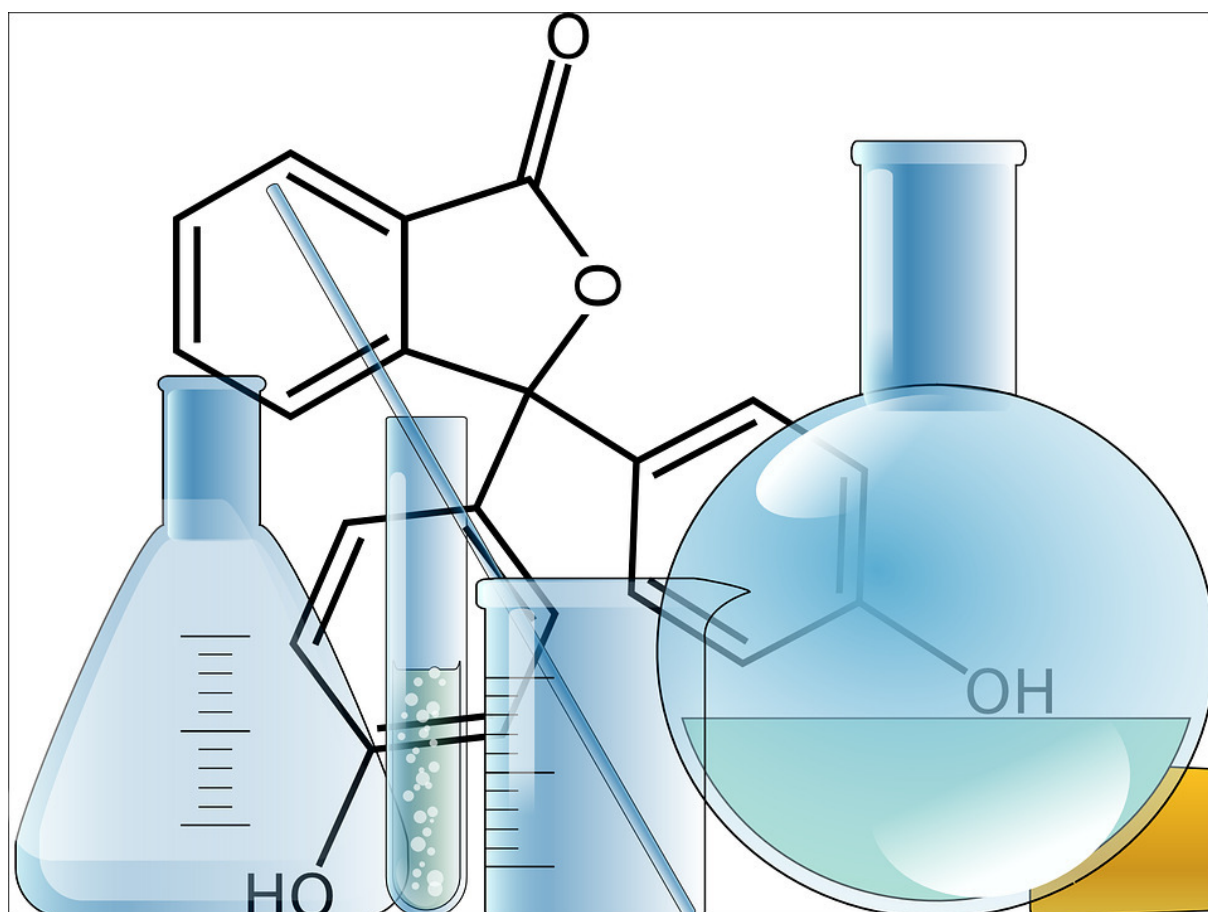


Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка

І.М. Курмакова, О.С. Бондар

ПРАКТИЧНИЙ КУРС ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ



Чернігів - 2018

УДК 378.016: 544 (075.8)

ББК Г.р30

Укладачі

Курмакова Ірина Миколаївна – доктор технічних наук, завідувач кафедри хімії Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка

Бондар Олена Сергіївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка

Курмакова І.М., Бондар О.С.

К 93 Практичний курс фізичної хімії. Навчальний посібник /

І.М. Курмакова, О.С. Бондар Чернігів: НУЧК, 2018. – 100 с.

Затверджено вченою радою Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка, протокол № 3 від __07 листопада ____2018 р.

Рецензенти:

д.т.н., завідувач кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор Олена Едуардівна Чигиринець;

к.х.н., доцент кафедри природничих дисциплін та методики їх викладання Центральноукраїнського державного педагогічного університету імені Володимира Винниченка, доцент Юлія Володимирівна Бохан.

Посібник складено для студентів університетів, які навчаються за освітньо-професійною програмою бакалавра середньої освіти (Хімія). У посібнику запропоновано необхідний для розв'язування розрахункових задач теоретичний матеріал, задачі та приклади їх розв'язування. Переважна більшість задач представлена у вигляді багатоваріантних завдань, що дозволить забезпечити організацію ефективної індивідуальної роботи студентів.

© І.М. Курмакова, 2018

© О.С. Бондар, 2018

ПЕРЕДМОВА

Курс «Фізична хімія» є невід'ємною складовою підготовки вчителів хімії. Навчальний посібник «Практичний курс фізичної хімії» складено для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за освітньо-професійною програмою бакалавра середньої освіти (Хімія). В ньому розглянуто основні розділи фізичної хімії, зокрема «Хімічна термодинаміка», «Молекулярні розчини», «Розчини електролітів», «Електрохімія», «Хімічна кінетика». Основна увага приділяється питанням, які необхідні майбутнім вчителям для глибокого розуміння хімічних та фізико-хімічних процесів та пояснення матеріалу загальноосвітньої школи.

На початку кожного розділу в довідковій формі викладено основні теоретичні відомості, визначення, поняття та закони, що є дуже корисним для повторення, систематизації та поглиблення знань і є необхідним при розв'язуванні задач.

Задачі, наведені у посібнику, можуть бути використані як для проведення аудиторних занять, так і поточного та підсумкового контролю, а також для організації самостійної роботи студентів різних форм навчання. Більшість задач наведених у посібнику є багатоваріантними. До деяких з них запропоновано зразки розв'язання одного з варіантів, що буде корисно студентам під час самостійної роботи.

Запропоновані у посібнику задачі розподілені по трьох рівнях складності, що відображено літерами *A*, *B*, *C*. В умовах задач, позначених літерою *C*, може бути надлишок або відсутність інформації, яку необхідно знайти у довідкових таблицях, розміщених у додатках.

Для зручності використання навчального посібника на першій сторінці розміщена таблиця умовних позначень.

До посібника включені деякі задачі складені кандидатом хімічних наук Куратовою Т.С., яка викладала курс «Фізична і колоїдна хімія» у Чернігівському національному педагогічному університеті у 1986–2012 р.р.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

Позначення	Назва	Одиниці вимірювання
U (ΔU)	внутрішня енергія (зміна внутрішньої енергії)	Дж
H (ΔH)	ентальпія (зміна ентальпії)	Дж
q	теплота	Дж
A	робота	Дж
P	тиск	Па ; атм; мм.рт.ст 1 атм = $1,013 \cdot 10^5$ Па; 1 атм = 760 мм.рт.ст
V	об'єм	м³ ; л; мл 1 м ³ = 1000 л; 1 л = 1000 мл;
T	абсолютна температура	К
m	маса речовини	г, кг, т
m_E	маса еквівалента речовини	г
M	молярна маса речовини	г/моль ; кг/кмоль
C_v (C_p)	мольна теплоємність при постійному тиску (об'ємі)	Дж/(моль·К)
v	кількість речовини	моль
R	універсальна газова стала	8,314 Дж/(моль·К)
Q (Q_v; Q_p)	тепловий ефект хімічної реакції (при постійному об'ємі; тиску)	Дж
η	коефіцієнт корисної дії	–
S	ентропія	Дж/(моль·К)
F (ΔF)	ізохорно-ізотермічний потенціал або енергія Гельмгольца (зміна енергії Гельмгольца)	Дж/(моль·К)
G (ΔG)	ізобарно-ізотермічний потенціал, енергія Гіббса (зміна енергії Гіббса)	Дж/(моль·К)
μ	хімічний потенціал	Дж/(моль·К)
K_C; K_P; K_N	константа хімічної рівноваги	–
K	кріоскопічна стала	кг·моль ⁻¹ ·град ⁻¹
E	ебуліоскопічна стала	кг·моль ⁻¹ ·град ⁻¹
k	константа швидкості хімічної реакції	
w	масова частка	
N	мольна частка	
C_M; C_m	молярна і моляльна концентрації	моль/л; моль/кг р-ка
P_{осм}	осмотичний тиск	Па
l	питома теплота	Дж/г
φ	електродний потенціал	В
F	стала Фарадея	96484 Кл/моль
E	енергія активації реакції	Дж/моль
v	швидкість хімічної реакції	моль/(л·хв); моль/(л·год)
τ	час	с, хв., год

ЗМІСТ

	Стор.
Розділ 1. Хімічна термодинаміка	6
1.1. Перший закон термодинаміки.....	6
1.2. Залежність теплоємності від температури.....	12
1.3. Термохімія.....	16
1.4. Другий закон термодинаміки.....	23
1.5. Хімічна рівновага.....	30
Розділ 2. Молекулярні розчини	42
2.1. Способи вираження концентрації розчину.....	42
2.2. Фізико-хімічні властивості розбавлених розчинів.....	52
2.3. Комбіновані задачі	66
Розділ 3. Розчини електролітів	68
3.1. Фізико-хімічні властивості водних розчинів електролітів.....	68
3.2. Активність електролітів.....	75
Розділ 4. Електрохімія	78
4.1. Електрична провідність розчинів електролітів.....	78
4.2. Комбіновані задачі	83
4.3. Електрорушійні сили, рівноважні електродні потенціали	84
4.4. Комбіновані задачі	90
4.5. Нерівноважні електродні процеси (електроліз).....	91
Розділ 5. Хімічна кінетика	97
Список використаних джерел.....	106
Додаток.....	107

Розділ 1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

1.1. Перший закон термодинаміки

Теоретичні відомості

Термодинамічною системою називають окреме тіло або групу тіл, фактично або уявно відокремлених від оточуючого середовища, якщо між ними може відбуватися обмін теплотою або речовиною.

Термодинамічні параметри – це змінні, що фіксовані умовами існування системи, та характеризують її властивості.

Розрізняють екстенсивні та інтенсивні параметри. Екстенсивні параметри залежать від маси та кількості частинок, це – об'єм, теплоємність, енергія, ентропія. Інтенсивні параметри не залежать від маси, це – температура, густина, тиск, концентрація.

Параметри, які неможливо виміряти безпосередньо, називають функціями основних термодинамічних параметрів. До них відносять внутрішню енергію, ентальпію та ін.

Внутрішня енергія (U) – загальний запас енергії системи.

Ентальпія (H) – енергія, яку має система, що знаходиться при постійному тиску.

$$H = U + PV, \text{ де}$$

P – тиск, Па; V – об'єм, м³.

В хімічній термодинаміці, зазвичай, обчислюють зміну внутрішньої енергії (ΔU або dU) та зміну ентальпії (ΔH або dH).

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{інтегральна форма запису рівняння})$$

$$dH = dU + PdV \quad (\text{диференціальна форма запису рівняння})$$

Математичний вираз **першого закону термодинаміки**:

$$q = \Delta U + A, \text{ де}$$

q – кількість теплоти, яка підводиться до системи (вважають позитивною, якщо теплота поглинається системою, та негативною, якщо теплота виділяється), Дж;
A – сумарна робота розширення, яку виконує система при переході з 1-го стану у 2-ий, Дж.

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V, \text{ де}$$

V₁, V₂ – відповідно початковий та кінцевий об'єм системи, м³;

P – тиск, Па.

Для ідеального газу роботу розширення обчислюють за формулою

$$A = \nu R(T_2 - T_1), \text{ де}$$

ν – кількість речовини газу, моль;

R – універсальна газова стала, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

T₁, T₂ – початкова та кінцева температура газу відповідно, К.

Основне рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона):

$$PV = \nu RT$$

Одиниці вимірювання: P [Па]; V [м³]; R [Дж/(моль·К)]; ν [моль]; T [К].

В ізотермічному процесі (T = Const) внутрішня енергія термодинамічної системи не змінюється:

$$\Delta U = 0 \quad q = A \quad A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad A = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

В ізобаричному процесі (P = Const) в системі збільшується ентальпія:

$$\Delta U = q_p - A \quad q_p = \Delta H \quad A = P(V_2 - V_1) \quad q_p = \nu C_p(T_2 - T_1)$$

де C_p – молярна теплоємність при постійному тиску, Дж/(моль·К).

В ізохоричному процесі (V = Const) система не здійснює роботи розширення:

$$\Delta U = q_v \quad A = 0 \quad q_v = \Delta U \quad q_v = \nu C_v(T_2 - T_1),$$

де C_v – молярна теплоємність при постійному об'ємі, Дж/(моль·К).

В адіабатичному процесі (q = 0):

$$A = -\Delta U \quad A = \nu C_v(T_2 - T_1)$$

Для ідеального газу молярна теплоємність при постійному об'ємі може бути розрахована на підставі молекулярно-кінетичної теорії:

для одноатомних газів $C_v = (3/2)R$;

для двоатомних газів $C_v = (5/2)R$;

для багатоатомних газів $C_v = 3R$

Молярна теплоємність ідеального газу ($\nu = 1$ моль) при P = Const може бути обчислена за законом Майера:

$$C_p = C_v + R$$

Питання для обговорення

1. Чи є теплота функцією стану? Чи залежить теплота, що виділяється (поглинається) у термодинамічному процесі, від шляху його протікання?
2. Для яких процесів рівняння $\delta q = dU + \delta A$ буде вірним?
3. Для якого процесу перший закон термодинаміки може бути записаний математично $\Delta U = q - P\Delta V$?
4. Для якого процесу різниця (q – A) не залежить від шляху його протікання?
5. За яких умов для ідеального газу буде вірним вираз $\Delta U = q + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$?
6. Поясніть фізичний зміст універсальної газової сталої, виходячи з першого закону термодинаміки.

Розрахункові задачі

- 1(A). Визначте теплоту, роботу та зміну внутрішньої енергії при ізотермічному (30 °С) розширенні азоту масою 14 г від 20 до 50 л. Вважати газ ідеальним.

- 2(А). Визначте теплоту, яка витрачається, та роботу ізобаричного (1,1 атм) розширення карбон(ІІ) оксиду від $0,002 \text{ м}^3$ при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0,003 \text{ м}^3$. Вважати, що газ підлягає законам ідеальних газів.
- 3(В). Визначте кількість теплоти, яка необхідна для ізохоричного нагрівання 40 г водню від $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Якими будуть початковий та кінцевий тиск, якщо об'єм балону дорівнює 3 л . Вважати газ ідеальним.
- 4(В). Кисень кількістю речовини 5 моль при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ займав об'єм 25 л . При його нагріванні ($P = \text{Const}$) до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ було витрачено 14650 Дж . Визначте теплоємність кисню, кінцевий об'єм та зміну внутрішньої енергії.
- 5(С). В посудині при температурі 298 К міститься невідомий газ (азот або аргон). При миттєвому розширенні 5 л цього газу до об'єму 6 л його температура знизилася майже на 20 градусів. Який газ (азот або аргон) міститься в посудині?
- 6(С). За температури 298 К газ, який можна вважати ідеальним, кількістю речовини $205,51 \text{ моль}$ ізотермічно розширюється від $1,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3$ до $10 \cdot 10^3 \text{ м}^3$. При цьому поглинеться 966 кДж теплоти. Скільки атомів міститься в молекулі цього газу?
- 7(С). Виразити q , A , ΔU для процесу: І стан (P , T) \rightarrow ІІ стан ($3P$, T) \rightarrow ІІІ стан ($3P$, $2T$), в якому бере участь одноатомний ідеальний газ.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні $m \text{ кг}$ рідини при температурі кипіння $t \text{ }^\circ\text{C}$, якщо її пара підлягає законам ідеальних газів (об'ємом рідини можна знехтувати порівняно з об'ємом пари). Мольна теплота пароутворення дорівнює $q \text{ кДж/моль}$.

№	Речовина	m , кг	t кип, $^\circ\text{C}$	q , кДж/моль
1	CCl_4	0,120	76,7	30,000
2	HCOOH	0,025	100,5	22,259
3	CH_3OH	0,080	64,2	35,271
4	CH_3COOH	0,105	118,2	24,392
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,320	78,5	38,576
6	CH_3COCH_3	0,150	27,5	32,271
7	ізо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,220	82,4	38,319
8	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,220	114,1	35,522
9	C_6H_6	0,180	80,1	30,752
10	C_6H_{12}	0,250	81,0	30,711
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,140	110,63	33,514
12	CHCl_3	0,200	61,2	29,372
13	H_2O	0,240	100,0	40,700
14	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	0,320	195,0	76,023
15	CH_3I	0,420	42,4	28,033

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$m(\text{CCl}_4) = 0,12 \text{ кг}$$

$$t_{\text{кип}} = 76,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = 30,00 \text{ кДж/моль}$$

ΔU - ?

