} // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$  дорівнює  $0,445\text{В}$  при  $25^\circ\text{C}$ ,  $a(\text{KCl}) = 0,077$ ,  $a(\text{AgNO}_3) = 0,072$ . Обчисліть добуток розчинності та розчинність  $\text{AgCl}$ .

Розв'язування:

1. ЕРС цього концентраційного елемента визначаємо за рівнянням:

$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_1}{a_2}$ ,  $a_1 = 0,072$ ,  $a_2$  – концентрація йонів срібла, яка дорівнює концентрації розчиненого AgCl у розчині KCl,  $n = 1$ . Підставляємо значення величин у рівняння:

$$0,445 = 0,059 \lg \frac{0,072}{a_2}, \lg a_2 = 9,306.$$

$a_2 = 2,024 \cdot 10^{-9}$  (моль/л) – розчинність AgCl у розчині KCl.

2. Знаходимо ДР AgCl. Активність йонів  $\text{Ag}^+$  у цьому розчині дорівнює  $2,024 \cdot 10^{-9}$  моль/л, а активність йонів  $\text{Cl}^-$  дорівнює  $0,077$  моль/л, тому що із солі AgCl внаслідок її поганої розчинності утворюється мало йонів  $\text{Cl}^-$  та величиною їх активності можна знехтувати.

$$\text{ДР (AgCl)} = 2,024 \cdot 10^{-9} \cdot 0,077 = 1,557 \cdot 10^{-10}$$

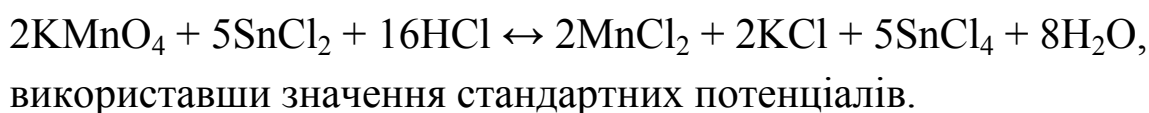
3. Для водного розчину AgCl (без KCl). Знайдемо його розчинність:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \text{розчинність AgCl.}$$

$$\sqrt{\text{ДР (AgCl)}} = \sqrt{1,557 \cdot 10^{-10}} = 1,247 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

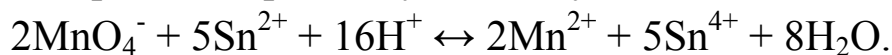
**Відповідь:** ДР (AgCl) =  $1,557 \cdot 10^{-10}$ , розчинність AgCl дорівнює  $1,247 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**Приклад 6.6.** Обчисліть константу рівноваги реакції:



Розв'язування:

1. Запишемо рівняння реакції у йонному вигляді



У гальванічному елементі на негативному електроді відбувається процес окислення:  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$ , а на позитивному – відновлення:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Константа рівноваги хімічної реакції може бути обчислена

за рівнянням:  $E^\circ = \frac{0,059}{n} \lg K$ , бо звідси  $\lg K = \frac{E^\circ \cdot n}{0,059}$ .

2. Беремо довідникові значення електродних потенціалів та робимо обчислення:  $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+}} - \varphi^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = 1,507 - 0,151 = 1,356$ .

$n = 10$ , оскільки згідно рівняння у реакції беруть участь 10 електронів.

$$\lg K = \frac{1,356 \cdot 10}{0,059} = 230, K = 10^{230}.$$

**Відповідь:**  $K = 10^{230}$ ; таке велике значення константи свідчить про те, що реакція між калій перманганатом та станум(II) хлоридом у кислому середовищі практично відбувається до кінця.

**Приклад 6.7.** Обчисліть потенціал цинку в 0,0054М розчині  $\text{ZnCl}_2$  при  $18^{\circ}\text{C}$ , якщо еквівалентна електропровідність розчину  $\text{ZnCl}_2$  даної концентрації при  $18^{\circ}\text{C}$  дорівнює  $87,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ , а еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні дорівнює  $113,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Нормальний потенціал цинкового електроду дорівнює  $-0,76\text{В}$ .

Розв'язування:

1. Для обчислення потенціалу електроду першого роду використаємо рівняння Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

2. Активну концентрацію йонів цинку у розчині визначаємо за допомогою обчислення уявного ступеня дисоціації із застосуванням значень еквівалентної електропровідності:

$$\gamma_{\text{ZnCl}_2} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{87}{113,7} = 0,765;$$

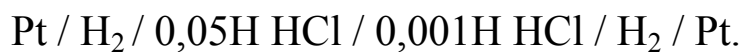
$$a_{\text{Zn}^{2+}} = C \cdot \gamma = 0,005 \cdot 0,765 = 0,003825\text{М};$$

3. Підставляємо відомі величини у рівняння Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{8,314 (273+18)}{2 \cdot 96500} \ln 0,003825 = -0,83(\text{В}).$$

**Відповідь:**  $-0,83 \text{ В}$ .

**Приклад 6.8.** Обчисліть при 18<sup>0</sup>С величину дифузійного потенціалу на межі двох розчинів НСІ, з яких один 0,051Н, а другий 0,001Н. Еквівалентна електропровідність першого розчинудорівнює 360 Ом<sup>-1</sup> · см<sup>2</sup>, а другого 377 Ом<sup>-1</sup> · см<sup>2</sup>. Рухливості йонів Н<sup>+</sup>і СІ<sup>-</sup>при нескінченному розведенні відповідно дорівнюють 315 Ом<sup>-1</sup> · см<sup>2</sup> і 66,3 Ом<sup>-1</sup> · см<sup>2</sup>. Визначте знак більш концентрованого розчину НСІ. Враховуючи знайдену величину дифузійного потенціалу, обчисліть ЕРС елемента:



Розв'язування:

1. Величину дифузійного потенціалу обчислюємо за рівнянням:
2.  $\varphi_{\text{Д}} = \frac{l_{\text{к}} - l_{\text{а}}}{l_{\text{к}} + l_{\text{а}}} \cdot 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}$ , де  $a_1 > a_2$ ,  $l_{\text{H}^+} = 315$ ,  $l_{\text{Cl}^-} = 66,3$ ,  $\lambda_{\infty} = 315 + 66,3 = 381,3$ .
3. Активні концентрації розчинів знаходимо, користуючись еквівалентними електропровідностями:

$$a_1 = C_1 \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_{\infty}} = 0,051 \frac{360}{381,3};$$

$$a_2 = C_2 \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_{\infty}} = 0,001 \frac{377}{381,3};$$

4. Підставляємо значення величин та знаходимо дифузійний потенціал:  $\varphi_{\text{Д}} = \frac{315 - 66,3}{315 + 66,3} \cdot 0,059 \lg \frac{0,05 \cdot 360}{0,001 \cdot 377} = 0,0634\text{В}.$

5. Обчислюємо ЕРС елемента:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} - \varphi_{\text{Д}} = 0,059 \lg \frac{0,051 \cdot 360}{0,001 \cdot 377} - 0,0634 = 0,0339(\text{В}).$$

**Відповідь:** ЕРС елемента дорівнює 0,0339В. Концентрований розчин заряджений негативно, бо рухливості йонів Н<sup>+</sup> висока і вони швидше будуть переходити через межу розчинів на бік менш концентрованого.

**Задачі для самостійного розв'язання**

6.1. При температурі 298К електродний потенціал мідного електроду при активності йонів  $\text{Cu}^{2+} = 0,005$  моль/л дорівнює 0,2712В. Обчисліть стандартний потенціал мідного електроду.

**Відповідь: 0,339В.**

6.2. Цинкову пластинку занурили в розчин цинк сульфату, електродний потенціал цинку при цьому виявився рівний -0,847В. Обчисліть концентрацію йонів цинку.

**Відповідь:  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.**

6.3. Обчисліть при 45<sup>0</sup>С потенціал свинцевого електроду, зануреного в 200 см<sup>3</sup> розчину, який містить 0,1 г плюмбум(II) нітрату. Ступінь дисоціації солі в даному розчині 96%.

**Відповідь: -0,2В.**

6.4. ЕРС гальванічного елемента  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3//\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Cd}$  при 25<sup>0</sup>С дорівнює 1,16В. Обчисліть активність йонів Кадмію у розчині  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , якщо розчин  $\text{AgNO}_3$  отриманий розчиненням 0,1 моль  $\text{AgNO}_3$  в 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Відповідь: 0,26моль/л.**

6.5. Обчисліть ЕРС гальванічного елемента при 25<sup>0</sup>С, який містить водневі електроди, занурені у 0,5Н розчин мурашиної і 1Н розчин оцтової кислоти. Константа дисоціації мурашиної кислоти дорівнює  $1,77 \cdot 10^{-4}$ , а оцтової  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

**Відповідь: 0,02В.**

6.6. Обчисліть добуток розчинності  $\text{AgCl}$ , якщо гальванічний елемент, який містить два срібних електроди, заповнені насиченим розчином  $\text{AgCl}$  і 0,05Н, розчином  $\text{AgNO}_3$  при 25<sup>0</sup>С має ЕРС рівну 0,206В. Уявний ступінь дисоціації 0,05Н розчину  $\text{AgNO}_3$  дорівнює 0,83.

**Відповідь:  $1,8 \cdot 10^{-10}$ .**

**6.7.** Обчисліть константу рівноваги реакції:

$4\text{FeCl}_2 + \text{O}_2 + 4\text{HCl} \leftrightarrow 4\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , якщо  $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В}$ ;  
 $\varphi^\circ_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = 1,23\text{В}$ .