Розв'язання:

$$P = \text{Const}; \quad q_p = \Delta H \cdot \nu; \quad \Delta U = q_p - A;$$

$$\nu(\text{CCl}_4) = \frac{120}{154} = 0,78 \text{ (моль)};$$

$$q_p = 30,00 \cdot 0,78 = 23,40 \text{ (кДж)}.$$

$$A = P \cdot \Delta V; \quad \Delta V = (V_{\text{парі}} - V_{\text{рід}})$$

Т.ЯК $V_{\text{парі}} \gg V_{\text{рід}}$; $\Delta V = V_{\text{парі}}$. $A = PV = \nu RT$;

$$A = 0,78 \cdot (76,7 + 273) \cdot 8,314 = 2267,78 \text{ (Дж)} =$$

$$= 2,27 \text{ (кДж)};$$

$$\Delta U = 23,40 - 2,27 = 21,13 \text{ (кДж)}.$$

Відповідь: 21,13 кДж

2(А). Визначити q , ΔU та роботу при переході газуваної речовини від початкового стану, який характеризується T_1 , P_1 , V_1 , до кінцевого, який характеризується T_2 , P_2 , V_2 . Вважати, що речовини підлягають законам ідеальних газів.

№	Речовина	Процес	m, кг	T_1 , К	T_2 , К	$P_1 \cdot 10^{-5}$, Па	$P_2 \cdot 10^{-5}$, Па	V_1 , м ³	V_2 , м ³
1	N ₂	T = const	0,30	239	-	2	40	-	-
2	He	V = const	0,40	300	-	1	6	-	-
3	Ar	P = const	0,25	-	800	-	-	0,30	0,75
4	H ₂	T = const	0,20	-	450	5	30	-	-
5	O ₂	V = const	0,64	400	-	2	10	-	-
6	He	P = const	0,20	300	600	-	-	0,20	0,50
7	CO	T = const	0,12	-	370	12	27	-	-
8	Ar	V = const	0,36	-	520	5	20	-	-
9	H ₂	P = const	0,10	700	-	-	-	1,20	5,00
10	N ₂	T = const	0,42	-	298	1	7	-	-
11	Cl ₂	V = const	0,25	-	700	1	3	-	-
12	O ₂	P = const	0,15	298	500	-	-	0,52	1,45
13	He	T = const	0,14	300	-	-	-	0,46	1,27
14	Ar	V = const	0,45	-	298	3	8	-	-
15	Cl ₂	P = const	0,54	298	470	-	-	0,75	-

Пояснення. Для розв'язання задачі слід використати рівняння І закону термодинаміки для відповідного процесу. Молярна теплоємність для ідеальних газів, враховуючи кількість атомів в молекулі, відома (див. стор. 7). Невідомі V, P або T слід виразити з рівняння Менделєєва-Клапейрона ($PV = \nu RT$).

3(В). Визначити q , ΔU та роботу при переході газуватої речовини від початкового стану, який характеризується T_1 , P_1 , V_1 , до кінцевого, який характеризується T_2 , P_2 , V_2 . Вважати, що речовини підлягають законам ідеальних газів.

№	Речовина	Процес	m, кг	T_1 , К	T_2 , К	$P_1 \cdot 10^{-5}$ Па	$P_2 \cdot 10^{-5}$ Па	V_1 , м ³	V_2 , м ³
1	He	$V = \text{const}$	-	-	-	3	5	-	1,00
2	N ₂	$P = \text{const}$	0,40	-	380	-	-	0,25	0,60
3	Ar	$T = \text{const}$	-	-	-	5	25	2,00	-
4	Cl ₂	$V = \text{const}$	-	-	-	2	10	0,75	-
5	CO	$P = \text{const}$	-	-	-	4	-	0,40	0,75
6	H ₂	$T = \text{const}$	-	-	-	6	-	0,12	0,53
7	F ₂	$V = \text{const}$	-	-	-	1	4	-	0,65
8	Ne	$P = \text{const}$	0,52	-	450	-	-	0,80	1,25
9	Kr	$T = \text{const}$	-	-	-	1	-	0,53	0,82
10	O ₂	$V = \text{const}$	0,32	-	500	4	-	-	-
11	N ₂	$P = \text{const}$	-	-	-	8	-	0,32	1,80
12	He	$T = \text{const}$	-	-	-	2	6	1,75	-
13	H ₂	$V = \text{const}$	0,24	298	-	-	7	-	-
14	Ar	$P = \text{const}$	-	-	-	5	-	0,63	2,50
15	CO	$T = \text{const}$	-	-	-	7	-	0,82	1,12

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$V = \text{Const}$$

$$P_1 = 3 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$P_2 = 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$V_2 = 1 \text{ м}^3$$

Знайти:

$$q_V - ?$$

$$\Delta U - ?$$

$$A - ?$$

Розв'язання:

$$A = 0; \quad q_V = \Delta U; \quad q_V = \nu \cdot C_V(T_2 - T_1).$$

Для He (ідеальний газ):

$$C_V = \frac{3}{2}R; \quad T = \frac{PV}{\nu R};$$

$$q_V = \nu \cdot \frac{3}{2}R \left(\frac{P_2 V}{\nu R} - \frac{P_1 V}{\nu R} \right) = \frac{3}{2}V(P_2 - P_1) =$$

$$= \frac{3}{2} \cdot 1 \cdot (5 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5) = 3 \cdot 10^5 \text{ (Дж)};$$

$$\Delta U = 3 \cdot 10^5 \text{ (Дж)}.$$

Відповідь: $3 \cdot 10^5$ Дж; $3 \cdot 10^5$ Дж; 0

4(В). В резервуарі об'ємом V при T_1 та P_1 знаходиться газувата речовина, яку можна вважати ідеальним газом. Визначте теплоту, яку необхідно передати газуватій речовині, щоб тиск в резервуарі став P_2 . Обчисліть кінцеву температуру T_2 .

№	Речовина	$V, \text{ м}^3$	$T_1, \text{ К}$	$P_1 \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	$P_2 \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$
1	He	18,0	200	2,0	6,0
2	CO	20,0	298	1,0	4,6
3	Ar	3,5	350	0,5	21,0
4	N ₂	10,0	415	1,5	5,0
5	Cl ₂	12,7	322	1,8	4,6
6	H ₂	23,4	750	2,5	4,0
7	He	5,8	273	1,0	13,4
8	Ar	27,3	370	3,0	5,6
9	CO	30,0	415	3,1	3,5
10	N ₂	15,7	530	2,2	3,2
11	H ₂	7,5	650	5,1	7,0
12	He	8,3	298	2,0	10,7
13	Ar	12,0	420	3,2	9,2
14	CO	14,0	680	1,4	2,8
15	N ₂	17,0	550	2,6	3,6

5(С). Під тиском P нагріли речовину A об'ємом V таким чином, що внутрішня енергія збільшилась на ΔU кДж. Визначте кінцеві тиск та температуру, якщо процес проходить у закритій посудині. Гази підлягають законам ідеальних газів.

№	Речовина	$P \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	$V, \text{ м}^3$	$\Delta U, \text{ кДж}$
1	H ₂	5	10,0	3,6
2	N ₂	2	18,0	2,8
3	Cl ₂	1	20,0	1,4
4	He	3	2,5	2,5
5	O ₂	4	15,0	4,7
6	Ar	7	3,7	2,6
7	H ₂	3	1,3	7,5
8	N ₂	5	4,6	3,7
9	Cl ₂	2	2,6	5,1
10	He	1	1,7	3,2
11	Ar	3	1,5	2,7
12	F ₂	4	2,2	4,5
13	Ne	5	12,0	6,4
14	Cl ₂	6	8,4	8,4
15	N ₂	2	2,4	4,8

1.2. Залежність теплоємності від температури

Теоретичні відомості

Залежність істинної молярної теплоємності від температури виражають емпіричним ступеневим рядом.

$$C = a + bT + kT^2 \quad \text{або} \quad C = a + bT + k'T^{-2}$$

де a , b , k , k' – емпіричні коефіцієнти, що залежать від природи речовини.

Для розрахунку теплоти при нагріванні (охолодженні) речовини в температурному проміжку від T_1 до T_2 використовують середню теплоємність (\bar{C}).

Співвідношення між істинною та середньою теплоємністю виражає рівняння

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

Середню теплоємність обчислюють за формулою:

$$\bar{C} = a + \frac{b}{2}(T_1 + T_2) + \frac{k}{3}(T_1^2 + T_1 \cdot T_2 + T_2^2)$$

Питання для обговорення

1. Запропонуйте співвідношення між молярною ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) та питомою ($\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) теплоємностями.
2. Як змінюється теплоємність зі зниженням температури? Чи може теплоємність бути рівною нулю?
3. Чи є теплоємність функцією стану?

Розрахункові задачі

- 1(А). Обчисліть молярну теплоємність кальцій оксиду при 40°C , якщо $C_p = 41,86 \cdot 10^2 + 20,26T - 4,52 \cdot 10^8 T^{-2}$ ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).
- 2(А). Обчисліть кількість теплоти, що поглинається при нагріванні 3 моль азоту при сталому об'ємі в інтервалі температур від 20°C до 50°C , якщо залежність істинної молярної теплоємності від температури ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) описується виразом: $C_v = 21,622 + 5,927 \cdot 10^{-3}T - 15,094 \cdot 10^{-6}T^2$.
- 3(В). Скільки теплоти необхідно витратити для нагрівання 500 г ферум(III) оксиду від 16°C до 1538°C , якщо залежність істинної молярної теплоємності від температури має вигляд, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$: $C_p = 24,72 + 1,604 \cdot 10^{-2}T - 4,23 \cdot 10^{-5}T^2$.
- 4(В). Обчислити ΔH для азоту при охолодженні 10 м^3 ($P = 101,3 \text{ кПа}$) димових газів від 160°C до 18°C , об'ємна частка азоту в них складає 95%. Залежність істинної молярної теплоємності азоту від температури має вигляд, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$: $C_v = 21,622 + 5,927 \cdot 10^{-3}T - 15,094 \cdot 10^{-6}T^2$.
- 5(С). Істина питома теплоємність твердої міді має вираз: $C_p = 0,36 + 9,55 \cdot 10^{-5}T$ ($\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Мідь плавиться при 1065°C , мольна теплота плавлення $11,5136 \text{ кДж/моль}$. До 6 кг міді при 20°C додано $3623,6 \text{ кДж}$ теплоти. Знайдіть масову частку міді, що розтопиться.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). Розрахувати кількість теплоти, що поглинається при нагріванні m кг речовини при сталому тиску в інтервалі температур від T_1 до T_2 , якщо істинна молярна теплоємність описується виразом, Дж·моль⁻¹·К⁻¹: $C_v = a + bT + kT^2$

№	Речовина	m, кг	Коефіцієнти			Температура	
			a	b·10 ³	k·10 ⁶	T ₁	T ₂
1	H ₂	0,240	20,488	0,182	1,159	300	720
2	O ₂	0,120	20,602	3,760	-5,414	400	650
3	N ₂	0,350	21,622	5,927	-15,094	350	820
4	CO	0,320	18,256	7,569	-1,124	500	920
5	CO ₂	0,400	18,276	42,413	-14,367	300	670
6	SO ₂	0,180	18,669	50,336	-23,167	370	720
7	SO ₃	0,200	18,727	94,012	-45,466	420	850
8	C ₂ H ₆	0,250	1,281	159,267	-45,950	300	650
9	C ₂ H ₆	0,160	22,979	52,6575	-15,503	320	750
10	CCl ₄	0,280	50,954	99,434	-54,827	400	950
11	CH ₃ Br	0,080	8,216	97,436	-34,579	350	870
12	CH ₃ I	0,120	3,258	94,001	-28,283	400	750
13	F ₂	0,100	17,533	22,002	-10,911	450	1000
14	Cl ₂	0,270	21,885	15,964	-9,119	300	920
15	HCl	0,320	21,196	-2,841	5,016	500	770

Приклад розв'язання

Дано (варіант1):

$$m(\text{H}_2) = 0,24 \text{ кг}$$

$$T_1 = 300\text{К}$$

$$T_2 = 720\text{К}$$

Знайти:
q_p—?

Розв'язання:

$$C_v = 20,488 + 0,182 \cdot 10^{-3} T + 1,159 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$\overline{C_v} = 20,488 + \frac{0,182 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (300 + 720) + \frac{1,159 \cdot 10^{-6}}{3} \times$$

$$\times (300^2 + 300 \cdot 720 + 720^2) = 20,90 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

$$\overline{C_p} = \overline{C_v} + R = 20,90 + 8,314 = 29,214 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{240}{2} = 120 \text{ (моль)}$$

$$q_p = \nu \cdot \overline{C_p} (T_2 - T_1) = 120 \cdot 29,214 \cdot (720 - 300) =$$

$$= 1472385 \text{ (Дж)} = 1,47 \text{ (МДж)}$$

Відповідь: 1,4 МДж

2(А). Яка кількість теплоти потрібна для нагрівання повітря (21 % кисню та 79 % азоту; $P = 101,3$ кПа) у кімнаті площею S м² та висотою h м від t_1 °С до t_2 °С при термоізоляції. Залежність молярної теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) від температури виражається ступеневими рядами:

$$C_v(N_2) = 21,622 + 5,93 \cdot 10^{-3}T - 1,50 \cdot 10^{-5}T^2;$$

$$C_v(O_2) = 20,60 + 3,76 \cdot 10^{-3}T - 5,41 \cdot 10^{-6}T^2.$$

№	$S, \text{ м}^2$	$h, \text{ м}$	$t_1, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_2, \text{ }^\circ\text{C}$
1	15	2,5	10	25
2	20	2,8	15	20
3	25	3,0	17	25
4	30	3,2	18	26
5	35	3,5	20	25
6	40	4,0	5	20
7	45	2,5	10	25
8	15	2,6	15	26
9	20	2,7	16	27
10	25	2,8	18	30
11	30	2,9	7	27
12	35	3,0	8	28
13	40	3,4	10	25
14	45	3,7	18	27
15	10	3,8	5	20

3(С). Металічний хром добувають відновленням хром(III) хлориду при 900 °С воднем, ефективність використання якого $\eta\%$. Визначити мінімальну кількість теплоти, необхідну для нагрівання від t_1 °С до 900 °С вихідних речовин при добуванні m кг хрому, якщо

$$C_v(\text{CrCl}_3) = 8,34 + 29,41 \cdot 10^{-3}T \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$C_v(\text{H}_2) = 20,49 + 1,80 \cdot 10^{-4}T + 1,16 \cdot 10^{-6}T^2 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

№	$m(\text{Cr}), \text{ кг}$	$t_1, \text{ }^\circ\text{C}$	$\eta \%$
1	1,0	10	50
2	2,0	15	60
3	2,5	20	70
4	3,0	25	80
5	3,5	10	40
6	1,0	15	50
7	1,5	20	60
8	2,0	25	70
9	2,2	10	50
10	2,4	15	40
11	2,6	20	60
12	2,8	25	70
13	3,0	10	50
14	3,2	15	60
15	3,4	20	70

4(С). Істинна мольна теплоємність твердої речовини А виражається рівнянням: $C = a + bT$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Речовина топиться при T_1 К, питома теплота топлення q_1 . До речовини масою m кг підведено q_2 теплоти при T_2 . Яка кількість речовини А розтопиться?

№	Речовина А	Коефіцієнт		T_1 , К	q_1 , Дж/г	q_2 , кДж	m , кг	T_2 , К
		a	$b \cdot 10^3$					
1	Cu	22,64	6,28	1356	179,9	571,2	1,0	288
2	Cr	24,43	9,87	2150	403,8	650,2	0,4	285
3	Mn	23,85	14,14	1518	218,4	535,7	1,2	290
4	Pb	23,93	8,70	600	23,0	80,4	1,4	288
5	Sn	24,02	2,58	505	60,7	210,1	1,3	286
6	Zn	22,38	10,04	693	110,7	380,7	1,5	292
7	Cu	22,64	6,28	1356	179,9	700,0	1,2	290
8	Cr	24,43	9,87	2150	403,8	680,5	0,5	288
9	Mn	23,85	14,14	1518	218,4	540,8	1,0	286
10	Pb	23,93	8,70	600	23,0	48,5	0,9	293
11	Sn	24,02	2,58	505	60,7	250,3	1,1	284
12	Cu	22,64	6,28	1356	179,9	650,0	0,8	283
13	Zn	22,38	10,04	693	110,7	400,5	1,3	285
14	Cr	24,43	9,87	2150	403,8	720,1	0,6	286
15	Pb	23,93	8,70	600	23,0	85,3	1,7	291

5(В). У калориметрі змішали m_1 г льоду при t_1 °С та m_2 г води при t_2 °С. Визначити кінцеву температуру суміші, якщо питома теплота плавлення льоду 334,700 Дж/г, мольна теплоємність води 75,312 (Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

№	m_1 , г	t_1 , °С	m_2 , г	t_2 , °С
1	10	0	200	70
2	20	0	180	50
3	30	0	170	60
4	40	-1	160	70
5	50	-2	150	80
6	60	-3	140	70
7	70	0	130	60
8	80	-1	120	50
9	90	-2	110	40
10	100	-3	100	80
11	85	0	115	70
12	75	0	125	60
13	65	0	135	50
14	55	-1	145	40
15	45	-2	155	70

Пояснення. Використайте рівняння теплового балансу: теплота, що витрачається на плавлення льоду та нагрівання утвореної води, дорівнює теплоті, що виділяється при охолодженні води масою m_2 .

1.3. Термохімія

Теоретичні відомості

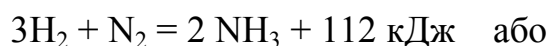
Тепловим ефектом хімічної реакції називають максимальну кількість теплоти, яка виділяється або поглинається у необоротному процесі при постійному об'ємі або тиску і при умові, що продукти реакції та вихідні речовини мають однакову температуру і відсутні інші види робіт, крім розширення.

Позначення теплового ефекту – Q (відповідно, при постійному об'ємі – Q_V , при постійному тиску – Q_P).

Тепловий ефект хімічної реакції визначається термодинамічною теплою. В термодинаміці **позитивною** вважають теплоту, яку підводять до системи, а **негативною** – ту, яку система віддає у навколишнє середовище.

$$Q = -q \quad Q_V = -q_V = -\Delta U \quad Q_P = -q_P = -\Delta H$$

Термохімічне рівняння записують наступним чином:



З першого закону термодинаміки

$$\begin{aligned} q_V &= \Delta U; & q_P &= \Delta H; & q_P &= q_V + A, \\ \Delta H &= \Delta U + RT\Delta v, & & & Q_P &= Q_V - RT\Delta v \end{aligned}$$

де Δv – різниця між сумою коефіцієнтів газуватих продуктів реакції і сумою коефіцієнтів вихідних речовин.

$$\text{Для реакції } aA + bB = dD + mM \quad \Delta v = (d + m) - (a + b)$$

$$q_V = q_P, \text{ якщо } \Delta v = 0$$

Закон Г.І.Гесса (1936 р.): тепловий ефект процесу не залежить від його шляху, а визначається тільки початковим і кінцевим станами системи, якщо тиск або об'єм протягом процесу лишається незмінним.

Висновок із закону Гесса: тепловий ефект реакції за стандартних умов дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta H_{r, 298} = \sum(\nu_i H_i^0)_{\text{прод.}} - \sum(\nu_i H_i^0)_{\text{вих. реч.}}$$

Висновок із закону Гесса: тепловий ефект реакції за стандартних умов дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta H_{r, 298} = \sum(\nu_i H_i^0)_{\text{згор.вих. реч.}} - \sum(\nu_i H_i^0)_{\text{згор.прод.}}$$

Тепловий ефект хімічної реакції залежить від температури. Ця залежність описується законом Кірхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0 (T - 298), \text{ де}$$

ΔC_p^0 – зміна теплоємності, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

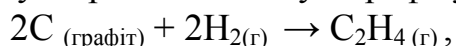
Питання для обговорення

1. Запропонуйте приклади застосування закону Гесса для розрахунку теплового ефекту хімічної реакції.
2. Чому дорівнює різниця $Q_p - Q_v$ для хімічної реакції?
3. Чи можуть бути рівними між собою Q_p і Q_v ?
4. Вкажіть зв'язок між ΔH і ΔU для хімічних реакцій. Наведіть приклади реакцій, що відбуваються у газовій фазі, для яких: а) $\Delta H > \Delta U$; б) $\Delta H < \Delta U$; в) $\Delta H = \Delta U$.

Розрахункові задачі

- 1(А). При згорянні 40 г етану виділяється 2075 кДж тепла. Складіть термохімічне рівняння горіння етану. Визначте стандартну ентальпію утворення етану, якщо $\Delta H^0(\text{CO}_2) = -393,51$ кДж/моль, $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,84$ кДж/моль.
- 2(А) Тепловий ефект згоряння водню при $P = \text{Const}$ становить 241,83 кДж/моль. Обчисліть тепловий ефект згоряння водню при $V = \text{Const}$.
- 3(В). При взаємодії 0,04 кг натрій оксиду з водою виділяється 153,51 кДж тепла. Складіть термохімічне рівняння. Визначте стандартну ентальпію утворення натрій гідроксиду, якщо $\Delta H^0(\text{Na}_2\text{O}) = -417,00$ кДж/моль, $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,84$ кДж/моль.
- 4(В). Обчисліть теплоту гідратації ферум(III) хлориду, якщо при розчиненні 1,2 г безводної солі у великій кількості води виділяється 615,00 Дж теплоти, а при розчиненні 2,0 г кристалогідрату $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглинається 1,77 кДж теплоти.
- 5(В). При згорянні нафталіну в калориметрі при 298 К з утворенням води та вуглекислого газу тепловий ефект реакції становить – 5152,96 кДж/моль. Обчисліть теплоту згоряння нафталіну при постійному тиску, якщо: а) водяна пара конденсується; б) водяна пара не конденсується. Використайте табл. Д.1 (додаток).
- 6(С). Калорійна цінність продуктів харчування (фактично теплота згоряння одиниці маси продукту) може бути визначена вимірюванням теплоти, що виділяється при згорянні їжі ($V = \text{Const}$) у калориметрі. Теплота, що виділяється при повному згорянні 1 г курячого жиру при 37 °С та $P = \text{Const}$, дорівнює 41,84 кДж. Визначити теплоту згоряння, якщо реакція проходить за рівнянням: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_{2(\text{r})} + 27\text{O}_{2(\text{r})} = 20\text{CO}_{(\text{r})} + 16\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$

7(С). Розрахувати теплоту утворення етилену з графіту



якщо енергії зв'язків C–H, C=C, H–H відповідно дорівнюють 358,7; 423,9; 429,8 кДж/моль, енергія переходу $\text{C}_{\text{газ}} \rightarrow \text{C}_{\text{графіт}}$ становить 524,6 кДж/моль.

8(С). Яку кількість теплоти необхідно повернути організму людини, на якій висох одяг, що увібрав 1 кг води? Скільки глюкози необхідно, щоб компенсувати цю втрату? Якщо ваш організм не компенсував витрати теплоти, то яка температура шкіри буде після висихання одягу? Теплоємність шкіри та тіла прийняти рівній теплоємності води.

9(С). 0,727 г D-рибози спалили у калориметрі у надлишку кисню. Температура у калориметрі підвищилась від кімнатної на 0,91 К. У цьому ж калориметрі спалили 0,825 г бензойної кислоти, для якої відома зміна внутрішньої енергії згоряння: - 3251 кДж/моль. Температура підвищилась на 1,94 °С. Обчисліть зміну внутрішньої енергії згоряння, зміну ентальпії згоряння та ентальпії утворення D-рибози.

10(С). Зразки D-арабінози та D-глюкози спалили у надлишку кисню в окремих дослідах. При спалюванні 88 мг D-арабінози ($M = 150,1$ г/моль) температура калориметра підвищилась на 0,761 °С, а при спалюванні 102 мг глюкози ($M = 180,2$ г/моль) на 0,881 °С. Ентальпія утворення α -D-глюкози дорівнює -1274 кДж/моль. Обчисліть ентальпії утворення та згоряння D-арабінози?

11(С). Яку кількість теплоти виділяється у процесі концентрування 100 кг 40,5 %-го розчину сульфатної кислоти 29 %-м олеумом до 96,1 %-ної H_2SO_4 , якщо теплота утворення цих розчинів становить відповідно - 15,062, -39,330 та - 41,840 кДж/моль.

12(В). Визначити тепловий ефект реакції взаємодії $\text{CH}_3\text{-(CO)-CH}_3$ з $\text{CH}\equiv\text{CH}$, що відбуваються у газовій фазі за стандартних умов, якщо енергії зв'язку

$$\begin{aligned} (\text{кДж/моль}): E(\text{C}-\text{H}) &= 358,2; & E(\text{C}\equiv\text{C}) &= 536,4; \\ E(\text{C}=\text{O} \text{ у кетонах}) &= 625,7; & E(\text{C}-\text{C}) &= 262,8; \\ E(\text{C}-\text{O} \text{ у спиртах}) &= 313,8; & E(\text{O}-\text{H}) &= 418,4. \end{aligned}$$

13(С). Визначте тепловий ефект хімічної реакції горіння метанолу при 500 К, якщо теплоємності речовин постійні та дорівнюють:

$$\begin{aligned} C_p^0(\text{CO}_2) &= 37,13 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; & C_p^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) &= 33,56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \\ C_p^0(\text{O}_2) &= 29,36 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; & C_p^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}) &= 43,90 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Ентальпії утворення речовин за стандартних умов див. табл. Д.1 (додаток).

14(С). Для реакції $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ з використанням термодинамічних таблиць обчислити ΔH^0 . При 1000 К розрахувати ΔH_T^0 , якщо $\Delta C_p = - 30,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

15(С). Обчисліть тепловий ефект реакції утворення амоніаку з простих речовин за стандартних умов, якщо при згорянні 2 моль водню з утворенням рідкої води виділяється 571,68 кДж тепла, а при згорянні 4 моль амоніаку з утворенням рідкої води та азоту виділяється 1530,28 кДж тепла.

Задачі для самостійного розв'язання

11(А). За даними термодинамічних таблиць (теплові ефекти утворення речовин за стандартних умов, див. додаток, табл. Д.1) обчислити тепловий ефект реакції при 298 К: а) для $P = \text{Const}$; б) для $V = \text{Const}$.

№	Реакція
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$
3	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$
4	$2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$
5	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$
6	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
7	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
8	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
9	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$
10	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$
11	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$
12	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$
13	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
14	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$

12(А). Обчислити теплоту гідратації солі ΔH , якщо при розчиненні m_1 г безводної солі у великій кількості води виділяється q_1 Дж теплоти, а при розчиненні кристалогідрату масою m_2 г поглинається q_2 Дж теплоти.

№	Формула солі	m_1 , г	q_1 , Дж	Формула солі	m_2 , г	q_2 , Дж
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5,0	-193	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,0	1152
2	CoSO_4	2,5	-1097	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,0	795
3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	3,0	-820	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,5	322
4	CuSO_4	1,5	-676	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,0	281
5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4,5	-1034	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,0	1212
6	FeCl_3	1,2	-946	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,0	1768
7	FeSO_4	1,5	-615	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,4	367
8	FeSO_4	2,8	-1048	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16,8	-503
9	LiClO_4	3,2	-784	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,7	1183
10	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1,4	-849	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,2	566
11	Na_2CO_3	3,5	-1221	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7,2	1362
12	Na_2CO_3	1,6	-558	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4,2	978
13	Na_3PO_4	1,8	-671	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5,6	879
14	Na_2HPO_4	2,4	-399	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,8	869
15	Na_2HPO_4	3,5	-581	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	6,0	1594

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 5 \text{ г}$$

$$q_1 = -193 \text{ Дж}$$

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ г}$$

$$q_2 = 1152 \text{ Дж}$$

Знайти:

$$\Delta H_{\text{гідр}} - ?$$

Розв'язання:

$$\Delta H_{\text{розч.солі}} = \Delta H_{\text{гідр}} + \Delta H_{\text{розч.кр.гідр.}}$$

$$v(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{5}{164} = 0,03 \text{ (моль)};$$

$$\Delta H_{\text{розч.солі}} = \frac{193}{0,03} = 6433 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right);$$

$$v(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \frac{8}{236} = 0,034 \text{ (моль)};$$

$$\Delta H_{\text{розч.кр.гідр.}} = -\frac{1152}{0,034} = -32914 \text{ (Дж)};$$

$$\Delta H_{\text{гідр}} = 6433 - (-32914) = 39347 \text{ (Дж)} = \\ = 39,347 \text{ (кДж)}.$$

Відповідь: 39,347 кДж

13(В). При взаємодії m_1 кг металічного натрію з водою виділяється q_1 кДж теплоти, при взаємодії m_2 кг оксиду натрію з водою виділяється q_2 кДж. Вода для обох реакцій береться у надлишку. Обчисліть тепловий ефект реакції утворення оксиду натрію з простих речовин.

№	m_1 , кг	q_1 , кДж	m_2 , кг	q_2 , кДж
1	0,010	79,910	0,020	76,755
2	0,005	39,550	0,010	38,378
3	0,006	43,505	0,012	46,054
4	0,008	71,190	0,014	53,730
5	0,012	95,892	0,016	61,406
6	0,012	95,892	0,018	69,082
7	0,004	35,595	0,013	49,891
8	0,007	55,937	0,015	57,567
9	0,020	158,820	0,017	65,243
10	0,012	95,937	0,019	72,918
11	0,014	111,874	0,022	84,431
12	0,016	127,856	0,011	42,207
13	0,018	143,838	0,018	69,082
14	0,022	175,802	0,022	84,431
15	0,015	119,460	0,015	57,567

14(В). Скільки теплоти виділяється при нейтралізації сульфатною кислотою V л амоніаку за стандартних умов, якщо теплота утворення сульфатної кислоти та амоній сульфату відповідно становлять (ΔH_{298}^0): -732,7 та -1171,1 кДж/моль.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
V , л	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220

15(В). Визначити теплоту, що виділяється при згоранні V м³ генераторного газу. Що містить водень, метан, кисень, азот, карбон(IV) оксид та карбон(II) оксид. Газ згоряє повністю.

№	Склад газу, об'ємні %						V, м ³
	$\varphi(\text{H}_2)$	$\varphi(\text{CH}_4)$	$\varphi(\text{O}_2)$	$\varphi(\text{N}_2)$	$\varphi(\text{CO}_2)$	$\varphi(\text{CO})$	
1	13,65	3,25	0,90	53,23	7,12	21,85	1,0
2	12,05	3,42	0,95	52,41	10,75	20,42	1,5
3	12,46	3,75	0,80	52,74	9,62	20,63	1,6
4	12,75	4,00	0,76	52,85	9,13	20,51	1,7
5	13,00	4,05	0,82	51,15	9,75	21,23	1,8
6	13,25	4,06	0,84	51,78	8,72	21,35	1,9
7	13,28	4,08	0,77	51,96	8,51	21,40	2,0
8	13,40	4,10	0,78	51,07	8,91	21,75	1,2
9	13,40	3,35	0,92	52,27	8,60	21,46	1,3
10	12,15	3,45	0,94	52,34	10,71	20,31	1,4
11	12,18	3,52	0,97	53,17	9,01	21,15	1,1
12	12,25	3,60	0,83	53,25	9,72	20,35	1,0
13	12,38	3,65	0,85	53,20	9,31	20,61	1,5
14	12,52	3,80	0,73	53,25	8,92	20,75	1,6
15	12,65	3,95	0,75	51,20	10,55	20,90	1,7

16(В). Ентальпія згорання глюкози за стандартних умов становить 2808,0 кДж/моль. Скільки глюкози витрачає людина масою m кг, щоб піднятися на висоту h , якщо в роботу перетворюється η % теплоти?

№	m , кг	h , м	η , %
1	60	1000	18
2	62	1500	20
3	63	2000	21
4	65	3	22
5	67	5	23
6	68	10	24
7	70	20	25
8	72	100	20
9	73	1800	22
10	75	2000	23
11	60	2500	24
12	65	2600	25
13	70	2700	20
14	75	2800	21
15	74	3000	22

17(С). При спалюванні V л суміші метану, карбон(II) оксиду та кисню в калориметрі виділяється q_1 кДж теплоти. Якщо до продуктів згоряння додати деяку кількість водню та знову спалити, то виділяється додатково q_2 кДж теплоти. Визначити об'єми кожного з газів у вихідній суміші.

№	V , л	- q_1 , кДж	- q_2 , кДж
1	1,792	13,683	9,672
2	2,688	20,525	14,508
3	2,867	21,890	15,475
4	3,046	23,260	16,44
5	3,584	27,370	19,344
6	3,763	28,734	20,311
7	3,942	31,471	22,246
8	3,145	23,945	16,926
9	3,226	24,629	17,410
10	2,724	20,943	15,112
11	2,903	21,947	15,672
12	3,152	22,751	17,027
13	3,378	24,675	17,750
14	3,844	29,522	18,154
15	1,843	14,005	10,238

18(С). Об'ємна частка гексану у зразку бензину складає ϕ_1 , гептану ϕ_2 . Ентальпія утворення цих вуглеводнів за стандартних умов відповідно становить -167,19 та -187,82 кДж/моль. Яка кількість теплоти виділяється при згоранні m кг бензину з утворенням водяної пари?

№	m , кг	ϕ_1	ϕ_2
1	0,4	0,25	0,75
2	0,5	0,20	0,80
3	0,6	0,22	0,78
4	0,7	0,24	0,76
5	0,8	0,28	0,62
6	0,9	0,30	0,70
7	1,0	0,35	0,65
8	1,2	0,40	0,60
9	1,1	0,45	0,55
10	0,9	0,25	0,75
11	0,8	0,20	0,80
12	0,7	0,27	0,73
13	0,6	0,23	0,77
14	0,5	0,21	0,79
15	0,4	0,30	0,70

1.4. Другий закон термодинаміки

Теоретичні відомості

Взаємозв'язок між теплотою та роботою в термодинамічному процесі, який відбувається згідно циклу Карно, описує рівняння:

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1, \text{ де}$$

η – коефіцієнт корисної дії (ККД);

q_1 – кількість теплоти, що надано системі, при температурі T_1 ;

q_2 – кількість теплоти, що віддала система при температурі T_2 .

Згідно другого закону термодинаміки теплота самовільно може переходити тільки від більш нагрітого тіла до менш нагрітого.

Ентропія – термодинамічна функція, яка показує частину енергії, що розсіюється, при переході системи від одного стану в інший.

Зміна ентропії:

- при фазовому переході: $\Delta S = S_{\text{кін}} - S_{\text{вих}} = \Delta H/T$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹), де

ΔH – зміна мольної ентальпії, Дж/моль; T – температура фазового переходу, К.