**Відповідь:  $1,33 \cdot 10^{31}$ .**

**6.8.** Обчисліть ЕРС свинцевого акумулятора при  $25^\circ\text{C}$ , в якому розчинності  $\text{PbSO}_4$  і  $\text{PbO}_2$  в 20%-ому розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідно дорівнюють  $5 \cdot 10^{-6}$  і  $0,91 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Нормальний потенціал  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$  дорівнює  $-0,126\text{В}$ ,  $\varphi_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}}$  дорівнює  $1,685\text{В}$ .

**Відповідь: 1,9В.**

**6.9.** Обчисліть при  $18^\circ\text{C}$  величину дифузійного потенціалу, який виник на межі 0,01Н розчину  $\text{HCl}$  і 0,01Н розчину  $\text{LiCl}$ , якщо рухливості йонів  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  і  $\text{Cl}^-$  відповідно дорівнюють: 315; 32,6 та  $66,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Ступінь дисоціації речовин вважати 100%.

**Відповідь: 0.**

## ЕЛЕКТРОЛІЗ

**Приклад 6.9.** Скільки часу потрібно пропускати струм силою 2 А крізь 0,1Н розчин  $\text{NiSO}_4$ , щоб повністю виділити нікель з 500 мл розчину? Вихід за струмом вважати рівним 90%.

Розв'язування:

1. За об'єднаним законом Фарадея:  $m = \frac{E_m \cdot I \cdot t}{F}$ , звідси  $t = \frac{m \cdot F}{E_m \cdot I}$ .
2. Масу нікелю, яка знаходиться у розчині можна визначити за рівнянням:  $m = C_H \cdot E_m \cdot V$ .

$$3. \text{ Поєднуємо обидва рівняння: } t = \frac{C_H \cdot E_m \cdot V \cdot F}{E_m I} = \frac{C_H \cdot V \cdot F}{I}.$$

Остаточний вигляд рівняння отримає, якщо врахувати вихід за струмом ( $\eta$ ):  $t = \frac{C_H \cdot V \cdot F}{\eta \cdot I}$ ;

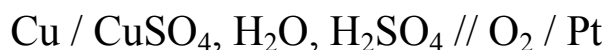
$$4. \text{ Виконуємо обчислення: } t = \frac{0,1 \cdot 0,5 \cdot 96500}{0,9 \cdot 2} = 2680 \text{ (с)} = 44 \text{ хв } 40 \text{ с.}$$

**Відповідь: 44 хв 40 с.**

**Приклад 6.10.** При мідненні деталей часто використовують розчин, який містить  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чи можливо виділити на катоді мідь повністю без виділення водню? Перенапряга кисню на платиновому електроді дорівнює 0,46В, а перенапряга водню на мідному електроді дорівнює 0,23В. Потенціал стандартного кисневого електроду дорівнює 1,23, а мідного 0,34В.

Розв'язування:

1. При електролізі цього електроліту у випадку відновлення йонів Купруму на катоді утворюється гальванічний елемент:



ЕРС зворотного ланцюга можна визначити:

$$E_{\text{зв.л.}} = \varphi_{\text{O}_2, \text{Pt}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}};$$

$$E_{\text{зв.л.}} = 1,23 - 0,34 = 0,89\text{В.}$$

2. Визначаємо напругу розкладання  $\text{CuSO}_4$ :  $E_{\text{роз.}} = 0,89 + 0,46 = 1,35\text{В}$  (перенапряга міді на катоді не беремо до уваги, тому що вона дуже мала).

3. У тому випадку, коли відбувається відновлення йонів  $\text{H}^+$ , виникає гальванічний елемент:  $\text{Cu} / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2 / \text{Pt}$ .

Потенціал нормального водневого електроду дорівнює 0. ЕРС зворотного ланцюга (поляризація) у цьому випадку дорівнює:  $E_{\text{зв.л.}} = 1,23 - 0 = 1,23\text{В}$ , а перенапряга елемента дорівнює:

$$\eta = 0,23 + 0,46 = 0,69\text{В.}$$

4. Визначаємо перенапругу розкладання для другого випадку ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $E_{\text{роз.}} = 1,23 + 0,69 = 1,92\text{В}$ .

**Відповідь:** порівнюючи напругу розкладання  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , робимо висновок, що практично можна виділити мідь з розчину при відсутності виділення водню на катоді.

### Задачі для самостійного розв'язання

**6.10.** Обчисліть масу свинцю, що виділиться на катоді в результаті пропускання струму силою 2А через розплавлений  $\text{PbBr}_2$  протягом 30 хв.

**Відповідь:** 3,86 г.

**6.11.** При проходженні струму крізь розведений розчин сульфатної кислоти за 10 хв. виділився водень об'ємом  $100\text{ см}^3$  при  $18^\circ\text{C}$  і тиску 100,6 кПа. Обчисліть силу струму.

**Відповідь:** 1,3А.

**6.12.** Крізь розчин купрум(II) сульфату, в який опущені мідні електроди, протягом 3 годин пропускали струм силою 1,5 А. Які процеси відбувалися на аноді і катоді? Як змінилася маса аноду?

**Відповідь:** зменшилась на 5,37 г.

**6.13.** При електролітичному осадженні магнію як електроліт використовують розплав магній хлориду. Розрахуйте вихід за струмом, якщо у ванні, що працює при силі струму 40 кА протягом 5 год виділився магній масою 42,6 кг.

**Відповідь:** 47,6%.

**6.14.** Через розчин натрій сульфату протягом 10 хв пропускали струм силою 0,5А. Які продукти і в яких кількостях виділились на



електродах, якщо електроди платинові, а катодний і анодний простори розділені діафрагмою.

**Відповідь:**  $3,1 \cdot 10^{-3}$  г  $\text{H}_2$ ;  $2,487 \cdot 10^{-2}$  г  $\text{O}_2$ ; 0,124 г  $\text{NaOH}$ ; 0,1519 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**6.15.** Металевий предмет з поверхнею  $100 \text{ см}^2$  необхідно покрити шаром нікелю товщиною 0,2 мм ( $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$ ). Яка густина струму і скільки часу необхідно пропускати струм силою 3А, якщо 10% струму втрачається.

**Відповідь:** 6 год;  $300 \text{ А/м}^2$ .

**6.16.** Скільки кисню ( $\text{см}^3$ ) за н.у. повинно виділитись на аноді за час, протягом якого на катоді утворилось 0,132 г срібла?

**Відповідь:** 6,8  $\text{см}^3$ .

**6.17.** Яку кількість електрики потрібно пропустити крізь розчин для нікелювання, щоб праска поверхнею  $500 \text{ см}^3$  покрилася шаром нікелю товщиною 0,015 мм, якщо густина нікелю дорівнює  $8,9 \text{ г/см}^3$ , а вихід за струмом 94%?

**Відповідь:** 22 кКл.

**6.18.** Обчисліть потенціал розкладання  $\text{CdSO}_4$ , якщо перенапругу кадмію на катоді не брати до уваги, а перенапругу кисню на аноді вважати такою, що дорівнює 0,4В. Нормальний потенціал кадмію дорівнює – 0,4В, а нормальний окислювальний потенціал кисню дорівнює 1,23В. Записати рівняння реакції катодного та анодного процесів.

**Відповідь:** 1,23 В.

**Запитання для самоконтролю до розділу 6**

1. Подвійний електричний шар та стрибки потенціалів на межі розподілу фаз.
2. Який механізм утворення стрибка потенціалу на межі метал-розчин?
3. Будова стандартного водневого електроду.
4. Стандартні електродні потенціали у водних розчинах і розплавах.
5. Чому послідовність розташування металів згідно їх електродних потенціалів у електрохімічному ряді напруг не співпадає з їх розташуванням у періодичній системі? (як відновників).
6. Розрахунки потенціалів електродів I і II ряду, амальгамного, газового, редокс-електроду.
7. Причини утворення дифузійного потенціалу на межі двох розчинів і спосіб його усунення.
8. Будова скляного електроду, чутливого до концентрації водневих йонів.
9. Селективні електроди.
10. Електроди порівняння.
11. Як виникає мембранний потенціал? Яке його біологічне значення?
12. Як виникає електричний струм у гальванічному елементі?
13. Звідки береться електрична енергія у гальванічному елементі?
14. Як теоретично розрахувати електрорушійну силу гальванічного елемента?
15. Яким методом можна експериментально визначити ЕРС гальванічного елемента? Його суть.
16. Первинні хімічні джерела струму. Наведіть приклади.
17. Будова і робота свинцевого (сірчаноокислового) акумулятора.
18. Що таке паливний елемент?
19. Будова і робота нормального елемента Вестона.

20. У чому суть електromетричного методу визначення рН? Які електроди використовуються для вимірювання рН?
21. Як знайти ізобарно-ізотермічний потенціал за величиною ЕРС?
22. Наведіть приклад концентраційного ланцюга. Які процеси відбуваються на електродах?
23. Застосування редокс-потенціалів для визначення напрямку окисно-відновної реакції.
24. В яких умовах відбувається електрохімічна корозія металів?
25. Чим відрізняється електрохімічна корозія від хімічної?
26. Чому в присутності кисню процес електрохімічної корозії прискорюється і посилюється?
27. Які гальванічні покриття більш ефективні: анодні чи катодні?
28. У чому суть протекторного захисту металів від корозії?
29. Який механізм захисної дії інгібіторів?
30. Чи можна вважати процес електролізу протилежним роботі гальванічного елемента?
31. Що таке електроліз? Яке його використання?
32. Чи можна отримати електролізом водного розчину калій, хром, мідь? Відповідь обґрунтувати.
33. Які є переваги електролізу розплавів у порівнянні з електролізом розчинів?
34. Чому вихід за струмом не дорівнює 100%?
35. Які є види поляризації і у чому причини її виникнення?
36. Якого походження кисень, що отримується електролізом водних розчинів кисневмісних кислот та їх солей?
37. Які продукти можна одержати електролізом при окисленні аніонів кисневмісних кислот?
38. Що таке ЕРС зворотного ланцюга?