- при протіканні хімічних реакцій:

$$\Delta S_{r, 298} = \sum(\nu_i S_i^0)_{\text{прод}} - \sum(\nu_i S_i^0)_{\text{вих.реч.}}$$

- при ізотермічному ($T = \text{Const}$) розширенні ідеального газу:

$$\Delta S = \nu R \ln V_2/V_1 = \nu R \ln P_1/P_2$$

- при ізобаричному ($P = \text{Const}$) нагріванні ідеального газу:

$$\Delta S = \nu C_p \ln T_2/T_1 = \nu C_p \ln V_2/V_1$$

- при ізохоричному ($V = \text{Const}$) нагріванні ідеального газу:

$$\Delta S = \nu C_v \ln T_2/T_1 = \nu C_v \ln P_2/P_1$$

- при переході ν моль ідеального газу з одного стану в інший:

$$\Delta S = \nu C_v \ln T_2/T_1 + \nu R \ln V_2/V_1 - \text{ізохорно-ізотермічний процес}$$

$$\Delta S = \nu C_p \ln T_2/T_1 + \nu R \ln P_1/P_2 - \text{ізобарно-ізотермічний процес}$$

Ентропія є функцією, яка визначає можливість самовільного протікання процесу в ізольованій системі ($V, U = \text{Const}$).

$$\Delta S \geq 0$$

Для закритих та відкритих систем функціями, які визначають можливість протікання процесів, є термодинамічні потенціали (ΔF , ΔG , $\Delta \mu$). Для закритих систем: ізохорно-ізотермічний потенціал або **енергія Гельмгольца (F)** та ізобарно-ізотермічний потенціал або **енергія Гіббса (G)**.

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

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

ΔF або $\Delta G < 0$ – протікання процесу за відповідних умов ($V, T = \text{Const}$ або $P, T = \text{Const}$) можливе;

ΔF або $\Delta G = 0$ – стан хімічної рівноваги.

Питання для обговорення

1. Як буде змінюватися ентропія при: а) плавленні міді; б) утворенні льоду; в) випаровуванні води; г) сублімації йоду; д) розчиненні цукрози.
2. Назвіть фазові переходи, які супроводжуються зростанням ентропії.
3. Чи можливо протікання хімічної реакції у закритій системі при $V, T = \text{Const}$ зі зменшенням ентропії? Наведіть приклад.
4. Чи існує термодинамічний процес, для якого ККД рівний 100%.
5. Поясніть адитивний характер ентропії.

Розрахункові задачі

- 1(A). Мідь масою 17 г при 30°C перетворюється на розплав. Визначте зміну ентропії, якщо температура топлення міді 1083°C , теплота топлення 12980 Дж/моль, теплоємність $380 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 2(B). Обчисліть зміну ентропії в процесі конденсації 2,8 моль водяної пари при атмосферному тиску та охолодженні води до 40°C . Питома теплоємність води $4,19 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, теплота випаровування води 2257 Дж/г.
- 3(B). Визначте зміну ентропії при переході 3 моль кисню від об'єму $0,0336 \text{ м}^3$ під тиском $2,026\cdot 10^5 \text{ Па}$ до об'єму $0,0672 \text{ м}^3$ під тиском $1,013\cdot 10^5 \text{ Па}$. Молярна теплоємність кисню C_p дорівнює $29,37 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, температура постійна.
- 4(B). Обчисліть зміну ентропії в реакції горіння метану. Необхідні значення $S^0(298)$ візьміть з табл. Д.1 (стор. 98). Поясніть знак ΔS .

Задачі для самостійного розв'язання

- 1(A). Визначити зміну ентропії газу масою m кг при різних процесах (вважати, що газ ідеальний).

№	Речовина	m, кг	Процес	$P\cdot 10^{-5}, \text{ Па}$		$V, \text{ м}^3$		$T, \text{ К}$	
				P_1	P_2	V_1	V_2	T_1	T_2
1	N_2	0,12	$V = \text{const}$	5,06	1,01	-	-	-	-
2	N_2	10^{-3}	$V = \text{const}$	16,00	-	0,02	-	273	600
3	H_2	0,02	$V = \text{const}$	-	-	-	-	300	1500
4	H_2	0,40	$P = \text{const}$	-	-	0,01	0,75	-	-
5	He	-	$P = \text{const}$	4,00	-	0,20	0,44	373	-
6	He	0,01	-	1,01	1,50	-	-	298	600
7	O_2	-	-	2,02	1,01	0,033	0,06	298	-
8	O_2	0,16	$T = \text{const}$	-	-	0,02	0,12	-	-
9	Ar	-	$T = \text{const}$	1,01	-	0,15	0,60	298	-
10	Ar	-	-	2,00	12,00	0,02	0,01	373	-
11	N_2	-	-	7,0	3,0	-	0,20	400	-
12	N_2	0,042	-	-	-	0,05	0,25	423	298
13	H_2	-	-	1,01	-	0,02	0,45	300	700
14	H_2	-	$T = \text{const}$	6,00	2,00	0,006	-	373	-
15	Ar	-	$P = \text{const}$	5,06	-	0,05	0,25	400	-

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$m(N_2) = 0,12 \text{ кг}$$

$$V = \text{Const}$$

$$P_1 = 5,06 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$P_2 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Знайти:

$$\Delta S - ?$$

Розв'язання:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{P_2}{P_1};$$

$$\nu(N_2) = \frac{0,12}{28} = 0,0043 \text{ (кмоль)} = 4,3 \text{ (моль)};$$

$$C_V(N_2) = \frac{5}{2} R \text{ (ідеальний газ)};$$

$$\Delta S = 4,3 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{1,01 \cdot 10^5}{5,06 \cdot 10^5} = -144 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

При стискуванні $\Delta S < 0$.

Відповідь: $-144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

2(А). Обчисліть зміну ентропії при випаровуванні m кг рідин та порівняйте ці дані між собою. Про що свідчать близькі значення ΔS деяких рідин? Які рідини мають значення, що дуже відрізняються між собою, і чому? ΔH^0 – теплота пароутворення.

№	Речовина	m , кг	t , °C	ΔH^0 , кДж/моль
1	CCl ₄	0,040	76,7	30,000
2	CHCl ₃	0,050	61,2	29,372
3	HCOOH	0,150	100,5	22,259
4	CH ₃ OH	0,120	64,2	36,271
5	CH ₃ COOH	0,100	118,2	24,392
6	C ₂ H ₅ OH	0,200	78,5	38,576
7	CH ₃ COCH ₃	0,250	56,2	32,271
8	C ₃ H ₇ OH _(ізо)	0,050	82,4	38,319
9	C ₅ H ₅ N	0,120	114,1	35,522
10	C ₆ H ₆	0,180	80,1	30,752
11	C ₆ H ₁₂	0,016	81,0	30,711
12	C ₆ H ₅ CH ₃	0,025	110,6	33,514
13	H ₂ O	0,200	100,0	40,700
14	C ₃ H ₈ O ₃	0,260	105,0	76,023
15	CH ₃ I	0,150	42,4	28,033

3 (В). У двох посудинах однакового об'єму знаходяться m_1 г азоту та m_2 г аргону. Визначити зміну ентропії при дифузії, яка відбувається, якщо об'єднати вміст цих посудин. Температура і тиск сталі, гази вважати ідеальними. Вважати, що: а) азот і аргон ідеальні гази; б) аргон – ідеальний газ, а істинна молярна теплоємність (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) азоту описується рівнянням:

$$C_p = 29,94 + 5,93 \cdot 10^{-3} T - 15,09 \cdot 10^{-6} T^2$$

№	T, K	m ₁ , г	m ₂ , г
1	373	420	600
2	390	450	720
3	400	470	750
4	425	500	780
5	430	550	725
6	435	600	740
7	395	650	700
8	400	700	680
9	405	750	650
10	415	800	640
11	420	850	630
12	435	800	620
13	440	820	600
14	450	830	650
15	445	840	660

4(С). Кисень об'ємом V л охолоджується від t₁ °С до t₂ °С, тиск при цьому підвищується від P₁ атм до P₂ атм. Розрахувати зміну ентропії при цьому процесі, якщо

$$C_V(\text{O}_2) = 20,60 + 3,76 \cdot 10^{-3}T - 5,41 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}).$$

№	V, л	t ₁ , °С	P ₁ , атм	t ₂ , °С	P ₂ , атм
1	5,0	150	10	20	25
2	6,0	145	5	25	30
3	6,5	135	7	22	29
4	6,7	130	8	24	24
5	6,9	140	9	26	25
6	7,0	145	11	28	26
7	8,0	150	12	30	27
8	9,0	155	13	27	28
9	10,0	130	14	25	29
10	11,0	125	15	23	30
11	12,0	120	2	21	32
12	13,0	135	3	20	35
13	14,0	140	4	19	25
14	15,0	145	5	18	23
15	16,0	150	6	17	22

5(С). Питома теплоємкість рідкої води $C_p \approx C_v = 4,187 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, теплота пароутворення $40,700 \text{ кДж/моль}$. Розрахувати зміну ентропії при переході $m \text{ г}$ води при $t_1 \text{ }^\circ\text{C}$ та тиску $P_1 \text{ Па}$ у пару при $t_2 \text{ }^\circ\text{C}$ та тиску $P_2 \text{ атм}$. Пар вважати ідеальним газом.

№	m, г	$t_1, \text{ }^\circ\text{C}$	$P_1 \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	$t_2, \text{ }^\circ\text{C}$	$P_2, \text{ атм}$
1	50	10	1,0	110	1,5
2	60	15	2,0	120	2,5
3	70	20	3,0	140	3,7
4	80	25	4,0	135	5,0
5	90	12	5,0	147	1,0
6	100	17	3,0	132	2,5
7	120	19	2,0	136	3,0
8	140	22	1,0	145	2,2
9	150	23	5,0	150	6,0
10	130	24	4,0	110	5,0
11	110	26	3,0	120	4,0
12	100	12	2,0	130	3,0
13	90	14	1,0	140	2,0
14	80	15	5,0	145	4,0
15	70	17	4,0	150	3,0

6(С). Істинна молярна теплоємкість оксиду карбон(II) оксиду

$$C_v = 18,28 + 42,41 \cdot 10^{-3}T - 14,37 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}\text{)}.$$

Стандартна ентропія CO_2 $S_{298}^0 = 213,644 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Визначити ентропію $m \text{ кг CO}_2$ при температурі T та тиску P .

№	m, кг	T, К	$P \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$
1	0,3	500	1,0
2	0,4	700	2,0
3	0,5	650	2,5
4	0,6	600	2,3
5	0,7	550	2,2
6	0,8	540	2,1
7	0,9	530	2,0
8	1,0	520	1,9
9	1,1	500	1,8
10	1,2	450	1,7
11	1,3	800	1,6
12	1,4	810	1,5
13	1,5	820	1,4
14	1,6	830	1,3
15	1,7	840	1,2

7(С). В посудині з перетинкою знаходяться газ А та газ В. Визначити ΔS , ΔU , ΔH , ΔF , ΔG при змішуванні газу А та газу В після відкриття перетинки. Газ А спочатку займає об'єм V_A м³, а газу В – об'єм V_B м³. Температура в посудині становить 298 К, початковий тиск газів і тиск суміші однаковий і становить $1 \cdot 10^5$ Па. Вважати гази ідеальними.

№	Газ А	$V_A, \text{ м}^3$	Газ В	$V_B, \text{ м}^3$
1	H ₂	2,5	N ₂	0,5
2	He	7,0	H ₂	1,7
3	O ₂	6,5	N ₂	3,8
4	Ar	1,3	H ₂	2,5
5	Kr	3,5	Xe	3,2
6	Ne	0,7	H ₂	2,8
7	O ₂	1,5	Ne	5,2
8	Ar	6,2	H ₂	3,1
9	N ₂	5,7	Ne	0,8
10	CO	3,2	Xe	1,6
11	O ₂	5,1	H ₂	0,2
12	N ₂	2,7	Ar	1,7
13	CO	1,5	N ₂	6,1
14	He	3,4	N ₂	2,9

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$V(\text{H}_2) = 2,5 \text{ м}^3$$

$$V(\text{N}_2) = 0,5 \text{ м}^3$$

$$T = 298\text{К}$$

$$P_1 = 10^5 \text{ Па}$$

Знайти:

$\Delta S - ?$

$\Delta G - ?$

$\Delta H - ?$

$\Delta U - ?$

$\Delta F - ?$

Розв'язання:

Зміна енергії Гіббса при змішуванні газів дорівнює:
 $\Delta G = \Delta G(\text{N}_2) + \Delta G(\text{H}_2)$.

$$\Delta G = \nu(\text{N}_2)RT \ln N(\text{N}_2) + \nu(\text{H}_2)RT \ln N(\text{H}_2)$$

$$N(\text{N}_2) = \frac{\nu(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2) + \nu(\text{H}_2)} \quad \nu = \frac{PV}{RT}$$

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{10^5 \cdot 2,5}{8,314 \cdot 298} = 1009 \text{ (моль)}$$

$$\nu(\text{N}_2) = \frac{10^5 \cdot 0,5}{8,314 \cdot 298} = 201,8 \text{ (моль)}$$

$$N(\text{N}_2) = \frac{201,8}{201,8 + 1009} = 0,167$$

$$N(\text{H}_2) = \frac{1009}{201,8 + 1009} = 0,833$$

$$\Delta G = 201,8 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln 0,167 + 1009 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln 0,833 =$$

$$= -1,35 \cdot 10^6 \text{ (Дж)}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{N}_2) + \Delta S(\text{H}_2);$$

$$\Delta S = -\nu(\text{N}_2)R \ln N(\text{N}_2) - \nu(\text{H}_2)R \ln N(\text{H}_2)$$

$$\Delta S = -(201,8 \cdot 8,314 \cdot \ln 0,167 + 1009 \cdot 8,314 \cdot \ln 0,833) =$$

$$= 4536 \text{ (Дж/К)};$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S;$$

$$\Delta H = -1,35 \cdot 10^6 + 298 \cdot 4536 = 0 \text{ (Дж)}$$

$$\Delta U = 0 \quad (T = \text{Const})$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S;$$

$$\Delta F = 0 - 298 \cdot 4536 = -1,35 \cdot 10^6 \text{ (Дж)}$$

8(С). Розрахувати зміну внутрішньої енергії ΔU , ентальпію ΔH , зміну ентропії ΔS та роботу для процесів переходу 1 моль ідеального газу зі стану I (P_1, T_1) в стан II (P_2, T_2):

- при ізотермічному розширенні та ізобаричному нагріванні;
- при ізотермічному розширенні та ізохоричному нагріванні.

№	Стан I		Стан II	
	$P_1 \cdot 10^{-5}$, Па	T_1 , К	$P_2 \cdot 10^{-5}$, Па	T_2 , К
1	1,03	273	2,43	300
2	0,84	285	2,68	540
3	1,51	298	0,81	600
4	1,65	300	2,75	700
5	1,21	298	0,70	590
6	2,02	400	1,21	700
7	2,35	300	1,62	600
8	1,72	298	5,35	350
9	3,05	350	1,22	500
10	0,25	273	1,25	370
11	4,08	400	5,60	600
12	3,25	300	2,70	500
13	1,35	373	2,50	450
14	2,68	320	5,75	500

1.5. Хімічна рівновага

Теоретичні відомості

Деякі хімічні реакції протікають в двох напрямках: утворення продуктів (пряма реакція) та перетворення продуктів у вихідні речовини (зворотна реакція). У стані хімічної рівноваги швидкість прямої та зворотної реакції однакові. Рівновага характеризується константою рівноваги, яка може бути виражена через **рівноважні концентрації (C)**, **парціальні тиски (P)**, **мольні частки (N або χ)**.

Для реакції $aA + bB \leftrightarrow mM + dD$ вираз констант рівноваги наступний:

$$K_P = \frac{P_M^m \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}; \quad K_N = \frac{N_M^m \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}; \quad K_C = \frac{C_M^m \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Константи рівноваги K_P , K_C , K_N зв'язані співвідношеннями:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta\nu}, \quad K_P = K_N P_{\text{заг}}^{\Delta\nu}, \quad \text{де}$$

$P_{\text{заг}}$ – загальний тиск в системі, Па;

$\Delta\nu$ – зміна числа молів газоподібних речовин у результаті реакції.

$$\Delta\nu = (m + d) - (a + b)$$

а) Гомогенні рівноважні реакції

Питання для обговорення

1. Для яких реакцій значення констант рівноваги K_P , K_C , K_N однакові?
2. Сформулюйте закон діючих мас виходячи з виразу константи хімічної рівноваги.
3. Чи залежить числове значення константи хімічної рівноваги від способу запису хімічного рівняння (з цілими та дробовими коефіцієнтами)?

Розрахункові задачі

- 1(А). Карбон(II) оксид реагує з водяною парою. Визначити склад газової суміші в об'ємних частках після встановлення рівноваги, якщо на 1,0 об'єм CO витратили 1,5 об'єму водяної пари та 80 % карбон(II) оксиду перетворилося у карбон(IV) оксид.
- 2(А). Константа рівноваги реакції $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ при 120°C $K_C = 13,35$. Яка концентрація SO_2Cl_2 в рівноважній суміші, якщо вихідні концентрації SO_2 та Cl_2 мають такі значення: а) $C(\text{SO}_2) = C(\text{Cl}_2) = 1$ моль/л; б) $C(\text{SO}_2) = C(\text{Cl}_2) = 2$ кмоль/м³; в) $C(\text{SO}_2) = 1$ моль/л; $C(\text{Cl}_2) = 2$ моль/л.
- 3(В). Суміш 10,00 моль етилового спирту та 0,91 моль ацетальдегіду займає при рівновазі та 298 К об'єм 0,63 л, при цьому вступає в реакцію 90,72 % ацетальдегіду. Розрахувати K_C цієї реакції.
- 4(В). При 200°C константа рівноваги K_P реакції дегідрування ізопропілового спирту до ацетону в газовій фазі $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(\text{r}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$ дорівнює $6,32 \cdot 10^4$ Па. Обчисліть ступінь дисоціації ізопропілового спирту при цій температурі та тиску $9,70 \cdot 10^4$ Па, якщо суміш підлягає законам ідеальних газів.

- 5(В). Суміші азоту та водню об'ємом 6 л, в якій водню у 2 рази менше ніж азоту, пропустили над каталізатором при 450 °С та 300 атм. На нейтралізацію утвореного водного розчину амоніаку було витрачено 400 мл розчину сульфатної кислоти з концентрацією 3 моль/л. Обчислити K_c та K_p реакції синтезу амоніаку.
- 6(В). Процес добування хлору окисненням хлороводню описується рівнянням: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. При змішуванні двох моль хлороводню з 0,960 моль кисню утворюється 0,804 моль хлору. Обчислити K_p при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па та температурі 659 К.
- 7(С). Балон об'ємом 3,4 л, в якому знаходиться 5,0 г COCl_2 , нагріли до 673 К, тиск у балоні при рівновазі дорівнює 1 атм. Розрахувати ступінь дисоціації фосгену, K_p і K_c .
- 8(С). Знайти константу рівноваги та ступінь дисоціації N_2O_4 до NO_2 , якщо 42,0 г N_2O_4 мають об'єм 18,35 л при температурі 50°С та тиску $9,46 \cdot 10^4$ Па.
- 9(С). Ступінь дисоціації водню при тиску 10^5 Па становить 7,83 %, а при тиску $1 \cdot 10^6$ Па – 2,48 %. Доведіть розрахунками, що константа рівноваги K_p не залежить від тиску.
- 10(С). При 767 К (тиск 0,977 атм) нітроген(VI) оксид дисоціює на 56,5 % згідно з рівнянням: $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. Визначити K_p , K_c та тиск, при якому нітроген(IV) оксид при зазначеній температурі дисоціацією на 80 %.

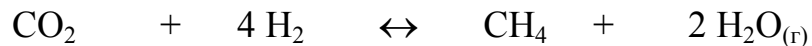
Задачі для самостійного розв'язання

1(А). У закритій посудині при $T = \text{Const}$ змішали а молей речовини А та в молей речовини В. Після встановлення рівноваги з'ясовано, що прореагувало x % початкової кількості речовини А. Розрахувати константу рівноваги K_N . У скільки разів зміниться тиск після встановлення рівноваги порівняно з початковим?

№	Реакція	а, моль	в, моль	x % речовини А
1	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	1,0	2,0	15,0
2	$2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$	2,5	-	20,0
3	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	4,5	3,0	10,0
4	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	3,0	-	15,0
5	$\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	1,0	-	7,0
6	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$	2,0	6,0	10,0
7	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$	2,0	1,5	25,0
8	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$	1,0	2,0	20,0
9	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_2$	2,0	2,0	15,0
10	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$	3,0	4,0	12,0
11	$\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$	7,0	-	15,0
12	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	1,5	3,0	8,0
13	$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	2,0	1,5	10,0
14	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	4,0	3,5	15,0

Приклад розв'язання варіанту №1

Для розв'язання задачі складемо таблицю кількості речовин з використанням рівняння:



Початкові	1 моль	2 моль	0 моль	0 моль
Прореагувало	0,15 моль	0,60 моль	0,15 моль	0,30 моль
Утворилося				
Рівноважні	0,85 моль	1,40 моль	0,15 моль	0,30 моль

$$v(\text{прор. CO}_2) = \frac{v_0 \cdot x}{100} = 1 \cdot \frac{15}{100} = 0,15 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{прор. H}_2) = 4 \cdot 0,15 = 0,6 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{утвор. CH}_4) = v(\text{прор. CO}_2) = 0,15 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{утвор. H}_2\text{O}) = 2 \cdot v(\text{прор. CO}_2) = 0,3 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{рів. CO}_2) = v_0 - v(\text{прор. CO}_2) = 1 - 0,15 = 0,85 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{рів. H}_2) = v_0 - v(\text{прор. H}_2) = 2 - 0,6 = 1,4 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{рів. CH}_4) = v_0 + v(\text{утвор. CH}_4) = 0 + 0,15 = 0,15 \text{ (моль)};$$

$$v(\text{рів. H}_2\text{O}) = v_0 + v(\text{утвор. H}_2\text{O}) = 0 + 0,3 = 0,3 \text{ (моль)};$$

Підрахуємо суму кількості речовин в рівноважній суміші:

$$\sum v_{\text{рів}} = 2,7 \text{ (моль)};$$

Виразимо константу хімічної рівноваги:

$$K_N = \frac{N(\text{CH}_4) \cdot N^2(\text{H}_2\text{O})}{N(\text{CO}_2) \cdot N^4(\text{H}_2)}; \quad N = \frac{v}{v_{\text{рів}}};$$

$$N(\text{CO}_2) = \frac{0,85}{2,7} = 0,31;$$

$$N(\text{H}_2) = \frac{1,4}{2,7} = 0,52;$$

$$N(\text{CH}_4) = \frac{0,15}{2,7} = 0,06;$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,3}{2,7} = 0,11;$$

$$K_N = \frac{0,06 \cdot 0,11^2}{0,31 \cdot 0,52^4} = 0,032;$$

$$\frac{P_0}{P_{\text{рів}}} = \frac{3}{2,7} = 1,11. \text{ Тиск зменшиться у 1,11 разів.}$$

Відповідь: у 11 разів

2(A). У деякому об'ємі пари при певній температурі відбувається синтез амоніаку. Рівноважні концентрації, що беруть участь у реакції, відповідно дорівнюють (моль/л): $C(N_2)$, $C(H_2)$, $C(NH_3)$. Визначити вихідні концентрації азоту та водню.

№	$C(N_2)$, моль/л	$C(H_2)$, моль/л	$C(NH_3)$, моль/л
1	4,5	12,0	0,5
2	4,0	10,0	0,4
3	3,5	9,0	0,6
4	2,8	11,0	0,5
5	2,5	11,5	0,8
6	2,7	11,6	0,9
7	2,9	10,5	1,0
8	2,4	11,8	0,4
9	2,6	10,7	0,3
10	3,6	12,0	0,5
11	3,7	11,7	0,6
12	3,8	4,0	0,7
13	3,9	3,9	0,8
14	4,0	4,5	0,9
15	4,5	12,0	1,0

3(B). Суміш сульфур(IV) оксиду та кисню у мольному співвідношенні $v_1 : v_2$ знаходиться у закритій посудині. Тиск у посудині становить P Па. Встановити об'ємний склад суміші, якщо внаслідок реакції тиск у посудині знизився на η %. Температура постійна.

№	$v_1 : v_2$	η , %
1	5,0 : 3,0	20
2	4,5 : 2,5	25
3	4,4 : 2,3	15
4	4,3 : 1,5	22
5	4,2 : 2,8	24
6	4,8 : 2,5	23
7	4,7 : 2,7	26
8	4,1 : 2,4	25
9	5,0 : 2,5	18
10	5,0 : 2,8	16
11	4,9 : 3,0	15
12	4,5 : 2,6	25
13	4,2 : 2,2	14
14	4,0 : 2,5	22
15	4,6 : 2,6	24

4(В). Якщо змішати 1 моль оцтової кислоти та 1 моль етилового спирту, то у суміші утворюється по $2/3$ моль ефіру та води. Скільки грамів ефіру містить система, якщо досягається стан рівноваги при змішуванні: а) m_1 г кислоти та m_2 г спирту; б) v_1 моль кислоти, v_2 моль спирту та v_3 моль води.

№	m_1 , Г	m_2 , Г	v_1 , МОЛЬ	v_2 , МОЛЬ	v_3 , МОЛЬ
1	12,0	8,8	2,0	2,0	1,5
2	10,0	9,0	1,5	1,5	1,0
3	10,8	9,2	1,6	2,0	1,2
4	11,5	9,6	2,2	2,0	1,2
5	10,4	10,0	1,0	1,0	1,0
6	14,3	12,0	1,4	1,6	2,0
7	13,5	11,7	1,3	1,5	1,8
8	10,5	12,0	1,7	1,9	1,0
9	12,6	9,2	1,8	1,8	1,3
10	9,0	9,2	1,2	1,8	1,0
11	10,2	6,9	1,6	1,6	1,0
12	10,4	7,5	2,0	2,0	2,0
13	10,5	13,8	2,8	2,8	1,4
14	10,6	8,8	2,5	2,0	2,0
15	10,8	9,2	2,4	1,2	1,2

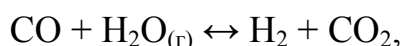
5(В). Суміш, в якій масова частка CO становить w_1 , а H_2O – w_2 , нагріли до певної температури. Константа рівноваги реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при цій температурі дорівнює 4,12. Визначити склад рівноважної суміші, якщо було взято m кг пари.

№	w_1	w_2	m , КГ
1	0,20	0,80	1,00
2	0,22	0,78	0,90
3	0,23	0,77	0,95
4	0,24	0,76	0,96
5	0,25	0,75	0,97
6	0,26	0,74	0,91
7	0,27	0,73	0,92
8	0,28	0,72	0,93
9	0,29	0,71	0,94
10	0,30	0,70	0,90
11	0,32	0,68	1,10
12	0,34	0,66	1,20
13	0,36	0,64	1,25
14	0,38	0,62	1,26
15	0,40	0,60	1,30

6(В). При змішуванні V_1 м³ водню та V_2 м³ хлору за певною температурою утворюється V_3 м³ хлороводню. Який об'єм хлороводню утвориться, якщо змішати V_4 м³ водню та V_5 м³ хлору.

№	$V_1, \text{м}^3$	$V_2, \text{м}^3$	$V_3, \text{м}^3$	$V_4, \text{м}^3$	$V_5, \text{м}^3$
1	1,00	1,50	0,80	3,20	5,20
2	1,20	0,90	0,60	3,50	4,80
3	1,40	1,00	0,75	3,00	4,00
4	1,80	1,27	1,00	3,40	5,00
5	2,00	0,67	0,50	3,10	4,5
6	2,00	1,63	1,20	3,30	4,90
7	2,40	1,40	1,20	3,60	5,40
8	2,80	2,08	1,60	3,00	5,20
9	3,60	1,08	1,20	4,00	4,60
10	4,00	1,23	1,40	4,20	4,80
11	1,00	1,04	0,68	4,40	5,20
12	2,40	0,72	0,80	4,60	5,80
13	1,50	0,75	0,50	4,50	3,50
14	3,00	1,96	1,60	4,60	3,80
15	3,00	1,20	1,20	4,80	3,20

7(В). Для реакції взаємодії чадного газу з водяною парою, яка протікає за рівнянням



константа рівноваги K_N дорівнює 1 при 930 К. Обчисліть об'ємні частки CO і H₂O у вихідній суміші, щоб при цій температурі об'ємні частки H₂ та CO₂ рівноважної суміші дорівнювали φ %.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\varphi, \%$	20	30	4	25	5	6	15	18	22	17	20	14	10	14	12

8(С). Газоподібні речовини А і В (підлягають законам ідеальних газів) взяті у стехіометричному відношенні і реагують з утворенням газоподібної речовини С. Виразити K_p та K_c через рівноважну кількість речовини С, яка дорівнює ν моль. Розрахувати K_p та K_c за певних P_1 атм та T К. Знайти ступінь перетворення речовин А та В. Обчислити рівноважну кількість речовин С при P_2 атм.

№	Тип реакції	P ₁ , атм	P ₂ , атм	T ₁ , К	v моль С при P ₁
1	A + B ↔ C	1	10	300	0,45
2	2A ↔ C	10	20	400	0,02
3	A ↔ 2C	5	10	350	0,32
4	A + B ↔ 2C	20	30	550	0,25
5	A + B ↔ C	15	5	500	0,10
6	1/2A + 1/2B ↔ C	10	50	470	0,05
7	A + B ↔ 2C	10	5	300	0,20
8	A ↔ B + C	20	10	400	0,01
9	A + B ↔ 2C	15	5	500	0,10
10	A + B ↔ 2C	1	10	298	0,25
11	A + B ↔ 2C	20	10	450	0,40
12	A + B ↔ 2C	3	15	320	0,32
13	1/2A + 1/2B ↔ C	10	50	470	0,05
14	A + B ↔ 2C	1	80	500	0,10

б) Гетерогенні рівноважні реакції

В вираз константи хімічної рівноваги для гетерогенних реакцій входять лише речовини, які знаходяться у газоподібному стані. Для реакції

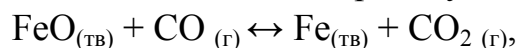


вирази констант рівноваги наступні:

$$K_p = \frac{P_M^m \cdot P_D^d}{P_A^a} \quad K_N = \frac{N_M^m \cdot N_D^d}{N_A^a}$$

Розрахункові задачі

1 (В). Визначити склад рівноважної суміші для відновлення ферум(II) оксиду карбон(II) оксидом під час доменного процесу



якщо $K_p = 2,5$ при $T = 2273$ К.

2(В). Константа рівноваги реакції розкладу аргентум оксиду при 400 °С дорівнює $0,14$ атм. Скільки грамів срібла можна одержати у вакуумійованій ампулі місткістю $0,5$ л за зазначеній температури?

3(С). При 1000 К та $101,3$ кПа для реакції: $Co_{(тв)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CoO_{(тв)} + H_{2(г)}$ парціальний тиск водню дорівнює $65,20$ кПа. При цій же температурі для реакції $2CoO_{(тв)} \leftrightarrow 2Co_{(тв)} + O_{2(г)}$ парціальний тиск кисню дорівнює $4,210 \cdot 10^{-13}$ Па. Визначити: константи рівноваги цих реакцій K_N та K_p ; константу рівноваги реакції $2H_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2H_2O_{(г)}$; ступінь термічної дисоціації водяної пари при загальному тиску $101,3$ кПа.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). Запишіть вираз K_p для гетерогенної реакції.

№	Рівняння
1	$\text{FeO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
2	$2\text{HgO} \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$
3	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CuO}$
4	$2\text{CoO} \leftrightarrow 2\text{Co} + \text{O}_2$
5	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$
6	$\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$
7	$2\text{MnO} \leftrightarrow 2\text{Mn} + \text{O}_2$
8	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
9	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$
10	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$
11	$\text{FeCO}_3 \leftrightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$
12	$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

2(В). Обчисліть константу рівноваги K_N реакції $\text{C}_{(тв)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)}$, якщо в момент рівноваги за певною температурою об'ємна частка CO_2 у суміші складає φ %.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
φ , %	20	30	4	25	5	6	15	18	22	17	20	14	10	14	12

3(В) Кристалічна речовина А масою m кг поміщена в закритий посуд об'ємом V м³. При температурі T К, частина кристалізаційної води випарилася і встановився надлишковий тиск P Па. Визначте константу хімічної рівноваги K_p та масу твердої фази в стані рівноваги.

№	m , кг	А	V , м ³	T , К	P , Па
1	0,057	$\text{NaCOOCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3	298	851,8
2	0,128	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	7	273	358,6
3	0,047	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	130	133,3
4	0,068	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5	273	354,6
5	0,035	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8	273	373,2
6	0,018	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	297	2439,4
7	0,856	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	343	1999,5
8	0,081	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	298	1940,8
9	3,010	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10	298	2210,4
10	0,622	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	313	2826,0
11	1,495	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9	309	2999,3
12	0,416	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3	298	1037,1
13	1,174	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8	303	2852,6
14	0,183	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	298	1135,7
15	0,257	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	298	733,2

в) Залежність константи хімічної рівноваги від температури

Залежність константи хімічної рівноваги від температури встановлюється рівнянням ізобари хімічної реакції:

$$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{\Delta H}{R} \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}, \text{ де}$$

K_{p_1} та K_{p_2} – константи хімічної рівноваги при температурах T_1 та T_2 відповідно; ΔH – тепловий ефект (зміна ентальпії) хімічної реакції, Дж/моль.

Розрахункові задачі

1(С). Константа рівноваги K_p реакції $C_2H_5OH_{(r)} \leftrightarrow CH_3CHO_{(r)} + H_{2(r)}$ при 378 К дорівнює $6,4 \cdot 10^{-9}$. Ентальпії згоряння етанолу та оцтового альдегіду відповідно становлять (кДж/моль): -1412 та -1196. Розрахувати тепловий ефект хімічної реакції та константу K_p при 403 К.

Задачі для самостійного розв'язання

1(В). Обчислити тепловий ефект хімічної реакції та константу рівноваги K_{p_3} при T_3 К, якщо відомі константи K_{p_1} та K_{p_2} при T_1 К та T_2 К. Вважати, що $\Delta H = \text{Const}$.