39. Які елементи повинно мати електричне коло для проведення електролізу?
40. Які умови потрібні, щоб анод розчинявся при електролізі?
41. Сутність і призначення полярографічного методу.
42. Діаграма електрохімічної стійкості води.
43. Закони Фарадея.
44. Очищення (рафінування) і розділення металів шляхом електролізу.

## РОЗДІЛ 7. КІНЕТИКА

**Приклад 7.1.** Як зміняться швидкості прямої і зворотної реакції  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ , якщо тиск збільшити в 5 разів?

Розв'язування:

1. Знаходимо збільшення швидкості прямої реакції за законом діючих мас. До підвищення тиску швидкість дорівнює:  
 $v_1' = k_p \cdot p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}$ , де  $p_{N_2}$  і  $p_{H_2}$  - парціальні тиски.

Після підвищення тиску в п'ять разів швидкість дорівнює:  
 $v_1 = k_p \cdot 5p_{N_2} \cdot 5^3 p^3_{H_2} = k_p \cdot 625 \cdot p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}$ .

Розділивши  $\frac{v_1'}{v_1} = \frac{k_p \cdot 625 \cdot p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}}{k_p \cdot p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}} = 625$  знаходимо, що

швидкість прямої реакції збільшується в 625 раз.

2. Знаходимо збільшення швидкості зворотної реакції так само:

$$v_2 = k_{p_2} \cdot p^2_{NH_3}; v_2' = k_{p_2} \cdot 5^2 \cdot p^2_{NH_3};$$

$$\frac{v_2'}{v_2} = \frac{k_{p_2} \cdot 25 \cdot p^2_{NH_3}}{k_{p_2} \cdot p^2_{NH_3}} = 25 \text{ (раз)}.$$

**Відповідь:** швидкість прямої реакції зросте в 625 раз, зворотної реакції - у 25 раз. Внаслідок збільшення тиску рівновага зміститься у бік утворення аміаку.

**Приклад 7.2.** Зразок ураніту містить 61,14% Урану (238) і 18,1% Плюмбуму. Атомна маса Плюмбуму у зразку дорівнює 206. Обчисліть вік мінералу (мінімальний вік земної кори), якщо вважати, що константа швидкості реакції розпаду Урану дорівнює  $1,62 \cdot 10^{-10}$  рік<sup>-1</sup>.

Розв'язування:

1. Реакції радіоактивного розпаду відносяться до реакцій першого порядку, тому використаємо рівняння:  $\ln \frac{C_t}{C_0} = -Kt$ , де  $C_0$  – початкова концентрація,  $C_t$  – концентрація в момент часу  $t$ .
2. Знаючи атомні маси Урану (238), Плюмбуму (206) і концентрації в мас. %, можемо визначити співвідношення числа атомів Урану і Плюмбуму у зразку ураніту, яке буде

відповідати співвідношенню їх атомних концентрацій в момент аналізу:

$$\frac{61,14}{238} \cdot \frac{18,10}{206}$$

Отримуємо: 0,257 (U); 0,088 (Pb).

3. Враховуючи те, що кожний атом Плюмбуму утворився при перетворенні одного атома Урану, можемо визначити співвідношення концентрації Урану в початковий момент і на момент аналізу:

$$\frac{C_0}{C_t} = \frac{0,257+0,088}{0,257} = 1,346.$$

4. Підставляємо в основне рівняння отримане значення:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{\lg 1,346}{1,62 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ років.}$$

**Відповідь: мінімальний вік земної кори дорівнює  $1,8 \cdot 10^9$  років.**

**Приклад 7.3.** Обчисліть порядок реакції омилення етилацетату лугом при таких даних експерименту:

t, хв	3	5	10	25
$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	7,40	6,34	4,64	2,54

Початкові концентрації лугу і естеру однакові і мають значення 10 моль/л.

Розв'язування:

Задача цього типу розв'язується методом підстановки, тобто підстановки експериментальних даних в рівняння констант швидкості реакцій 1-го і 2-го чи 3-го порядку. Знаходять рівняння, яке дає стале значення  $K_p$ , отже реакція відноситься до цього типу порядку. Підставимо дані задачі в рівняння константи швидкості реакції 1-го порядку:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

$$K_{p1} = \frac{1}{3} \ln \frac{10}{7,40} = 0,1; \quad K_{p2} = \frac{1}{5} \ln \frac{10}{6,34} = 0,091;$$

$$K_{p_3} = \frac{1}{10} \ln \frac{10}{4,64} = 0,077; \quad K_{p_4} = \frac{1}{25} \ln \frac{10}{2,54} = 0,055;$$

Обчислене значення показує, що константа швидкості не є сталою, отже застосування цього рівняння неправомірне і дана реакція не є реакцією 1-го порядку.

Підставимо дані задачі в рівняння для константи швидкості для реакції 2-го порядку, враховуючи, що початкові концентрації обох речовин однакові:

$$K_p = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{C_0(C_0 - x)}$$

$$K_{p_1} = \frac{2,6}{3 \cdot 10 \cdot 7,4} = 11,7 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{p_2} = \frac{3,66}{5 \cdot 10 \cdot 6,34} = 11,54 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{p_3} = \frac{5,36}{10 \cdot 10 \cdot 4,64} = 11,55 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{p_4} = \frac{7,46}{25 \cdot 10 \cdot 2,54} = 11,75 \cdot 10^{-3};$$

Значення константи швидкості практично постійні, отже, реакція належить до реакцій 2-го порядку.

**Відповідь: 2-го порядку.**

**Приклад 7.4.** У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 500 до 580К, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3?

Розв'язування:

Використовуємо математичний вираз правила Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma_{10}^{\frac{\Delta t}{10}},$$

За умовою задачі,  $\Delta t = 580 - 500 = 80$ , тому записуємо

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = 3^{\frac{80}{10}} = 3^8 = 6561.$$

**Відповідь: при підвищенні температури на 80° швидкість реакції збільшиться у 6561 разів.**

**Приклад 7.5.** Енергія активації ( $E_a$ ) певної реакції за відсутності каталізатора дорівнює 75,24 кДж/моль, а з каталізатором – 50,14 кДж/моль. У скільки разів збільшиться швидкість реакції за наявності каталізатора, якщо реакція відбувається при 298 К.

Розв'язування:

Використовуємо рівняння Арреніуса:  $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . Позначимо енергію активації реакції без каталізатора  $E_{a1}$ , а з каталізатором  $E_{a2}$ , і відповідно, константи швидкості реакції –  $K_1$  і  $K_2$ . Для визначення зміни швидкості візьмемо відношення констант швидкостей:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}}.$$

Логарифмуємо це рівняння:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT},$$

Підставляючи значення з умови задачі, отримаємо:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = 10,13.$$

Звідси знаходимо  $\frac{K_2}{K_1} = 2,5 \cdot 10^4$ .

**Відповідь:** швидкість реакції збільшиться у 25000 разів.

**Приклад 7.6.** Для реакції гідролізу етилацетату при великому надлишку води константа швидкості при 20<sup>0</sup>С дорівнює 0,00099 хв<sup>-1</sup>, а при 40<sup>0</sup>С її величина складає 0,00439 хв<sup>-1</sup>. Обчисліть енергію активації і константу швидкості реакції при 30<sup>0</sup>С.

Розв'язування:

1. Використаємо рівняння Арреніуса у такому вигляді:

$$E = \frac{R (\ln K_{t2} - \ln K_{t1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$



2. Підставляємо значення величин та знаходимо енергію активації:

$$E = \frac{8,314 (\ln 0,00439 - \ln 0,00099)}{\frac{1}{293} - \frac{1}{313}} = 56940 \text{ (Дж/моль)}.$$

3. Константу швидкості реакції при 30°C визначаємо за рівнянням:

$$\ln \frac{K_{30^\circ}}{K_{20^\circ}} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_1 \cdot T_2};$$

$$\ln \frac{K_{30^\circ}}{0,00099} = \frac{56940}{8,314} \cdot \frac{10}{293 \cdot 303}$$

$$\text{звідси: } \ln K_{30^\circ} = 0,00214 \text{ (хв}^{-1}\text{)}.$$

**Відповідь:** енергія активації дорівнює 56940 Дж/моль, константа швидкості реакції при 30°C дорівнює 0,00214 (хв<sup>-1</sup>).

### Задачі для самостійного розв'язання

7.1. Взаємодія карбон(II) оксиду з хлором виражається рівнянням:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ .  $[\text{CO}] = 0,3$  моль/л,  $[\text{Cl}_2] = 0,2$  моль/л. Як зміниться швидкість прямої реакції, якщо збільшити концентрацію CO до 1,2 моль/л, а хлору – до 0,6 моль/л?

**Відповідь:** зросте в 12 раз.

7.2. Період напіврозпаду радіоактивного  $^{14}\text{C}$  становить 5720 років. Обчисліть константу швидкості реакції.