№	Реакція	T_1, K	K_{p_1}	T_2, K	K_{p_2}	T_3, K
1	$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH_{(r)}$	298	$4,13 \cdot 10^{-10}$	800	$1,5 \cdot 10^{-21}$	600
2	$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_{2(r)}$	2000	$3,91 \cdot 10^{-6}$	2100	$2,22 \cdot 10^{-10}$	2200
3	$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$	893	$7,1 \cdot 10^{-16}$	973	$2,1 \cdot 10^{-16}$	800
4	$CO + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$	298	$1,0 \cdot 10^5$	800	4,12	500
5	$FeO_{(тв)} + CO \leftrightarrow Fe_{(тв)} + CO_2$	873	0,871	1073	0,552	900
6	$Fe_3O_4_{(тв)} + CO \leftrightarrow 3FeO_{(тв)} + CO_2$	873	2,54	1273	4,42	1000
7	$H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$	633	61,6	718	41,7	680
8	$I_2 \leftrightarrow 2I$	950	$1,15 \cdot 10^2$	1250	$1,29 \cdot 10^2$	1000
9	$C_{(тв)} + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	700	$1,92 \cdot 10^{-6}$	750	$1,16 \cdot 10^{-6}$	800
10	$CaCO_{3(тв)} \leftrightarrow CaO_{(тв)} + CO_2$	1035	$13,3 \cdot 10^3$	1200	$1,91 \cdot 10^5$	1100
11	$2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$	1000	$4,03 \cdot 10^{-16}$	2000	$1,91 \cdot 10^{-4}$	1500
12	$FeSO_4 \cdot 7H_2O_{(тв)} \leftrightarrow FeSO_4 \cdot 6H_2O_{(тв)} + H_2O_{(r)}$	318,43	76,79	298	14,55	300
13	$MgCO_{3(тв)} \leftrightarrow MgO_{(тв)} + CO_2$	813	$9,96 \cdot 10^4$	843	$17,87 \cdot 10^4$	780
14	$CO + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$	800	4,12	930	1,00	850

з) Встановлення напрямку протікання рівноважних реакцій

Визначити можливість та напрямок самовільного протікання процесу дозволяє **рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа**, яке можна записати для ΔG або для ΔF .

$$\Delta G = RT \cdot \left(\ln \frac{P_M^m \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right), \text{ де}$$

P_M, P_D, P_A, P_B – початкові парціальні тиски реагуючих речовин, Па.

$$\Delta F = RT \cdot \left(\ln \frac{C_M^m \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c \right), \text{ де}$$

C_M, C_D, C_A, C_B – початкові концентрації реагуючих речовин, моль/л.

Задачі для самостійного розв'язання

1. Константа рівноваги реакції $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ при 693 К дорівнює 50. Чи буде утворюватися йодоводень, якщо початкові концентрації водню, йоду та йодоводню відповідно дорівнюють а, b та d моль/л. Вважати, що речовини потрапляють в реакційний посуд з нескінченно великого об'єму і продукт реакції відводяться в ємність безкінечно великого об'єму.

№	a, моль/л	b, моль/л	d, моль/л
1	1	1	1
2	2	3	6
3	3	2	4
4	2	1	2
5	3	2	1
6	1	3	1
7	4	4	2
8	5	3	1
9	3	2	5
10	2	1	2
11	4	4	10
12	6	4	12

д) Застосування термодинамічних таблиць для розрахунку константи рівноваги

Зміна енергії Гіббса при початкових парціальних тисках рівних одиниці, дорівнює:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

При використанні міжнародної системи одиниць для переводу атмосфер у Паскалі ($1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) рівняння $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ переходить у

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p + RT \ln(1,013 \cdot 10^5)^{\Delta \nu} = -RT \ln K_p + 95,828 \Delta \nu T$$

$\Delta \nu$ – зміна числа молів газоподібних речовин у результаті реакції.

Константа рівноваги за стандартних умов обчислюється:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{298RT}$$

Розрахункові задачі

- 1(В). Обчислити K_p реакції $N_2O_{4(g)} \leftrightarrow 2NO_{2(g)}$ за стандартних умов, якщо $\Delta H^0(N_2O_4) = 9,37$ кДж/моль; $\Delta H^0(NO_2) = 33,89$ кДж/моль; $\Delta S^0(N_2O_4) = 304,3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $\Delta S^0(NO_2) = 240,45$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Чому дорівнює рівноважний ступінь перетворення?
- 2(В). Кристалогідрат $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ масою 257 г знаходиться при 298 К у закритому балоні об'ємом 3 м³. Частина кристалізаційної води вивітрилася, внаслідок чого в посудині встановився надлишковий тиск 733,2 Па. Розрахувати K_p , K_c , ΔF^0 , ΔG^0 при 298 К.
- 3(В). Для реакції $2H_2S_{(r)} + 3O_{2(r)} \leftrightarrow 2SO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$ з використанням термодинамічних таблиць (табл. Д1, додаток) обчислити ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 та K_p .
- 4(С) Визначте максимальний вихід продукту в процесі одержання стиrolу за реакцією $C_6H_5-C_2H_{5(r)} \leftrightarrow C_6H_5-C_2H_{3(r)} + H_{2(r)}$, що проводиться при 590 °С та 0,12 МПа, якщо етилбензен поступає в реактор в суміші із водяною парою в об'ємному співвідношенні 1/18. Значення ентальпій утворення $C_6H_5-C_2H_{5(r)}$ та $C_6H_5-C_2H_{3(r)}$ становлять 29,79 та 147,36 кДж/моль відповідно. Значення ентропій $C_6H_5-C_2H_{5(r)}$, $C_6H_5-C_2H_{3(r)}$ та $H_{2(r)}$ становлять 360,45; 345,10 та 130,52 Дж/(моль·К) відповідно.

Задачі для самостійного розв'язання

- 1(А). Розрахувати константу рівноваги K_p за стандартних умов. Необхідні дані взяти із табл. Д.1 (додаток).

№	Реакція
1	$2H_2 + CO \leftrightarrow CH_3OH_{(r)}$
2	$4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O_{(r)} + 2Cl_2$
3	$2N_2 + 6H_2O_{(r)} \leftrightarrow 4NH_3 + 3O_2$
4	$4NO + 6H_2O_{(r)} \leftrightarrow 4NH_3 + 5O_2$
5	$2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$
6	$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$
7	$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$
8	$H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$
9	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O_{(r)}$
10	$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$
11	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O_{(r)}$
12	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O_{(r)}$
13	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$
14	$C_2H_{6(r)} \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$
15	$C_2H_5OH_{(r)} \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O_{(r)}$

2(С). Температурна залежність константи рівноваги реакції описується відповідним емпіричним рівнянням $\lg K_p = \frac{\alpha}{T} + \beta$. Обчисліть ΔG^0 , ΔH^0 та ΔS^0 реакції. Вважати, що ΔH^0 і ΔS^0 не залежать від температури.

№	Тип реакції	$\alpha \cdot 10^{-4}$	β
1	$A + B \leftrightarrow C$	1,097	-35,94
2	$2A \leftrightarrow B$	2,075	-40,35
3	$3A \leftrightarrow 2B$	2,673	-31,76
4	$A \leftrightarrow B + C$	1,567	-32,75
5	$A + 2B \leftrightarrow 2C$	1,482	-38,67
6	$A + 1/2B \leftrightarrow 2C$	2,456	-41,56
7	$1/2A + 1/2B \leftrightarrow C$	2,692	43,54
8	$A + B \leftrightarrow 2C$	1,251	21,75
9	$A + B \leftrightarrow C + D$	1,382	10,64
10	$2A \leftrightarrow B + C$	1,145	12,28
11	$3A \leftrightarrow B + C + D$	1,678	-27,35
12	$1/2A + B \leftrightarrow C$	1,278	2082
13	$A + B \leftrightarrow C$	1,941	10,28
14	$A + 2B \leftrightarrow 2C$	2,029	-38,64
15	$A + B \leftrightarrow 3C$	2.235	-32,67

Розділ 2. МОЛЕКУЛЯРНІ РОЗЧИНИ

Теоретичні відомості

Розчинами називають однофазні системи змінного складу, які утворені двома або більшою кількістю компонентів.

Розрізняють молекулярні розчини та розчини електролітів. В молекулярних розчинах розчинена речовина не розпадається на йони. Навпаки можливо утворення асоціатів з молекул розчиненої речовини. Такими розчинами є розчин етилового спирту у воді, розчин сечовини у воді, розчин гліцерилу у воді та ін. В розчинах електролітів містяться йони.

Склад розчинів виражають концентрацією.

2.1. Способи вираження концентрації розчину

Концентрація розчину визначається кількістю розчиненої речовини в певній кількості розчинника.

Найбільш уживаними способами вираження концентрації розчинів є: масова частка, мольна частка, відсоткова концентрація, молярна, нормальна і моляльна концентрації.

Мольна частка (N) - відношення кількості речовини одного з компонентів розчину до суми кількості речовини всіх компонентів розчину.

Якщо розчин складається з однієї розчиненої речовини та розчинника:

$$N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \quad N_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}, \quad \text{де}$$

N_1 – мольна частка розчинника;

N_2 – мольна частка розчиненої речовини;

v_1 – кількість речовини розчинника, моль;

v_2 – кількість речовини розчиненої речовини, моль.

$$N_1 + N_2 = 1$$

Масова частка (w) – відношення маси одного з компонентів розчину до суми мас всіх компонентів розчину, тобто до маси розчину.

Якщо розчин складається з однієї розчиненої речовини та розчинника:

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad \text{де}$$

w_1 – масова частка розчинника;

w_2 – масова частка розчиненої речовини;

m_1 – маса розчинника, г;

m_2 – маса розчиненої речовини, г.

$$w_1 + w_2 = 1$$

Відсоткова концентрація (w%) – масова частка розчиненої речовини, виражена у відсотках. Для бінарного розчину

$$w\% = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot 100\%$$

Молярна концентрація (C_M) – число молів розчиненої речовини, що міститься в одиниці об'єму розчину.

$$C_M = \frac{v_2}{V} \quad C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V}, \text{ де}$$

v_2 – кількість речовини розчиненої речовини, моль;

V – об'єм розчину, л;

m_2 – маса розчиненої речовини, г;

M_2 – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Одиниці вимірювання: моль/л.

Нормальна концентрація або молярна концентрація еквівалента (C_H) – число еквівалентів розчиненої речовини, яке міститься в одиниці об'єму розчину.

$$C_H = \frac{v_{\text{екв}}}{V} \quad C_M = \frac{m_2}{m_{\text{екв}} \cdot V}, \text{ де}$$

$v_{\text{екв}}$ – кількість еквівалентів розчиненої речовини, мольекв/л;

V – об'єм розчину, л;

m_2 – маса розчиненої речовини, г;

$m_{\text{екв}}$ – еквівалентна маса розчиненої речовини, гекв/моль.

Одиниці вимірювання: мольекв/л

Моляльна концентрація (C_m) – кількість молів розчиненої речовини, що міститься в кілограмі (1000 г) розчинника.

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad C_m = \frac{v_2 \cdot 1000}{m_1}, \text{ де}$$

m_1 – маса розчинника, г;

m_2 – маса розчиненої речовини, г;

M_2 – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

v_2 – кількість речовини розчиненої речовини, моль.

Одиниці вимірювання: моль/кг або моль/1000 г

Питання для обговорення

1. Чим розчини відрізняються від сумішей?
2. До яких розчинів слід віднести: а) розчин оцтової кислоти у воді; б) розчин оцтової кислоти у хлороформі?
2. Виведіть формули для перерахунку концентрацій: а) мольної частки на масову частку; б) мольної частки на моляльну концентрацію; в) молярної концентрації на моляльну концентрацію; г) моляльної концентрації на масову частку.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А) У воді об'ємом V мл розчинили речовину А масою m г. Густина розчину ρ г/мл. Визначте: а) масову частку розчиненої речовини; б) мольну частку розчиненої речовини; в) моляльну концентрацію розчину; г) молярну концентрацію еквівалента речовини у розчині.

№	V, мл	Речовина А	m, г	ρ, г/мл
1	200	KBr	50,0	1,160
2	300	BaCl ₂	42,0	1,110
3	250	KCl	26,6	1,060
4	150	NaCl	6,25	1,026
5	450	MgSO ₄	112,5	1,219
6	100	NH ₄ Cl	8,7	1,022
7	150	CaCl ₂	100,0	1,395
8	200	Na ₂ SO ₄	17,4	1,072
9	350	ZnCl ₂	150,0	1,292
10	80	ZnSO ₄	1,63	1,019
11	120	Na ₂ CO ₃	5,0	1,039
12	200	Al ₂ (SO ₄) ₃	22,2	1,105
13	150	MnSO ₄	13,0	1,080

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ мл}$$

$$m(\text{KBr}) = 50 \text{ г}$$

$$\rho = 1,16 \text{ г/мл}$$

Знайти:

$$w(\text{KBr}) - ?$$

$$C_M - ?$$

$$C_m - ?$$

$$C_H - ?$$

$$N(\text{KBr}) - ?$$

Розв'язання:

$$w(\text{KBr}) = \frac{m(\text{KBr})}{m_{\text{р-ну}}};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ г}; \quad m_{\text{р-ну}} = 200 + 50 = 250 \text{ г};$$

$$w(\text{KBr}) = \frac{50}{250} = 0,2 \text{ або } 20\%;$$

$$C_M = \frac{\nu}{V};$$

$$\nu(\text{KBr}) = \frac{m}{M}; \quad \nu(\text{KBr}) = \frac{50}{119} = 0,42 \text{ (моль)};$$

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{250}{1,16} = 215,5 \text{ (мл)};$$

$$C_M = \frac{0,42}{0,2155} = 1,95 \text{ (моль/л)};$$

$$C_m = \frac{\nu \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})}; \quad C_m = \frac{0,42 \cdot 1000}{200} = 2,1 \text{ (моль/кг)};$$

$$C_H = C_M; \quad C_H = 1,95 \text{ мольекв/л};$$

$$N(\text{KBr}) = \frac{\nu(\text{KBr})}{\nu(\text{KBr}) + \nu(\text{H}_2\text{O})};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{200}{18} = 11,11 \text{ (моль)};$$

$$N(\text{KBr}) = \frac{0,42}{0,42 + 11,11} = 0,036.$$

Відповідь: а) 0,2; б) 1,95 моль/л; в) 2,1 моль/кг;
г) 1,95 мольекв/л; д) 0,036

2(А). Густина розчину амоніаку з масовою часткою w дорівнює ρ г/мл. Визначити молярну та моляльну концентрації розчину. Яка мольна частка амоніаку в розчині?

№	w	ρ , г/мл
1	0,02	0,990
2	0,04	0,981
3	0,06	0,973
4	0,08	0,965
5	0,10	0,958
6	0,12	0,950
7	0,14	0,943
8	0,16	0,936
9	0,18	0,930
10	0,20	0,923
11	0,22	0,916
12	0,24	0,910
13	0,26	0,904
14	0,28	0,898

3(В). Змішали v_1 моль сполуки А, густина якої становить ρ_1 г/мл, та v_2 моль сполуки В, густина якої становить ρ_2 г/мл. Для утвореного розчину обчисліть: а) масову частку розчиненої речовини; б) мольну частку розчиненої речовини; в) моляльну концентрацію.

№	А	v_1 , моль	ρ_1 , г/мл	В	v_2 , моль	ρ_2 , г/мл
1	бензен	1,0	0,876	толуен	3,0	0,867
2	бензен	1,0	0,876	циклогексан	2,0	0,779
3	метанол	2,0	0,792	вода	4,0	0,999
4	етанол	0,5	0,794	вода	5,0	0,999
5	фенол	0,1	1,070	вода	20,0	0,999
6	толуен	1,0	0,867	циклогексан	3,0	0,779
7	метанол	2,0	0,792	фенол	0,5	1,070
8	фенол	0,5	1,070	етанол	0,5	0,794
9	<i>m</i> -ксилен	1,0	0,873	толуен	2,0	0,867
10	метилциклогексан	1,0	0,778	циклогексан	2,0	0,779
11	метанол	1,5	0,792	етанол	0,5	0,794
12	етанол	2,5	0,794	вода	0,5	0,999
13	бензен	2,0	0,876	циклогексан	0,5	0,779
14	толуен	1,0	0,867	<i>m</i> -ксилен	1,0	0,873

4(В). Визначте маси в г кристалогідрату А та води, які необхідні для виготовлення m г розчину з масовою часткою розчиненої речовини w.

№	Кристалогідрат А	m, г	w
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	300	0,10
2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	400	0,08
3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	0,05
4	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	150	0,03
5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180	0,05
6	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	210	0,08
7	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	320	0,07
8	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	450	0,06
9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	510	0,03
10	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	670	0,07
11	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	520	0,12
12	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	340	0,06
13	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	910	0,05
14	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	0,07

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$m_{\text{р-ну}} = 300 \text{ г}$$

$$w(\text{CuSO}_4) = 0,1$$

Знайти:
 $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) - ?$
 $m(\text{H}_2\text{O}) - ?$

Розв'язання:

$$m(\text{CuSO}_4) = m_{\text{р-ну}} \cdot w(\text{CuSO}_4);$$

$$m(\text{CuSO}_4) = 300 \cdot 0,1 = 30(\text{г});$$

$$w(\text{CuSO}_4)_{\text{к.г}} = \frac{M(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})};$$

$$w(\text{CuSO}_4)_{\text{к.г}} = \frac{160}{250} = 0,64;$$

$$m_{\text{к.г}} = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{w(\text{CuSO}_4)_{\text{к.г}}};$$

$$m_{\text{к.г}} = \frac{30}{0,64} = 46,9(\text{г});$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ну}} - m_{\text{к.г}};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 300 - 46,9 = 253,1(\text{г}).$$

Відповідь: 46,9 г CuSO_4 ; 253,1 г H_2O

5(В). Густина розчину з масовою часткою w речовини А дорівнює ρ г/мл. Визначте молярну та моляльну концентрацію розчину.