**Відповідь:**  $1,2 \cdot 10^{-4}$  рік<sup>-1</sup>.

7.3. Дослідження  $\alpha$ -радіоактивного ізотопу  $^{210}\text{Po}$  показало, що за 14 днів його активність зменшилась на 6,85%. Обчисліть константу швидкості його розпаду, період напіврозпаду і час, за який він розпадеться на 90%.

**Відповідь:** 0,0057; 136,7 дня; 454 дні.

7.4. При взаємодії бром у й етанолу отримано:

t, хв.	0	4
C <sub>1</sub> , моль/л	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
C <sub>2</sub> , моль/л	$4,24 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$

Обчисліть порядок реакції.

**Відповідь: першого.**

7.5. Обчисліть середнє значення константи швидкості реакції каталітичного розкладу гідроген пероксиду у водному розчині і порядок реакції, якщо на титрування проб гідроген пероксиду об'ємом 2 мл був послідовно витрачений такий об'єм розчину калій перманганату молярної концентрації 0,0015 моль/л:

Час взяття проб від початку досліду, хв.	0	10	20	30	40
Об'єм KMnO <sub>4</sub> , мл	23,6	14,8	9,4	5,8	3,7

**Відповідь: 0,046 моль/(л · хв.); I порядок.**

7.6. Температурний коефіцієнт певної реакції дорівнює 2,3. У скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо підвищити температуру на 20<sup>0</sup>.

**Відповідь: 5,29.**

7.7. Деяка реакція першого порядку пройшла на 34,5% за 4,9 хв при 298К. Визначте константу швидкості реакції.

**Відповідь: 0,086 хв<sup>-1</sup>.**

7.8. Обчисліть температурний коефіцієнт реакції, якщо при 80<sup>0</sup>С вона закінчується за 320 с, а при 110<sup>0</sup>С – за 40 с.

**Відповідь: 2.**

7.9. При 150<sup>0</sup>С хімічна реакція закінчується за 16 хв. Приймаючи  $\gamma = 2,5$ , розрахуйте, через який час закінчиться реакція при 200 і 80<sup>0</sup>С?

**Відповідь: 0,164 хв; 167 год.**

**7.10.** Швидкість бактеріального гідролізу м'язів риби подвоюється при підвищенні температури від  $-1,1$  до  $+2,2^{\circ}\text{C}$ . Оцініть значення  $E_a$  реакції.

**Відповідь: 130,67 кДж.**

**7.11.** При підвищенні температури на  $30^{\circ}$  швидкість реакції збільшилась у 9 разів. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції і енергію активації (при 300 К).

**Відповідь:  $E_a = 60283$  Дж/моль,  $\gamma = 2,08$ .**

**7.12.** Швидкість багатьох реакцій подвоюється при підвищенні температури на кожні  $10^{\circ}\text{C}$ . Враховуючи, що така реакція йде при 300К, розрахуйте енергію активації при якій така закономірність виконується.

**Відповідь: 53,6 кДж.**

**7.13.** Як зміниться швидкість реакції при зменшенні енергії активації на 80 кДж/моль, якщо при  $230^{\circ}\text{C}$   $E_a = 200$  кДж/моль.

**Відповідь: зросте в  $2 \cdot 10^8$  разів.**

**7.14.** Обчисліть, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при зменшенні енергії активації на 10 і 100 кДж/моль, якщо при 300 К  $E_a = 150$  кДж/моль.

**Відповідь: 55;  $2,69 \cdot 10^{17}$ .**

**7.15.** Для однієї з реакцій були визначені дві константи швидкості: при  $443^{\circ}\text{C}$  – 0,0067 і при  $497^{\circ}\text{C}$  – 0,06957. Обчисліть константу швидкості цієї ж реакції при  $508^{\circ}\text{C}$ .

**Відповідь: 0,1.**

**7.16.** Термічне розкладання етилен оксиду є реакцією першого порядку. При  $378,5^{\circ}\text{C}$  період половини перетворення етилен оксиду

дорівнює 363 хв. Обчисліть константу швидкості реакції при  $450^{\circ}\text{C}$  (енергія активації даної реакції – 217 кДж/моль).

**Відповідь: 0,1.**

**7.17.** Константа швидкості омилення етилацетату натрій гідроксидом при  $9,4^{\circ}\text{C}$  дорівнює 2,37, а при  $14,4^{\circ}\text{C}$  – 3,204. Обчисліть за рівнянням Арреніуса, при якій температурі константа швидкості буде дорівнювати 15.

**Відповідь:  $43^{\circ}\text{C}$ .**

### Запитання для самоконтролю до розділу 7

1. Які питання вивчає кінетика?
2. Що таке швидкість хімічної реакції? Що розуміють під середньою і істинною швидкістю хімічної реакції?
3. Молекулярність реакцій.
4. Прості і складні реакції.
5. Вкажіть чинники, від яких залежить швидкість хімічних реакцій.
6. Яку залежність встановлює закон діючих мас? У чому полягає фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції?
7. Що таке порядок реакції? Наведіть приклади реакцій нульового, першого, другого і дробового порядку.
8. Як визначити порядок реакції? Чому порядок реакції не співпадає з молекулярністю?
9. Як виразити математично залежність швидкості реакції від температури за допомогою температурного коефіцієнта (правило Вант-Гоффа)?
10. Як пов'язана швидкість хімічної реакції з енергією активації?
11. Чи впливає на швидкість хімічної реакції стеричний фактор (ентропійний)?
12. Яка стадія послідовної реакції є обмежувальною?

13. Які кінетичні особливості характерні для ланцюгових реакцій?
14. У чому суть каталізу?
15. Які речовини можуть бути каталізаторами? Наведіть приклади.
16. Причина високої ефективності і специфічності біологічного каталізу.
17. Яка роль «активних центрів» у гетерогенному каталізі? Що таке «отруєння» каталізатора?
18. Суть гомогенного каталізу. Наведіть приклад кислотно-основного каталізу.
19. Які речовини називають промоторами?
20. Що таке від'ємний каталіз?
21. Поясніть роль адсорбції в гетерогенному каталізі.
22. У чому суть мультиплетної теорії каталізу?
23. Значення електронної теорії каталізу для сучасного розуміння каталітичних процесів.
24. Які реакції називають фотохімічними?
25. Чому квантовий вихід не дорівнює 100%?
26. У чому суть фотографічного процесу?
27. Що таке хемілюмінесценція? Чим вона відрізняється від випромінювання світла при горінні?
28. Наведіть приклади біолюмінесценції.

## РОЗДІЛ 8. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

**Приклад 8.1.** Визначте адсорбцію при  $15^{\circ}\text{C}$  на поверхні розчину ізовалеріанової кислоти ( $C=0,25$  моль/л), якщо поверхневий натяг розчину дорівнює  $35,0 \cdot 10^{-3}$  Н/м, поверхневий натяг води при  $15^{\circ}\text{C}$  дорівнює  $73,19 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

Розв'язування:

Для визначення величини адсорбції використаємо рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

якщо попередньо змінити  $\frac{d\sigma}{dC}$  на  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ . Концентрацію розчину перераховуємо в моль/м<sup>3</sup> (0,25 моль/л = 250 моль/м<sup>3</sup>).

$$\Gamma = -\frac{250}{8,314 \cdot 298} \cdot \frac{35,0 \cdot 10^{-3} - 73,49 \cdot 10^{-3}}{250 - 0} = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2.$$

**Відповідь:  $1,61 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>.**

**Приклад 8.2.** При адсорбції оцтової кислоти з водного розчину на поверхні вугілля масою 1 кг при 298 К отримані такі дані:

$C_{\text{поч.}} \text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/л	0,485	0,655	0,863	1,236	2,511	3,362
$C_{\text{рівнов.}} \text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/л	0,018	0,031	0,062	0,126	0,471	0,882

Визначте константи в рівнянні Фрейндліха графічним методом.

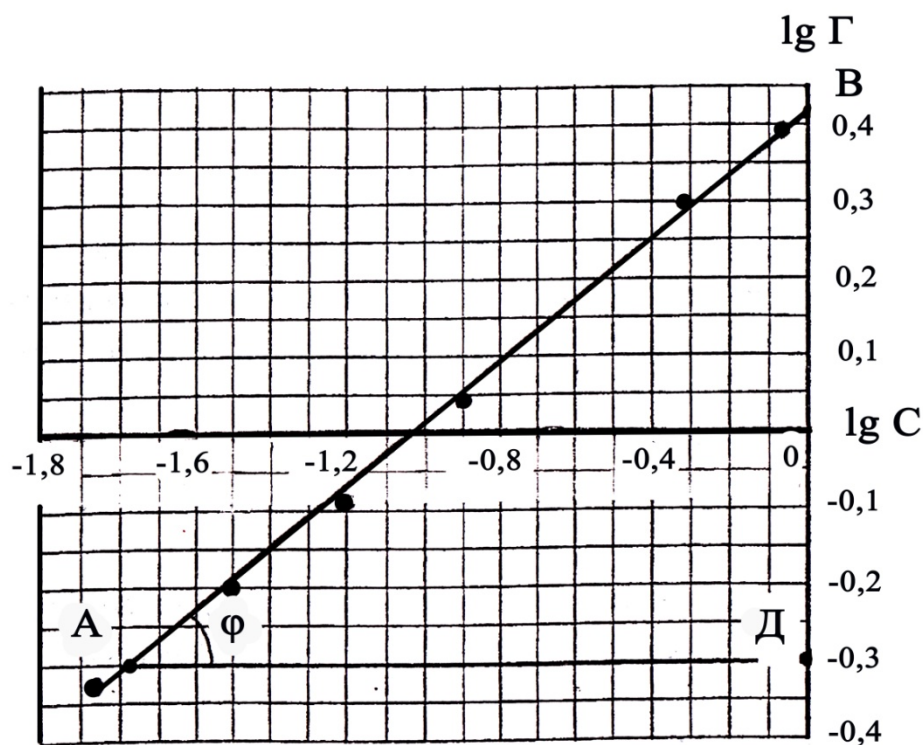
Розв'язування:

Адсорбцію оцтової кислоти визначаємо за різницею між початковою і рівноважною концентраціями:

$\Gamma$ , моль/кг	0,467	0,624	0,801	1,11	2,04	2,48
--------------------	-------	-------	-------	------	------	------

Для визначення констант  $a$  і  $1/n$  в рівнянні Фрейндліха:  $\Gamma = a \cdot C^{1/n}$  – необхідно побудувати графічну залежність  $\lg \Gamma - \lg C$ , де  $\Gamma$  – значення адсорбції,  $C$  – рівноважна концентрація.

$\lg C$	-1,745	-1,509	-1,208	-0,90	-0,327	-0,055
$\lg \Gamma$	-0,331	-0,205	-0,096	0,045	0,310	0,395



Мал. 7. Залежність логарифму адсорбції від логарифму рівноважної концентрації розчину.

За графіком визначаємо відрізок  $\lg a = 0,445$ ,  $a = 2,786$ .

$$\frac{1}{n} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{BD}{AD} = \frac{0,62}{1,4} = 0,44$$

Відповідь:  $a = 2,876$ ,  $\frac{1}{n} = 0,44$ .

### Задачі для самостійного розв'язання

**8.1.** Обчисліть поверхневий натяг ізобутилового спирту, якщо за допомогою сталагмометра отримані такі дані: кількість крапель спирту 52 (густина 0,89 г/мл) кількість крапель води 40 (поверхневий натяг води  $73,26 \cdot 10^{-3}$  Н/м.).

**Відповідь: 0,05 Н/м.**

**8.2.** Зі скляного сталагмометра краплями витікає дистильована вода при 20°C. Поверхневий натяг води  $72,53 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Визначте радіус капіляра, якщо з 10 мл води утворилось 142 краплі.

**Відповідь: 1,5 мм.**

**8.3.** Визначте поверхневий натяг водного розчину етилового спирту густиною 0,808 г/мл, якщо при витіканні зі сталагмометра 10 мл розчину утворилось 246 крапель. Радіус капіляра 2,289 мм.

**Відповідь:  $2,24 \cdot 10^{-2}$  Н/м.**

**8.4.** Визначте адсорбцію при  $10^0\text{C}$  для розчину пеларгоновоїкислоти  $C = 3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, якщо поверхневий натяг розчину дорівнює  $5,7 \cdot 10^{-2}$  Н/м, а поверхневий натяг води за цієї ж температури дорівнює  $74,22 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

**Відповідь:  $7,32 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.**

**8.5.** Визначте адсорбцію оцтової кислоти на вугіллі, якщо 25 мл 0,2Н розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  змішали з 3 г вугілля і після досягнення рівноваги на титрування 5 мл розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  пішло 11 мл 0,05Н розчину  $\text{NaOH}$ .

**Відповідь:  $7,5 \cdot 10^{-4}$  моль/г.**

**8.6.** Визначте графічним методом константи в рівнянні Фрейндліха на підставі даних про адсорбцію бензойної кислоти з бензолу на вугіллі при  $25^0\text{C}$ :

Рівноважна концентрація бензойної кислоти, моль/л	0,006	0,025	0,059	0,118
$\frac{x}{m}$ , моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

**Відповідь:  $a = 2,818$ ;  $\frac{1}{n} = 1,375$ .**

**8.7.** Обчисліть значення адсорбції азоту ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ) на слюді при 90К за рівнянням Ленгмюра, якщо тиск азоту дорівнює 1730 Па,  $\Gamma_\infty = 0,0385 \text{ м}^3/\text{кг}$ ,  $b = 847$ .

**Відповідь:  $0,026 \text{ м}^3/\text{кг}$ .**



**8.8.** За рівнянням Фрейндліха обчисліть рівноважну концентрацію оцтової кислоти, якщо 1 кг вугілля адсорбує 3,76 моль оцтової кислоти. Емпіричні константи дорівнюють:  $a = 2,82$ ;  $n = 2,44$ .

**Відповідь: 2 моль/л.**

**8.9.** На поверхню води було нанесено 0,0001 г олеїнової кислоти  $C_{17}H_{35}COOH$ , розчиненої у бензолі. Після випаровування бензолу олеїнова кислота рівномірно розподілилась по поверхні води. Площа поверхні мономолекулярного шару кислоти склала  $3610 \text{ см}^2$ . Визначити площу поперечного перетину молекули олеїнової кислоти ( $\text{см}^2$ ).

**Відповідь:  $1,7 \cdot 10^{-14}$ .**

**8.10.** Для водного розчину пропілового спирту знайдено такі значення констант рівняння Шишковського (при 293К):  $a = 14,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 6,6$ . Обчисліть поверхневий натяг розчину концентрацією 1 моль/л. Поверхневий натяг води дорівнює  $72,53 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**Відповідь:  $4,33 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ .**

**8.11.**  $25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  0,198Н розчину  $CH_3COOH$  збовтали з  $3 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  вугілля. Після досягнення рівноваги на титрування  $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  розчину кислоти пішло  $11 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  0,05Н лугу. Визначте величину адсорбції.

**Відповідь: 0,733 мль/кг.**

**8.12.** Визначте адсорбцію при  $15^0\text{C}$  на поверхні розчину ізовалеріанової кислоти молярної концентрації 0,25 моль/л, якщо поверхневий натяг розчину дорівнює  $35,0 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ , а поверхневий натяг води при  $15^0\text{C}$  дорівнює  $73,49 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ .

**Відповідь:  $1,607 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$ .**

## Запитання для самоконтролю до розділу 8

1. З чим пов'язані особливості властивостей речовин на межі розподілу фаз?
2. Чому крапля рідини у вільному падінні має форму кулі?
3. Чому вода одні тверді речовини змочує, а інші ні?
4. Що таке крайовий кут змочування?
5. Які речовини називають поверхнево активними (ПАР)?
6. Яке рівняння встановлює зв'язок величини адсорбції з поверхневим натягом? Коли адсорбція буває позитивною?
7. Опишіть методи, що застосовуються для вимірювання поверхневого натягу рідин.
8. Дайте визначення адсорбції. Які суттєві відмінності між фізичною і активною адсорбцією?
9. Про що свідчить величина теплового ефекту адсорбції?
10. Як знайти емпіричні коефіцієнти в рівнянні ізотерми адсорбції Фрейндліха?
11. Які переваги рівняння ізотерми адсорбції Ленглюра порівняно з рівнянням Фрейндліха?
12. Від чого залежить ефективність адсорбентів?
13. Що таке «молекулярні сита»?
14. Що таке обмінна ємність адсорбента?
15. Наведіть приклади йонообмінників. Як їх отримують?
16. Як повністю звільнити водний розчин від солей за допомогою йонообмінників?
17. Який існує зв'язок між довжиною вуглеводневого ланцюга речовини, її розчинністю і здатністю до адсорбції?
18. Що таке хроматографія?
19. Як адсорбція залежить від температури?
20. Використання адсорбції в медицині та в інших галузях господарства.

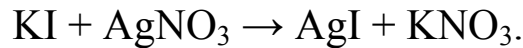
## **РОЗДІЛ 9. КОЛОЇДНА ХІМІЯ**

**Приклад 9.1.** Золь аргентум йодиду добуто внаслідок змішування 20 мл 0,02Н розчину калій йодиду і 25 мл 0,005Н розчину аргентум

нітрату. Напишіть формулу міцели і визначити знак заряду колоїдних часточок.

Розв'язування:

Напишемо рівняння реакції:



Будова міцели залежить від того, яка з речовин знаходиться в надлишку:

(KI)  $0,02 \cdot 0,02 = 0,4 \cdot 10^{-3}$  моль;  
(AgNO<sub>3</sub>)  $0,025 \cdot 0,005 = 0,0125 \cdot 10^{-3}$  моль.

У розчині надлишок калій йодиду, отже формула міцели золю аргентум йодиду:  $\{[\text{AgI}]_m \cdot n\Gamma^- (n-x) \cdot \text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$

Колоїдна часточка (гранула) має негативний заряд.

**Відповідь: негативний.**

**Приклад 9.2.** Обчисліть середнє зміщення колоїдних часточок ферум(III) гідроксиду при 293К за 4 с, якщо радіус часточок дорівнює  $10^{-8}$  м, в'язкість води –  $10^{-3}$  Па · с.

Розв'язування:

Розрахунок середнього зміщення часточок здійснюємо за

рівнянням: 
$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{RT \cdot \Delta \tau}{N_A \cdot 3\pi \cdot \eta \cdot r}}$$

де:  $\Delta \bar{x}$  – середнє зміщення часточок;

$\Delta \tau$  – час між точками відліку;

$r$  – радіус часточок;

$\eta$  – в'язкість води,  $N_A$  – число Авогадро.

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{8,314 \cdot 293 \cdot 4}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-8}}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

**Відповідь:  $1,316 \cdot 10^{-5}$  м.**

**Приклад 9.3.** Для коагуляції 10 мл золю аргентум йодиду потрібно 1,5 мл розчину калій нітрату,  $C = 1$  моль/л, 0,5 мл розчину кальцій нітрату  $C = 0,2$  моль/л, 0,2 моль розчину алюміній нітрату,  $C = 0,03$  моль/л. Визначте: а) поріг коагуляції; б) заряд колоїдної часточки; в) відношення коагулюючої здібності іонів.