№	Речовина А	w	ρ , г/мл
1	CH ₃ COOH	0,15	1,019
2	CH ₃ COOH	0,20	1,026
3	CH ₃ COOH	0,30	1,038
4	CH ₃ COOH	0,35	1,044
5.	NaOH	0,04	1,043
6.	NaOH	0,06	1,065
7	NaOH	0,08	1,087
8	NaOH	0,10	1,109
9	NaOH	0,12	0,131
10	KOH	0,08	1,065
11	KOH	0,10	1,082
12	KOH	0,12	1,10
13	KOH	0,14	1,119
14	KOH	0,16	1,137

6(В). Кристалогідрат А масою m г розчинено у воді об'ємом V мл. Густина розчину ρ г/мл. Визначте концентрацію розчину: а) в масових частках; б) в мольних частках; в) моляльну концентрацію; г) молярну концентрацію; д) нормальну концентрацію.

№	Кристалогідрат А	m , г	V , мл	ρ , г/мл
1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	83,5	530	1,053
2	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	60,0	200	1,091
3	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	50,0	150	1,092
4	CoCl ₂ ·6H ₂ O	42,5	200	1,095
5	K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	10,5	30	1,189
6	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	20,7	80	1,119
7	NiSO ₄ ·6H ₂ O	86,7	400	1,109
8	NiSO ₄ ·7H ₂ O	53,2	400	1,063
9	Na ₂ SO ₃ ·2H ₂ O	47,8	150	1,174
10	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	47,8	100	1,174
11	Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	80,5	350	1,091
12	MnSO ₄ ·H ₂ O	30,7	300	1,081
13	MnSO ₄ ·7H ₂ O	60,5	300	1,091
14	Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	42,5	400	1,040

7(В). До розчину, який містить сіль А, додали m_1 г кристалогідрату В. Маса розчину становить m_2 г, а масова частка розчиненої речовини в ньому w . Визначте масову частку солі А в утвореному розчині та його молярну концентрацію.

№	А	m_1 , г	В	m_2 , г	w
1	CuSO_4	50	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	400	0,03
2	Na_2SO_4	40	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	0,02
3	Na_2CO_3	60	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	300	0,01
4	CoCl_2	70	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	400	0,05
5	K_2CO_3	60	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	0,03
6	ZnSO_4	80	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350	0,02
7	NiSO_4	60	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	420	0,04
8	NiSO_4	170	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500	0,02
9	Na_2SO_3	40	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	340	0,03
10	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	30	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	270	0,05
11	Na_2SO_4	50	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	180	0,06
12	MnSO_4	20	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	160	0,08
13	MnSO_4	120	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	210	0,01
14	Na_2CO_3	90	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350	0,02

8(В). Густина водного розчину з масовою часткою хлороводню w дорівнює ρ $\text{кг}/\text{м}^3$. Скільки молів HCl міститься: а) в 1 м^3 розчину; б) в 1 кг розчину? Чому дорівнює мольна частка хлороводню в розчині?

№	w	ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$
1	0,10	1,047
2	0,12	1,057
3	0,14	1,068
4	0,16	1,078
5	0,18	1,088
6	0,20	1,098
7	0,22	1,108
8	0,24	1,119
9	0,26	1,129
10	0,28	1,139
11	0,30	1,149
12	0,32	1,159
13	0,34	1,169
14	0,36	1,179

9(C). Визначте масу кристалогідрату $B \cdot xH_2O$ та водного розчину речовини B з масовою часткою w_1 , які необхідні для виготовлення m г розчину з масовою часткою w_2 . Яка молярна концентрація одержаного розчину та мольна частка розчиненої речовини у розчині?

№	$B \cdot xH_2O$	w_1	m , г	w_2
1	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,08	560	0,16
2	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	0,05	720	0,20
3	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	0,07	840	0,28
4	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	0,06	750	0,15
5	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,09	590	0,14
6	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,10	740	0,19
7	$Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$	0,09	810	0,21
8	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	0,07	790	0,25
9	$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$	0,06	630	0,13
10	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,04	930	0,13
11	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,15	870	0,23
12	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,07	715	0,17
13	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,08	650	0,18

10(C). Скільки г олеуму з масовою часткою $w(SO_3)$ необхідно для виготовлення m г сульфатної кислоти з масовою часткою $w(H_2SO_4)$.

№	$w(SO_3)$	m , г	$w(H_2SO_4)$
1	0,18	500	0,94
2	0,18	700	0,86
3	0,20	600	0,71
4	0,20	850	0,93
5	0,18	740	0,82
6	0,18	650	0,63
7	0,18	940	0,75
8	0,20	540	0,92
9	0,18	760	0,80
10	0,20	790	0,65
11	0,20	870	0,87
12	0,18	510	0,74
13	0,18	630	0,68
14	0,18	660	0,69

11(С). Змішали m_1 г олеуму з масовою часткою сульфур(VI) оксиду w_1 та m_2 г розчину сульфатної кислоти з масовою часткою w_2 . Визначте масову частку розчиненої речовини в одержаному розчині.

№	m_1 , г	w_1	m_2 , г	w_2
1	100	0,20	300	0,97
2	200	0,18	300	0,98
3	300	0,20	200	0,96
4	200	0,18	100	0,99
5	150	0,20	300	0,97
6	200	0,20	400	0,98
7	100	0,18	100	0,97
8	250	0,20	400	0,96
9	150	0,18	400	0,98
10	300	0,20	600	0,96
11	400	0,18	800	0,98
12	250	0,20	500	0,97
13	150	0,18	300	0,96
14	100	0,20	50	0,97

12(С). Яку масу в г олеуму з масовою часткою сульфур(VI) оксиду w_1 та води необхідно для виготовлення m г олеуму з масовою часткою w_2 ?

№	w_1	m , г	w_2
1	0,24	500	0,18
2	0,22	600	0,10
3	0,24	200	0,18
4	0,20	100	0,18
5	0,20	300	0,16
6	0,18	350	0,10
7	0,20	450	0,16
8	0,18	540	0,16
9	0,20	340	0,18
10	0,18	450	0,14
11	0,20	310	0,16
12	0,20	150	0,12
13	0,20	190	0,16
14	0,18	370	0,14

13(С). Визначте маси в г оцтового ангідриду та води, які необхідні для виготовлення розчину оцтової кислоти масою m г з масовою часткою w . Обчисліть молярну та моляльну концентрацію розчину.

№	m , г	w	ρ , г/мл
1	700	0,45	1,053
2	500	0,10	1,012
3	400	0,15	1,019
4	200	0,20	1,026
5	250	0,30	1,038
6	150	0,35	1,044
7	300	0,40	1,049
8	350	0,50	1,058
9	600	0,05	1,005
10	850	0,15	1,019
11	750	0,25	1,032
12	650	0,45	1,053
13	450	0,55	1,061
14	320	0,60	1,064

14(С). Для свинцевого акумулятора використовують 35,7 % розчин сульфатної кислоти густиною 1,27 г/мл. Який об'єм розчину H_2SO_4 з концентрацією C_m моль/л необхідно взяти для виготовлення V л акумуляторної кислоти?

№	C_m , моль/л	V , л
1	10	3
2	15	8
3	6	10
4	7	12
5	12	10
6	8	5
7	9	3
8	11	2
9	12	4
10	13	6
11	14	8
12	16	10
13	17	12
14	20	2

15(С). Масова частка загального SO₃ в олеумі дорівнює w. Густина олеуму ρ кг/м³. Знайдіть масову частку вільного SO₃ в олеумі. Виведіть формулу для перерахунку масової частки загального SO₃ у вільний (не зв'язаний з водою).

№	w	ρ, кг/м ³
1	0,8236	1843
2	0,8273	1849
3	0,8309	1856
4	0,8347	1862
5	0,8383	1869
6	0,8420	1876
7	0,8457	1883
8	0,8494	1890
9	0,8530	1897
10	0,8567	1904
11	0,8604	1911
12	0,8640	1917
13	0,8677	1924
14	0,8714	1931
15	0,8751	1937

2.2. Фізико-хімічні властивості розбавлених молекулярних розчинів

а) Тиск насиченої пари розчинника над розбавленим розчином

Теоретичні відомості

Залежність парціального тиску насиченої пари над розбавленим розчином від його мольної частки в ідеальному розчині виражає **закон Рауля: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.**

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_2, \quad \text{де}$$

P_0 – тиск насиченої пари розчинника над розчином, Па;

ΔP – зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, Па.

N_2 – мольна частка розчиненої речовини.

$$\Delta P = P_0 - P, \quad \text{де}$$

P – тиск насиченої пари над розчином, Па.

Для дуже розбавлених розчинів $v_2 \ll v_1$, тоді:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{v_2}{v_1} \quad \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1}, \quad \text{де}$$

v_1 та v_2 – кількість речовини розчинника та кількість речовини розчиненої речовини відповідно, моль;

m_1 та m_2 – маса розчинника та розчиненої речовини відповідно, г;

M_1 та M_2 – молярна маса розчинника та розчиненої речовини відповідно, г/моль.

Питання для обговорення

1. Виведіть формулу для визначення молярної маси розчиненої речовини за зниженням тиску пари розчинника над розчином.
2. Для яких випадків виконується закон Рауля?

Розрахункові задачі

- 1(А). Визначте відносне зниження тиску пари для розчину, що містить 0,01 моль нелеткої сполуки в 0,5 кг води.
- 2(А). Обчисліть тиск пари ефіру над 3% розчином аніліну в етиловому ефірі $(C_2H_5)_2O$ при 293 К. Тиск пари ефіру при зазначеній температурі становить $5,89 \cdot 10^4$ Па.
- 3(В). Визначте атмосферний тиск, якщо розчин, утворений при розчиненні 0,2 г аланіну $CH_3CH(NH_2)COOH$ у воді масою 120 г, кипить при $97^\circ C$. Тиск водяної пари при тій же температурі дорівнює $9,773 \cdot 10^4$ Па.
- 4(В). Експериментально знайдено, що тиск пари над розчином 2,02 г гліцерину в 100 г води, такий самий як і над розчином сахарози. Визначте масову частку сахарози у розчині.
- 5(С). Тиск водяної пари над розчином, що містить нелетку сполуку, на 1,5% нижче ніж тиск пари води. Визначте молярну концентрацію розчину.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). Тиск насиченої пари речовини А при температурі Т К дорівнює P_0 Па. При розчиненні в m_1 г речовини А m_2 г речовини В тиск пари становитиме Р Па. Визначити молярну масу речовини В, порівняти знайдену величину з табличною та пояснити одержаний результат.

№	А	Т, К	$P_0 \cdot 10^{-4}$, Па	m_1 , г	m_2 , г	В	$P \cdot 10^{-4}$, Па
1	CCl_4	316,5	3,48000	89	1,50	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	3,44700
2	H_2O	301	0,37410	100	13,00	$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$	0,36490
3	H_2O	298	0,31670	100	11,00	$CH_2(OH)CH_2(OH)$	0,30810
4	$(C_2H_5)_2O$	293	0,04420	100	10,00	C_6H_5CHO	0,04130
5	C_6H_6	293	1,00210	234	2,55	$C_{10}H_8$	0,99530
6	CH_3OH	293	3,97200	100	6,14	C_6H_5COOH	3,90800
7	$(C_2H_5)_2O$	803	8,36600	300	2,79	$C_6H_5NH_2$	8,30200
8	H_2O	323	1,23300	270	1,30	$C_6H_{12}O_6$	1,22600
9	C_6H_6	293	1,00200	50	0,514	$(C_6H_5)_2NH$	0,99700
10	H_2O	293	2,31400	100	68,40	$C_{12}H_{22}O_{11}$	2,90600
11	CCl_4	293	1,21300	100	4,70	C_6H_5OH	1,12000
12	CH_3OCH_3	293	2,38400	100	2,50	$C_{10}H_{12}O$	2,37140
13	Hg	-	10,05000	100	1,142	Pb	10,25000
14	$(C_2H_5)_2O$	-	6,46505	1000	30,00	Антрацит	6,54503

Приклад розв'язання

Дано (варіант1):

$$m(\text{CCl}_4) = 89 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) = 1,5 \text{ г}$$

$$T = 316,5 \text{ К}$$

$$P_0 = 3,480 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P = 3,447 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Знайти:

$$M_{\text{роз.}}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) - ?$$

Розв'язання:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_2$$

$$\Delta P = P_0 - P;$$

$$\Delta P = 3,48 \cdot 10^4 - 3,447 \cdot 10^4 = 0,033 \cdot 10^4 (\text{Па});$$

$$N_2 = \frac{0,033 \cdot 10^4}{3,447 \cdot 10^4} = 0,0095$$

Для розбавлених розчинів:

$$N = \frac{v(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})}{v(\text{CCl}_4)} = \frac{m(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) \cdot M(\text{CCl}_4)}{M_{\text{роз.}}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) \cdot m(\text{CCl}_4)}$$

$$M_{\text{роз.}}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) = \frac{1,5 \cdot 154}{0,0095 \cdot 89} = 278,5 \text{ (г/моль);}$$

$$M_{\text{теор}} = 284 \text{ г/моль.}$$

Відхилення розрахованого значення на 1,9 % пояснюється тим, що закон Рауля виконується для більш розбавлених розчинів.

Відповідь: 284 г/моль

2(В). Тиск насиченої пари речовини А при температурі Т К дорівнює P_0 Па. При розчиненні у речовині А речовини В тиск пари знижується на ΔP Па. Визначити: а) масову частку речовини В; б) мольну частку речовини В; в) молярну концентрацію розчину.

№	Т К	$P_0 \cdot 10^{-4}$, Па	$\Delta P \cdot 10^{-2}$, Па	А	В
1	293	5,897	2,000	Етанол	Анілін
2	293	0,2314	0,230	Вода	Сечовина
3	298	0,3167	0,171	Вода	Гліцерин
4	298	0,3167	0,057	Вода	Сечовина
5	293	0,3167	0,084	Вода	Глюкоза
6	323	1,233	0,071	Вода	Глюкоза
7	298	0,3721	0,121	Вода	Глюкоза
8	283	3,888	5,800	Ефір	Бензальдегід
9	288	4,808	7,210	Ефір	Бензальдегід
10	293	5,895	4,350	Ефір	Бензальдегід
11	298	7,158	5,640	Ефір	Бензальдегід
12	303	8,628	7,420	Ефір	Бензальдегід
13	308	10,34	9,380	Ефір	Бензальдегід

3(В) Визначити масову частку глюкози в розчині, якщо тиск водяної пари над ним дорівнює тиску водяної пари над розчином, що містить m_1 г води та m_2 г речовини А.

№	А	m_1 , г	m_2 , г
1	Буталол	300	0,42
2	Фруктоза ($C_6H_{12}O_6$)	200	0,23
3	Етиловий спирт	700	0,15
4	Гліцерин ($C_3H_8O_3$)	600	0,65
5	Лізін ($C_6H_{14}O_2N_2$)	150	0,12
6	Пурин ($C_{12}H_{14}O_2$)	400	0,98
7	Цукроза	350	1,20
8	Сорбіт ($C_6H_{14}O_6$)	200	0,50
9	Сечовина (N_2H_4CO)	280	0,72
10	Мальтоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	80	0,14
11	Етиленгліколь ($C_2H_6O_2$)	120	0,26
12	Метилловий спирт	220	0,13
13	Лактоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	380	0,47

4(В). При 298 К тиск пари води дорівнює 31,67 гПа. Яка молярна концентрація розчину лимонної кислоти ($M = 192$ г/моль), якщо тиск пари над цим розчином нижчий за тиск пари над водою на ΔP .

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ΔP , Па	16	18	20	23	27	12	25	30	31	29	21	14	24	26

5(В). Бензен і толуен утворюють ідеальний розчин. При 303,2 К тиск насиченої пари бензену $1,602 \cdot 10^4$ Па, а толуену – $0,486 \cdot 10^4$ Па. Визначити тиск насиченої пари розчину, якщо його отримали змішуванням m г бензену з m_1 г толуену.

№	m , г	m_1 , г
1	200	300
2	300	200
3	100	200
4	250	350
5	350	450
6	400	300
7	120	100
8	180	210
9	210	450
10	340	300
11	270	270
12	300	340
13	550	600
14	620	180

б(А). Обчислити тиск водяної пари над розчином речовини В масовою часткою w при 298 К. Тиск пари води при цій температурі $3,167 \cdot 10^4$ Па.

№	речовина В	w
1	Бутанол	0,015
2	Фруктоза (C ₆ H ₁₂ O ₆)	0,011
3	Етиловий спирт	0,012
4	Гліцерин (C ₃ H ₈ O ₃)	0,013
5	Лізин (C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂)	0,014
6	Пурин (C ₁₂ H ₁₄ O ₂)	0,008
7	Сахароза	0,006
8	Сорбіт (C ₆ H ₁₄ O ₆)	0,004
9	Сечовина (N ₂ H ₄ CO)	0,010
10	Мальтоза (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	0,016
11	Етиленгліколь (C ₂ H ₆ O ₂)	0,018
12	Метилловий спирт	0,017
13	Лактоза (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	0,009
14	Гліцерин (C ₃ H ₈ O ₃)	0,007

б) Температура замерзання та температура кипіння розбавлених молекулярних розчинів

Теоретичні відомості

Розчини завжди замерзають при нижчій температурі порівняно з розчинником, а розчини нелетких речовин киплять при вищій температурі, ніж чисті розчинники. Залежність зниження температури кристалізації та підвищення температури кипіння розбавлених розчинів неелектролітів від концентрації виражаються рівняннями:

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot C_m \quad \Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \text{ де}$$

$\Delta T_{\text{кр}}$ – зниження температури замерзання розчину, град;

K – криоскопічна стала, град·кг·моль⁻¹;

C_m – моляльна концентрація розчину, моль/кг.