Розв'язування:

Поріг коагуляції визначаємо за рівнянням:

$$C_n = \frac{C \cdot V}{V_0} \text{ (моль/л),}$$

де:  $C$  – молярна концентрація електроліту;

$V$  – об'єм електроліту;

$V_0$  – об'єм всього розчину.

$$C_n = \frac{1 \cdot 1,5}{11,5} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ (моль/л),} \quad \text{KNO}_3;$$

$$C_n = \frac{0,2 \cdot 0,5}{10,5} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л),} \quad \text{Ca(NO}_3)_2;$$

$$C_n = \frac{0,03 \cdot 0,2}{10,2} = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л),} \quad \text{Al(NO}_3)_3.$$

Для визначення заряду часточки золю встановимо зв'язок між зміною величин порога коагуляції і заряду катіонів, при одному і тому ж атомі. Отже, коагулюючу здібність має катіон, а колоїдні часточки мають негативний заряд. Відношення коагулюючої здібності катіонів дорівнює:

$$\frac{1}{C_{\text{Al}^{3+}}} : \frac{1}{C_{\text{Ca}^{2+}}} : \frac{1}{C_{\text{K}^+}} = \frac{1}{5,9 \cdot 10^{-4}} : \frac{1}{9,5 \cdot 10^{-3}} : \frac{1}{1,3 \cdot 10^{-1}} = 220 : 14 : 1.$$

**Відповідь:** а)  $1,3 \cdot 10^{-1}$ ;  $9,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $5,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
б) негативний; в)  $220 : 14 : 1$ .

**Приклад 9.4.** Електрокінетичний потенціал часточок гідрозолю 50 мВ. Застосована зовнішня ЕРС 240В, а відстань між електродами 40 см. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок золю, якщо форма їх циліндрична. В'язкість води  $0,001 \text{ Па} \cdot \text{с}$ , а діелектрична проникність середовища 81.

Розв'язування:

1. За формулою:  $\zeta = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot U}{E \cdot H}$ , де  $\eta$  – в'язкість середовища;  $U$  – електрофоретична швидкість;  $E$  – діелектрична проникність;  $H$  – градієнт потенціалу;  $\zeta$  – електрокінетичний потенціал.

2. Визначимо: градієнт потенціалу  $H$  як відношення ЕРС до відстані між електродами:  $H = \frac{240}{0,4} = 600$  В/м.
3. Перерахуємо діелектричну проникність у одиниці системи СІ (Ф/м):

$$E = \frac{81}{9 \cdot 10^9} = 9,10^{-9} \text{ Ф/м.}$$

4. Підставляємо значення величин і здійснюємо обчислення:

$$U = \frac{0,05 \cdot 9 \cdot 10^{-9} \cdot 600}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,001} = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

**Відповідь:  $2,15 \cdot 10^{-5}$  м/с.**

**Приклад 9.5.** Константи рівняння для синтетичного каучуку в хлороформі становлять:  $\alpha = 0,56$ ;  $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ . Розрахуйте характеристичну в'язкість зразку, якщо його молекулярна маса дорівнює  $3 \cdot 10^5$ .

Розв'язування:

Характеристична в'язкість пов'язана з молекулярною масою полімеру наступним чином:

$$[\eta] = KM^\alpha$$
$$[\eta] = 1,85 \cdot 10^{-5} (3 \cdot 10^5)^{0,56} = 0,02.$$

**Відповідь: 0,02.**

### Задачі для самостійного розв'язання

**9.1.** Золь  $\text{AgBr}$  добуто при змішуванні 20 мл 0,01Н розчину  $\text{KBr}$  30 мл 0,005Н розчину  $\text{AgNO}_3$ . Визначте знак заряду колоїдної часточки і запишіть формулу міцели.

**Відповідь: від'ємний.**

9.2. Напишіть формулу міцели золю, добутого при змішуванні розчину  $\text{FeCl}_3$  і надлишку  $\text{Na}_2\text{S}$ . Який з електролітів  $\text{K}_2\text{SO}_4$  чи  $\text{AlCl}_3$  буде мати в цьому випадку менший поріг коагуляції?

**Відповідь:  $\text{AlCl}_3$ .**

9.3. При пропусканні надлишку сірководню у підкислений розчин солі арсену(III) утворився золь арсен(III) сульфідів. Напишіть формулу міцели золю і визначити знак заряду його часточок.

**Відповідь: від'ємний.**

9.4. У  $2 \cdot 10^{-2}$  мл розчину золю сірки методом потокової ультрамікроскопії визначено 200 колоїдних часток. Концентрація золю  $6,5 \cdot 10^{-5}$  г/л, густина – 1,2 г/л. Обчисліть середній радіус часточок, вважаючи їх сферичними.

**Відповідь:  $1,1 \cdot 10^{-4}$  м.**

9.5. Обчисліть середнє зміщення часточок диму амоній хлориду радіусом  $10^{-6}$  м за 5 с. При 273К в'язкість повітря –  $1,7 \cdot 10^{-5}$  Па · с.

**Відповідь:  $1,1 \cdot 10^{-5}$ .**

9.6. Обчисліть електрофоретичну швидкість часточок глини, якщо  $\zeta$  - потенціал часточок 48,8 мВ. Різниця потенціалів між електродами дорівнює 220В, відстань між ними 44 см, в'язкість  $10^{-3}$  Па · с, діелектрична проникність середовища 81, форма часточок – сферична.

**Відповідь:  $1,75 \cdot 10^{-5}$  м/с.**

9.7. Для коагуляції золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  об'ємом 10 мл у кожному випадку додали розчин  $\text{KCl}$ – 0,05 мл, 1 моль/л, розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – 6,35 мл, 0,01 моль/л, розчин  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ – 3,7 мл, 0,001 моль/л. Визначте: а) пороги коагуляції; б) заряд часточок золю; в) відношення коагулюючої здібності йонів.

**Відповідь: а)  $4,975 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,88 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л; б) додатній; в) 1 : 1,35 : 18,4.**

**9.8.** Золь аргентум хлориду добуто змішуванням однакових об'ємів 0,001М розчину калій хлориду і 0,2 мас. % розчину аргентум нітрату,  $\zeta = 1,01$  г/мл. Який з електролітів KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> матиме найменший поріг коагуляції?

**Відповідь: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

**9.9.** Визначте коагулюючу здатність калій сульфату, якщо для коагуляції 200 мл золю, необхідно 5 мл його розчину концентрацією 5 мас. %,  $\rho = 1,1$  г/см<sup>3</sup>.

**Відповідь: 128.**

**9.10.** Який об'єм 0,1М розчину калій сульфату необхідний для коагуляції 100 мл колоїдного розчину, коагулююча здатність електроліту – 1200 мл/моль. Розташуйте у ліотропний ряд коагулюючі йони електролітів CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, якщо відомо, що гранула при електрофорезі рухається до аноду.

**Відповідь: 0,84 мл.**

**9.11.** Розташуйте в ряд за величиною коагулюючої здатності для золю SiO<sub>2</sub> негативно зарядженими часточками наступні електроліти: AlCl<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

**Відповідь: AlCl<sub>3</sub> > MgSO<sub>4</sub> > NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.**

**9.12.** Золь аргентум хлориду, що приготували змішуванням 100 мл 0,3% ( $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>) розчину NaCl і 250 мл 0,001М розчину AgNO<sub>3</sub>. Який з наведених електролітів (KNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) має найбільшу коагулюючу здатність?

**Відповідь: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.**

**9.13.** Для коагуляції золь ферум(III) гідроксиду і стибій(III) сульфід застосували розчини солей однакової концентрації: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Якого з розчинів потрібно для коагуляції кожного із золь найменшу і найбільшу кількість?

**Відповідь: для золю Fe(OH)<sub>3</sub> найменшу кількість – K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; для золю Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> найменшу кількість – AlCl<sub>3</sub>.**



**9.14.** Електрофорез золю ферум(III) гідроксиду відбувався за наступними вимогами: градієнт потенціалу 500 В/м, переміщення часточок за 10 хв. на 12 мм, діелектрична проникність дорівнює 81, в'язкість  $1 \cdot 10^{-3}$  Па · с. Обчисліть електрокінетичний потенціал часточок золю. Часточки вважати сферичними.

**Відповідь: 56 мВ.**

**9.15.** Розрахуйте молекулярні маси, використовуючи рівняння:  
 $[\eta] = 0,15 = 4,53 \cdot 10^{-5} M^{0,74}$  (розчин полівінілового спирту у воді);  
 $[\eta] = 0,105 = 1,7 \cdot 10^{-5} M^{0,69}$  (розчин полістиролу в толуені);  $[\eta]$   
 $= 0,204 = 0,89 \cdot 10^{-5} M^{0,9}$  (розчин нітроцелюлози в ацетоні).

**Відповідь:  $5,7 \cdot 10^4$ ;  $3,1 \cdot 10^5$ ;  $7 \cdot 10^4$ .**

### **Запитання для самоконтролю до розділу 9**

1. Що вивчає колоїдна хімія?
2. Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності.
3. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом.
4. Чим відрізняються ліофільні і ліофобні колоїдні розчини?
5. Отримання золю методами диспергування і конденсації.
6. Як відділити золь від грубодисперсних частинок та від йонів розчинів електролітів?
7. Яку будову має міцела гідрофобного золю?
8. Як будова міцели відображається формулою?
9. Що таке електрокінетичний потенціал?
10. Від чого залежить світлорозсіяння у дисперсних системах?
11. Що таке опалесценція? Її причина.
12. Що таке ефект Фарадея-Тіндаля?
13. Що таке седиментаційна рівновага?
14. Від чого залежить інтенсивність переміщення часточок у дисперсних системах?

15. Що розуміють під агрегативною стійкістю колоїдної системи? Чим вона обумовлена?
16. Від чого залежить кінетична стійкість колоїдного розчину?
17. Що таке коагуляція? Її стадії. Які чинники викликають коагуляцію?
18. Як визначити поріг коагуляції?
19. Чому при коагуляції сумішшю електролітів спостерігається антагонізм іонів?
20. Від чого залежить швидкість коагуляції?
21. При якій умові відбувається перезарядка золю?
22. Що таке захист золів гідрофільними розчинами?
23. Яке походження має дельта річки?
24. Застосування коагуляції для очищення води.
25. На які групи діляться гелі, в залежності від їх складу?
26. Які властивості ліогелів пов'язані з їх тривимірною сітчастою будовою?
27. Від яких чинників залежить гелеутворення?
28. Як здійснити пептизацію?
29. Чому мінімум набрякання ксерогелів спостерігається в ізоелектричному стані?
30. Чому розчини високомолекулярних сполук (ВМС) вважають істинними?
31. Які властивості розчинів ВМС наближають їх до колоїдних систем?
32. Які поліамфоліти зустрічаються у природі?
33. Як отримати емульсію?
34. Які чинники сприяють стабілізації емульсії?
35. При яких умовах руйнується емульсія?
36. Чому мило є найкращим емульгатором?
37. Як здійснити обернення фаз емульсії?
38. Де зустрічаються емульсії у природі?
39. У яких виробництвах емульсії небажані?

40. Які умови отримання стійких пін?
41. Які особливості будови піни надають її механічної міцності?
42. Що впливає на «час життя» піни?
43. Що таке пінна флотація?
44. Як утворюються аерозолі?
45. Чому аерозолі позбавлені агрегативної стійкості? Порівняйте з гідрозолями.
46. Оптичні властивості аерозолів. Чому небо блакитне, а не жовте?
47. Екологічне значення аерозолів.
48. Які існують методи руйнування аерозолів?
49. Чим пояснити особливості забарвлення опалу, перлів, смарагдів, рубінів та іншого напівдорогоцінного каміння?

## **РОЗДІЛ 10. ДОДАТКИ**

### **Додаток 10.1**

#### **Міжнародна система одиниць СІ**

У нашій країні в 1961 р. затверджено ГОСТ 9867-61 «Міжнародна система одиниць (СІ)», яка прийнята як переважна.

Основні одиниці Міжнародної системи одиниць СІ – метр, кілограм, секунда, ампер, градус Кельвіна, кандела.

Таблиця 1. Основні і деякі похідні одиниці СІ

Величина	Одиниця вимірювання		
	Назва	позначення	
		українське	міжнародне
Довжина	метр	м	m
Маса	кілограм	кг	kg
Час	секунда	с	s
Сила електричного струму	ампер	А	A
Термодинамічна температура	Кельвін	К	K
Сила світла	кандела	кд	cd
Площа	квадратний метр	м <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>
Об'єм	кубічний метр	м <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>
Частота	герц	Гц	Hz
Густина	кілограм на кубічний метр	кг/м <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
Швидкість	метр за секунду	м/с	m/s
Сила	Ньютон	Н	N
Тиск	Ньютон на метр квадратний	Н/м <sup>2</sup>	N/m <sup>2</sup>
В'язкість(динамічна)	Ньютон на	Н · с/м <sup>2</sup>	N · s/m <sup>2</sup>

	метр квадратний на секунду		
Робота, енергія, кількість теплоти	Джоуль	Дж	J
Потужність	Ватт	Вт	W
Кількість електрики, електричний заряд	Кулон	Кл	C
Електрична напруга, різниця електричних потенціалів, електрорушійна сила	Вольт	В	V
Електричний опір	Ом	Ом	$\Omega$
Електрична провідність	Сіменс	Сім	S

У табл. 1 наведено скорочені позначення основних і деяких похідних одиниць за системою СІ.

Для зручності застосовують кратні і дольні одиниці. Ці одиниці дістають множенням основних і похідних одиниць на  $10^n$ . Якщо  $n > 1$ , то нова одиниця називається дольною. Кожному значенню відповідає своя приставка до вихідної одиниці (табл. 2).

Таблиця 2. Утворення кратних і дільних одиниць

Кратність і дільність	Назва приставки	Скорочене позначення	
		українське	міжнародне
$10^{12}$	тера	Т	T
$10^9$	гіга	Г	G
$10^6$	мега	М	M
$10^3$	кіло	к	K
$10^2$	гекто	г	h
$10^1$	дека	да	da
$10^{-1}$	деци	д	d
$10^{-2}$	санти	с	c
$10^{-3}$	мілі	м	m
$10^{-6}$	мікро	мк	μ
$10^{-9}$	нано	н	n
$10^{-12}$	піко	п	p

Основною одиницею тиску є тиск в 1 Па, який дорівнює 1Н на  $1\text{м}^2$  ( $\text{н}/\text{м}^2$ ). Ця одиниця занадто мала, тому вживають кілопаскаль або кілоньютон на метр квадратний ( $\text{кн}/\text{м}^2$ ), а також бар ( $10^5 \text{н}/\text{м}^2$ ). Позасистемні одиниці тиску: фізична атмосфера ( $1\text{атм} = 101325 \text{Н}/\text{м}^2$ ) і технічна атмосфера ( $1 \text{ат} = 98066,5 \text{Н}/\text{м}^2$ ).

Одиниця об'єму 1 л дорівнює  $1 \text{дм}^3$  ( $0,001 \text{м}^3$ ).

Поряд з одиницями вимірювання, які увійшли у систему СІ, тимчасово дозволені для вживання позасистемні одиниці, які увійшли в ГОСТ 7664-61. Деякі з цих одиниць наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Позасистемні одиниці

Назва величини	Одиниця вимірювання	Скорочене позначення одиниць		Розмір одиниці
		українське	міжнародне	
Довжина	мікрон	мкм	μ	$1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$
	ангстрем	Å	Å	$1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Час	година	год	h	3600 с
	хвилина	хв.	min	60 с
Об'єм	літр	л	l	$1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$
Потужність	кінська сила	к.с.	-	735,5 Вт (75 кгс · м/с)
Робота і енергія	Ватт-година	Вт. год	W·h	$3,6 \cdot 10^3 \text{ Дж}$
Кількість теплоти	калорія	кал	kal	4,1868 Дж
Тиск	міліметр ртутного стовпа	ммрт. ст.	mmHg	$133,32 \text{ Н/м}^2$
	технічна атмосфера	ат або кгс/см <sup>2</sup>	at	$9,807 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$
	фізична атмосфера	атм	atm	$101325 \text{ Н/м}^2$

Дозволено також застосовувати дві температурні шкали: термодинамічну (Кельвіна; К) і міжнародну практичну (Цельсія; °С).

Таблиця 4. Співвідношення між одиницями вимірювання

Одиниці сили

$$1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин}$$

$$1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ Н}$$

Одиниці тиску

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 0,750 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.} = 0,987 \cdot 10^{-5} \text{ атм};$$

$$1 \text{ атм}^{1*} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 = 760,0 \text{ мм рт. ст.}$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па} = 133,322 \text{ Н/м}^2$$

Одиниці енергії

$$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ ерг} = 0,2388 \text{ кал}$$

$$1 \text{ ерг} = 10^{-7} \text{ Дж} = 2,388 \cdot 10^{-8} \text{ кал}$$

$$1 \text{ л} \cdot \text{атм} = 101,33 \text{ Дж} = 1,013 \cdot 10^9 \text{ ерг} = 24,2 \text{ кал}$$

$$1 \text{ кал} = 4,19 \text{ Дж} = 4,19 \cdot 10^7 \text{ ерг}$$

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{год} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж} = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ ерг} = 8,60 \cdot 10^5 \text{ кал}$$

## Додаток 10.2

Таблиця 5. Теплоємності водних розчинів

( $n$  – кількість молів води, у якій розчинено 1 моль солі)

Речовина	Температура, °C	Питома теплоємність $C_p$							
		$n=25$		$n=50$		$n=100$		$n=200$	
		дж/ (г·град)	кал/ (г·град)	дж/ (г·град)	кал/ (г·град)	дж/ (г·град)	кал/ (г·град)	дж/ (г·град)	кал/ (г·град)
CaCl <sub>2</sub>	21-51	3,16	0,754	3,56	0,851	3,84	0,917	4,00	0,955
CuSO <sub>4</sub>	18-23	-	-	3,52	0,841	3,80	0,908	3,98	0,951
HCl	18	3,68	0,879	3,90	0,932	4,04	0,964	4,11	0,981
KOH	18	3,60	0,861	3,83	0,916	3,99	0,954	4,08	0,975
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21-52	3,62	0,865	3,80	0,907	3,95	0,943	4,06	0,969
NaCl	20-51	3,13	0,749	3,56	0,850	3,84	0,917	-	-
NaOH	18	3,80	0,908	3,94	0,942	4,05	0,968	-	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21-52	3,43	0,819	3,67	0,878	4,02	0,960	-	-

\*атм – с\*орочення позначення фізично іабнормальної атмосфери.я



**Додаток 10.3**

*Таблиця 6. Теплоємності матеріалів, які застосовують у калориметричних установках*

Речовина	Питома теплоємність	
	кал/(г · град)	Дж/(г · град)
Латунь	0,0930	0,3894
Мідь	0,0911	0,3814
Скло звичайне	0,189	0,7913
Вода	1,00	4,1868
Корок	0,485	2,0310
Гума	0,5	2,0934

**Додаток 10.4**

*Таблиця 7. Кріоскопічні сталі розчинників*

Речовина	Температура плавлення, °С	Теплота плавлення, кал/г	Кріоскопічна стала
Вода	0	79,67	1,86
Діоксан	11,7-13	34,85	4,71
Бензол	5,45	30,40	5,07
Оцтова кислота	16,65	46,7	3,6 (обчислена)
Камфора	178,5	10,1	40

**Додаток 10.5**

Таблиця 8. Гранична йонна електропровідність  $\lambda_0$  ( $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2/\text{г-екв}$ ) при 25  $^{\circ}\text{C}$  і температурний коефіцієнт електропровідності

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{25}} \left( \frac{d\lambda}{dt} \right); \lambda_0 = \lambda_{+,0} + \lambda_{-,0}$$

Катіони	$\lambda_{25}$	$\alpha$	Аніони	$\lambda_{25}$	$\alpha$
$\text{H}^+$	349,8	0,014	$\text{OH}^-$	197,6	0,018
$\text{Ag}^+$	61,9	0,018	$\text{Br}^-$	78,14	0,019
$\text{K}^+$	73,5	0,017	$\text{Cl}^-$	76,35	0,020
$\text{Na}^+$	50,1	0,019	$\text{I}^-$	76,85	0,020
$\text{NH}_4^+$	73,7	0,018	$\text{NO}_3^-$	71,4	0,019
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	63,6	0,019	$\text{HCO}_3^-$	44,5	0,020
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	59,5	0,018	$\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$	69,3	0,019
$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$	55,0	0,024	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80,0	0,021
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$	54,0	0,018	$\frac{1}{2} \text{CrO}_4^{2-}$	83,0	0,021
			$\text{HCOO}^-$	54,6	0,020
			$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9	0,021

**Додаток 10.6**

Таблиця 9. Питома електропровідність  $\chi$ ,  $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  ( $\text{см}\cdot\text{см}^{-1}$ ) стандартних розчинів для визначення сталої виміральної посудини \*

$t, ^{\circ}\text{C}$	Концентрація розчину хлориду калію у воді		
	0,1 н	0,02 н	0,01 н
15	0,01048	0,002243	0,001147
16	0,01072	0,002294	0,001173
17	0,01095	0,002345	0,001199
18	0,01119	0,002397	0,001225
19	0,01143	0,002449	0,001251

XX

\*Справочни\* якими\* аиятхПжкМхя-яЛхл1гбу0я"Химия"и1964иисж657хя

1ТТЯ

Я

### Додаток 10.7

Таблиця 10. Нормальні електродні потенціали деяких металів у водних розчинах при 25<sup>0</sup>С

Електродна реакція	E <sup>0</sup> , В	Електродна реакція	E <sup>0</sup> , в
Li <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> →Li	-3,045	Fe <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Fe	-0,440
K <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> →K	-2,925	Cd <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Cd	-0,403
Ba <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Ba	-2,900	Mn <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> →Mn	-0,283
Ca <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Ca	-2,870	Co <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Co	-0,277
Na <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> →Na	-2,714	Ni <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Ni	-0,250
Mg <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Mg	-2,370	Sn <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Sn	-0,136
U <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> →U	-1,800	Pb <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Pb	-0,126
Al <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> →Al	-1,660	Fe <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> →Fe	-0,036
Ti <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Ti	-1,630	2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> →H <sub>2</sub>	0,000
Zr <sup>4+</sup> +4e <sup>-</sup> →Zr	-1,530	Cu <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Cu	+0,337
Mn <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Mn	-1,180	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →2Hg	+0,789
Nb <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> →Nb	-1,100	Ag <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> →Ag	+0,799
Cr <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Cr	-0,913	Hg <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Hg	+0,854
Zn <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Zn	-0,762	Pt <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> →Pt	+1,190
Cr <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> →Cr	-0,740	Au <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> →Au	+1,500

### Додаток 10.8

Таблиця 11. Стандартні окисно-відновні потенціали деяких систем

Електродна реакція	E <sup>0</sup> , В
Co <sup>3+</sup> +e <sup>-</sup> →Co <sup>2+</sup>	1,820
Pb <sup>4+</sup> +2e <sup>-</sup> →Pb <sup>2+</sup>	1,750
PbO <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +2e <sup>-</sup> →PbSO <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O	1,685
Ce <sup>4+</sup> +e <sup>-</sup> →Ce <sup>3+</sup>	1,610

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,520
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^+$	1,220
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0,906
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,783
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,540
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,356
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,160
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,150
$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0,060
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,410

### Додаток 10.9

*Таблиця 12. Потенціали електродів порівняння за водневою шкалою при 25<sup>0</sup>С і величини температурних коефіцієнтів електродних потенціалів*

Електрод	$E_{cm}$	$\frac{dE}{dt} \cdot 10^4$
Ag/AgCl+1,0НКCl	0,2381	-4,2
Ag/AgCl+0,1НКCl	0,2900	-2,8
Ag/AgCl+0,1Н НCl	0,2890	-2,8
Хінгідронний (у розчині з рН=0)	0,6994	-7,38
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,1Н Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6820	-
Hg/HgO+0,1 NaOH	0,1650	-0,7

## ЛІТЕРАТУРА

1. Атанасянц А.Г., Белевський С.Ф., Каретников Г.С. и др. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. – М., Высшая школа. 1979. – 119 с.
2. Балезин С.А., Ерофеев Б.В. Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М., Просвещение, 1975. – 398 с.
3. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М., Малов В.А. Расчеты и задачи по коллоидной химии. – М., Высшая школа, 1989. – 288 с.
4. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. Задачі і вправи. – К., Вища школа, 1981. – 128 с.
5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М., Химия, 1975. – 512 с.
6. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М., Высшая школа, 1986. 191 с.
7. Добычин Д.П., Каданер Л.И., Серпинский В.В. и др. Физическая и коллоидная химия. – М., Просвещение, 1986. – 463 с.
8. Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М., Просвещение, 1978. – 175 с.
9. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія. – К., Вища школа, 1983. – 287 с.
10. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М., Высшая школа, 1970.
11. Климов Н.Н., Филько А.И. Сборник вопросов и задач по физической и коллоидной химии. – М., Просвещение, 1983. – 176 с.
12. Равдель А.А. Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Л., Химия, 1983.

13. Ерастова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М., Высшая школа., 1990. – 487 с.
14. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія. Практикум. – Київ, Вища школа, 1977. – 140 с.
15. Яцемірський В.К. Фізична хімія рівноважних систем. – Київ, НМК ВО, 1992. – 112 с.
16. Білий О. В. Фізична хімія. – Київ. ЦУЛ., Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
17. Лебідь В. І. Фізична хімія. – Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b> .....	3
<b>Розділ 1. Газові закони. Агрегатний стан речовини</b> .....	5
<b>Розділ 2. Термодинаміка</b> .....	13
2.1. I закон термодинаміки.....	13
2.2. II закон термодинаміки.....	20
2.3. Термохімія.....	25
2.4. Термодинаміка хімічної рівноваги.....	31
<b>Розділ 3. Фазові рівноваги</b> .....	42
<b>Розділ 4. Молекулярні розчини</b> .....	64
<b>Розділ 5. Розчини електролітів</b> .....	71
<b>Розділ 6. Електрохімія</b> .....	80
6.1. Електродні потенціали. ЕРС.....	80
6.2. Електроліз.....	87
<b>Розділ 7. Кінетика</b> .....	93
<b>Розділ 8. Поверхневі явища</b> .....	102
<b>Розділ 9. Колоїдна хімія</b> .....	108
<b>10. Додатки</b> .....	116
10.1. Міжнародна система одиниць СІ. Таблиці 1-4.....	116
10.2. Теплоємкості водних розчинів.....	120
10.3. Теплоємкості матеріалів, які застосовують у калориметричних установках.....	121
10.4. Кріоскопічні сталі розчинників.....	121
10.5. Гранична йонна електропровідність.....	122
10.6. Питома електропровідність розчинів КСІ.....	122
10.7. Нормальні електродні потенціали металів у водних розчинах.....	123
10.8. Стандартні окисно-відновні потенціали.....	123
10.9. Потенціали електродів порівняння.....	124
<b>11. Література</b> .....	125
<b>12. Зміст</b> .....	127

Навчальне видання

**В. В. Бугасенко, Р. Р. Абжалов**

## **САМОСТІЙНА РОБОТА З ФІЗИЧНОЇ І КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ**

Навчальний посібник для студентів  
природничих факультетів педагогічних  
університетів

Відповідальна за випуск: *А. А. Сбруєва*

Здано в набір 14.11.11. Підписано до друку 12.12.11.  
Формат 60x84/16. Гарн. Times. Друк ризогр. Папір офсет.  
Умовн. друк. арк. 7,4. Обл.-вид. арк. 7,0. Тираж 100. Вид. № 80.

Видавництво СумДПУ ім. А. С. Макаренка  
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

Виготовлено у видавництві  
СумДПУ ім. А. С. Макаренка