$\Delta T_{\text{кип}}$ – підвищення температури кипіння розчину, град;

E – ебуліоскопічна стала, град·кг·моль⁻¹.

Відповідно: $\Delta T_{\text{кр}} = T_{0 \text{ кр}} - T_{\text{кр}}$ і $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{0 \text{ кип}}$, де

$T_{0 \text{ кр}}$ – температура кристалізації розчинника, град;

$T_{\text{кр}}$ – температура кристалізації розчину, град;

$T_{0 \text{ кип}}$ – температура кипіння розчинника, град;

$T_{\text{кип}}$ – температура кипіння розчину, град.

Кріоскопічна стала показує зниження температури замерзання, яке спостерігалось б для розчину, що містить 1 моль розчиненого неелектроліту в 1 кг розчинника. Ця величина не залежить від природи розчиненої речовини і концентрації розчину, а залежить лише від природи розчинника.

$$K = \frac{RT_{0\text{кр}}^2}{1000 \cdot I_{\text{пл}}}, \text{ де}$$

$I_{\text{пл}}$ – питома теплота плавлення розчинника, Дж/г.

$T_{0\text{кр}}$ – абсолютна температура замерзання розчинника, К.

Ебуліоскопічна стала, яка показує підвищення температури кипіння, яке спостерігалось б для розчину, що містить 1 моль розчиненого неелектроліту в 1 кг розчинника.

$$E = \frac{RT_{0\text{кип}}^2}{1000 \cdot I_{\text{вип}}}, \text{ де}$$

$I_{\text{вип}}$ – питома теплота випаровування розчинника, Дж/г.

$T_{0\text{кип}}$ – абсолютна температура кипіння та замерзання розчинника, К.

Якщо експериментально виміряти $\Delta T_{\text{кр}}$ або $\Delta T_{\text{кип}}$ розчину, то можна визначити молярну масу розчиненої речовини (неелектроліту).

$$M_2 = \frac{1000Km_2}{m_1\Delta T_{\text{кр}}} \quad M_2 = \frac{1000Em_2}{m_1\Delta T_{\text{кип}}}, \text{ де}$$

m_2 і m_1 – маси розчиненої речовини і розчинника відповідно, г.

Питання для обговорення

1. Чому для попередження замерзання у зимовий час до розчинів додають гліцерин?
2. Чи буде однаковою температура замерзання 3% розчину сахарози та 3 % розчину етилового спирту? Відповідь обґрунтуйте.
3. Чи буде розрізнятися температура замерзання: а) 5 % розчину фруктози та 5 % розчину глюкози; б) розчину, що містить 0,5 моль/кг сахарози та 0,5 моль/кг етилового спирту? Відповідь обґрунтуйте.

Розрахункові задачі

- 1(А). Визначити температуру замерзання 0,05М розчину нафталіну $C_{10}H_8$ у бензолі. Густину розчину прийняти рівною густині бензолу 0,879 г/мл. Значення кріоскопічної сталої див. табл. Д.2.
- 2(В). Нафталін масою 1,1362 г, розчинений у толуїдині C_7H_9N масою 50 г, знизив температуру замерзання розчину на 0,942 °С. Температура плавлення чистого толуїдину становить 43 °С. Визначити кріоскопічну сталу та питому теплоту плавлення толуїдину.

- 3(В). Питома теплота плавлення гідраргірум(II) хлориду дорівнює 70,76 Дж/г, температура плавлення 276 °С. Температура плавлення розчину, який містить 0,2976 г каломелі у 50 г HgCl₂ на 0,43 °С нижча за температуру плавлення HgCl₂. Визначити молярну масу каломелі, яка розчинена у гідраргірум(II) хлориді.
- 4(В) У 200 г води розчинено 12,3 г амілози (C₆H₁₀O₅)_n. Температура замерзання такого розчину дорівнює – 0,0018°С. Скільки залишків глюкози C₆H₁₀O₅ міститься у молекулі амілози. Значення криоскопічної сталої див. табл. Д.2.
- 5(В). Який висновок можна зробити відносно стану метилового спирту у бензольному розчині, якщо розчин містить 1,093 г CH₃COH у 15,000 г бензолу, замерзає за температури на 3,886 °С нижчій, ніж бензол. Значення криоскопічної сталої див. табл. Д.2.
- 6(В). Температура плавлення нафталіну 80,100 °С. Вона знижується на 0,832 °С при розчиненні сірки масою 1 г у нафталіні масою 32 г. Питома теплота плавлення нафталіну становить 149,5 Дж/г. Розрахуйте молекулярну формулу сірки у нафталіновому розчині.
- 7(В). Розчин, що містить 0,08 г жовтого фосфору у 12,90 г сірковуглецю, кипить при температурі на 0,08 °С вищій, ніж температура кипіння чистого розчинника. Обчисліть, скільки атомів входить до складу молекули фосфору, який знаходиться у розчиненому стані. Значення ебуліоскопічної сталої див. табл. Д.3.
- 8(В). У 25 г сірковуглецю було розчинено 0,4687 г бензойної кислоти C₆H₅CO₂H. Одержаний розчин кипить при 46,4870 °С. Визначте молекулярну масу бензойної кислоти у сірковуглецю та зробити відповідний висновок. Значення ебуліоскопічної сталої див. табл. Д.3.
- 9(В). Обчисліть теплоту випаровування етилового спирту, якщо він кипить при температурі 351,4 К, а його 0,39 М розчин – при 352,0 К. Густина етилового спирту 0,789 г/см³.
- 10(В). Рідкий SO₂ кипить під атмосферним тиском при – 10 °С. Молярна теплота випаровування його при цій температурі дорівнює 25540,7 Дж/моль. Яка температура кипіння розчину, що містить 1 моль SO₃ на 20 моль SO₂.
- 11(В). Температура замерзання 30 %-го розчину гліцерину на 9,5 °С нижча за температуру замерзання води. Яка процентна концентрація розчину, якщо його температура замерзання на 5,4 °С нижча за температуру замерзання води.

Задачі для самостійного розв'язання

- 1(А). Розчин, який містить речовину В масою $m(B)$ г у розчиннику масою $m(A)$ г, замерзає при t °С. Визначте молярну масу речовини В та відносну похибку у процентах порівняно з істинною величиною. Значення криоскопічної сталої розчинника див. табл. Д.2.

№	Речовина В	m (В), г	Речовина А	m (А), г	t, °C
1	Глюкоза (C ₆ H ₁₂ O ₆)	7,252	H ₂ O	200	-0,378
2	Сечовина (N ₂ H ₄ CO)	0,625	H ₂ O	50	-0,388
3	Гліцерин (C ₃ H ₈ O ₃)	0,933	H ₂ O	50	-0,3758
4	Фруктоза (C ₆ H ₁₂ O ₆)	5,075	H ₂ O	100	-0,524
5	Камфора C ₁₀ H ₁₆ O	0,2242	C ₆ H ₆	30,55	5,254
6	Антранілова кислота H ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H	0,116	Нафталін C ₁₀ H ₈	20	79,822
7	Хінолін C ₆ H ₄ NCH ₂ CH	2,802	C ₆ H ₆	100	4,340
8	H ₂ O ₂	0,183	H ₂ O	17,79	-0,571
9	Мідь	1,516	Олово	440	229,692
10	Етиловий спирт	8,740	H ₂ O	1000	-0,354
11	H ₂ O ₂	0,051	H ₂ O	18,7891	-0,151
12	Етиловий спирт	6,550	H ₂ O	500	-0,530
13	Етиловий спирт	0,345	C ₆ H ₆	25	40,240
14	Нафталін C ₁₀ H ₈	0,015	Камфора C ₁₀ H ₁₆ O	0,2568	156,500

2(В). Обчисліть масову частку речовини В у водному розчині, якщо він замерзає при температурі t °C. Кріоскопічна стала води дорівнює 1,85 град·кг·моль⁻¹.

№	Речовина В	t, °C	№	Речовина В	t, °C
1	Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆	-1,00	7	Етиловий спирт C ₂ H ₅ OH	-0,75
2	Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆	-0,50	8	Мальтоза C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-0,80
3	Сечовина (N ₂ H ₄ CO)	-0,35	9	H ₂ O ₂	-0,60
4	Гліцерин (C ₃ H ₈ O ₃)	-0,20	10	CH ₃ OH	-0,90
5	Етиленгліколь (CH ₂ OH) ₂	-0,45	11	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	-0,15
6	Фруктоза (C ₆ H ₁₂ O ₆)	-1,50	12	CH ₃ COOH	-0,70

Приклад розв'язання

Дано(варіант 1):

$$K = 1,85 \text{ град} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$t_{\text{зам}} = -1^{\circ}\text{C}.$$

Знайти:
 $w(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - ?$

Розв'язання:

$$t_{\text{зам}}(\text{H}_2\text{O}) = 0^{\circ}\text{C};$$

$$\Delta t = 0 - (-1) = 1;$$

$$\Delta T = K \cdot C_m$$

$$C_m = \frac{1}{1,86} = 0,54 \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right);$$

$$C_m = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)};$$

$$\frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{C_m \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{1000} = \frac{0,54 \cdot 180}{1000} = 0,0972;$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,0972 \cdot m(\text{H}_2\text{O});$$

$$w(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{0,0972 \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{0,0972 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$w(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{0,0972}{0,0972 + 1} = 0,089 \text{ або } 8,9\%;$$

Відповідь: 0,089

3(В). Розчинення V_1 мл ацетону у V_2 мл льодяної оцтової кислоти знижує температуру замерзання на Δt $^{\circ}\text{C}$. Визначте криоскопічну сталу CH_3COOH . Густина ацетону 0,792 г/мл, оцтової кислоти – 1,050 г/мл.

№	V_1 , мл	V_2 , мл	Δt $^{\circ}\text{C}$
1	3,16	476	0,339
2	1,06	518	0,105
3	0,30	213	0,073
4	1,42	580	0,125
5	1,16	215	0,275
6	1,22	460	0,135
7	0,61	180	0,173
8	1,42	340	0,214
9	3,23	605	0,273
10	0,57	305	0,095
11	1,14	390	0,150
12	1,62	420	0,197
13	2,40	500	0,245
14	1,81	310	0,298
15	2,63	440	0,305

4(С). Визначте температуру замерзання суміші, яка містить w % речовини В у речовині А.

№	Речовина В	Речовина А	w %
1	C ₂ H ₅ ОН	бензен	1,0
2	сечовина	камфора	2,0
3	хлороформ	нафталін	1,5
4	метанол	фенол	0,5
5	C ₂ H ₅ ОН	циклогексан	1,5
6	метанол	анілін	2,0
7	етанол	бензен	1,5
8	етанол	дибензиловий ефір	2,0
9	хлороформ	диоксан	1,8
10	метанол	п-крезол	1,5
11	пропанол	о-крезол	1,7
12	хлороформ	п-хлортолуен	1,4
13	етанол	циклогексанол	2,0
14	хлороформ	брометилен	2,2
15	метанол	дифеніловий ефір	2,8

5(В). Температура кипіння речовини А становить t °С. Її питома теплота випаровування при цій температурі l Дж/г. Обчисліть: а) ебуліоскопічну сталу речовини А; б) температуру кипіння розчину, який містить m₂ г речовини В у m₁ г речовини А.

№	l, Дж/г	t, °С	Речовина В	m ₂ , г	Речовина А	m ₁ , г
1	539,7	56,3	Камфора	0,4896	Ацетон	21,38
2	394,8	80,2	Дифеніламін	0,2014	Бензол	20,1
3	394,8	80,2	Азобензол	0,344	Бензол	26,42
4	2256	100	Сечовина	0,194	H ₂ O	25
5	2256	100	Сахароза	0,15	H ₂ O	30
6	248	61,2	Бензил C ₁₄ H ₁₀ O ₂	0,374	Хлороформ	33,05
7	359,7	56,3	Камфора	0,5973	Ацетон	23,56
8	394,8	80,2	Дифеніламін	0,3672	Бензол	38,4
9	394,8	80,2	Азобензол	0,344	Бензол	26,42
10	2256	100	Сечовина	0,194	H ₂ O	25
11	2256	100	Сахароза	0,15	H ₂ O	30
12	539,7	56,3	Камфора	0,4896	Ацетон	21,38
13	394,8	80,2	Дифеніламін	0,2014	Бензол	20,1
14	359,7	56,3	Камфора	0,5973	Ацетон	23,56
15	394,8	80,2	Дифеніламін	0,3672	Бензол	38,4

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$l = 539,7 \text{ Дж/г}$$

$$t = 56,3^\circ\text{C}$$

$$m(\text{камф.}) = 0,4896 \text{ г}$$

$$m(\text{ац.}) = 21,38 \text{ г}$$

Знайти:

$$E - ?$$

$$T_{\text{кип}} - ?$$

Розв'язання:

$$E = \frac{R \cdot T_0^2}{l \cdot 1000}$$

$$E = \frac{8,314 \cdot 373^2}{539,7 \cdot 1000} = 2,14;$$

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

$$C_m = \frac{m(\text{камф.}) \cdot 1000}{M(\text{камф.}) \cdot m(\text{ац.})};$$

$$C_m = \frac{0,4896 \cdot 1000}{152 \cdot 21,38} = 0,15 \text{ (моль/кг)}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 2,14 \cdot 0,15 = 0,32;$$

$$T_{\text{кип}} = T_0 + \Delta T = 56,3 + 0,32 = 56,62^\circ\text{C}$$

Відповідь а) 2,14; б) 56,62⁰С

6(В). При якій температурі кипить водний розчин речовини В з масовою часткою w?

№	Речовина В	w, %
1	Сахароза	2,0
2	Сечовина	3,0
3	Аланін (M = 89,09)	2,5
4	Фруктоза	1,0
5	Гліцерин	2,5
6	Глюкоза	3,0
7	Лактоза	3,5
8	Галактоза	2,0
9	Пентоза	1,5
10	Бутандіол	2,5
11	Пентандіол	3,5
12	Етиленгліколь	2,0
13	Валін (M = 152,15)	2,3
14	Сорбіт	1,5
15	Лейцин (M = 131,18)	2,7

7(А). Температура кипіння оцтової кислоти 118,100⁰С, а розчину, що містить в m₁ г оцтової кислоти m₂ г антрацену, – 118,284⁰С. Визначте молярну масу антрацену та поясніть розходження з формульною величиною (178,24 г/моль).

№	m ₁ , г	m ₂ , г
1	28,95	0,3027
2	30,92	0,3233
3	40,85	0,4271
4	14,50	0,1516
5	20,48	0,2141
6	21,44	0,2242
7	23,64	0,2472
8	20,54	0,2148
9	29,17	0,3050
10	31,05	0,3247
11	33,01	0,3451
12	39,98	0,4180
13	48,50	0,5071
14	59,04	0,6173

в) Осмотичний тиск молекулярних розчинів

Теоретичні відомості

Осмотичний тиск ($P_{\text{осм}}$) розчинів залежить від концентрації і розраховується за формулою:

$$P_{\text{осм}} = CRT, \text{ де}$$

C – концентрація, моль/м³.

Оскільки більш поширеною є молярна концентрація (C_M), то:

$$P_{\text{осм}} = 1000 \cdot C_M RT.$$

Для достатньо розбавлених розчинів молярна і моляльна концентрації практично не відрізняються, то:

$$P_{\text{осм}} = \frac{\Delta T_{\text{кр}}}{K} RT.$$

Розрахункові задачі

- 1(А). При 20,5 °С осмотичний тиск розчину сахарози, який містить 68,3 г в 1 л води, дорівнює $4,87 \cdot 10^5$ Па. Обчисліть газову сталу R .
- 2(А). За якою температурою осмотичний тиск розчину, що містить 0,125 г сечовини у 25 мл води дорівнює $2,077 \cdot 10^5$ Па?
- 3(А). Водний розчин нейтрального полісахариду (0,5 г в 100 мл) має осмотичний тиск 34,3 гПа при 25 °С. Визначте молярну масу цього полісахариду.
- 4(В). Розчин 0,3 г поліаланіну у 100 мл води дає осмотичний тиск 10,4 гПа при 25 °С. Обчисліть відносну молекулярну масу поліаланіну та коефіцієнт поліконденсації. Відносна молекулярна маса аланіну становить 89,09.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). Обчисліть масу речовини А, що міститься у водному розчині об'ємом V_1 мл, який зумовлює такий же осмотичний тиск (ϵ ізотонічним), що і розчин, який містить у V_2 мл m грамів речовини В при тій же температурі?

№	Речовина А	V_1 , мл	Речовина В	m_2 , г	V_2 , мл
1	Сахароза	1000	Гліцерин ($M = 92,1$)	3,064	400
2	Сечовина	550	Глюкоза ($M = 180,16$)	2,156	500
3	Аланін ($M = 89,09$)	230	Етиленгліколь ($M = 62,07$)	5,640	730
4	Фруктоза	1000	Лізин ($M = 146,19$)	7,000	900
5	Сечовина	310	Серин ($M = 105,09$)	3,500	250
6	Глюкоза	370	Гістидин ($M = 155,16$)	4,200	800
7	Гліцерин	130	Валін ($M = 152,15$)	3,200	630
8	Етиленгліколь	215	Лейцин ($M = 131,18$)	6,600	400
9	Сечовина	310	Валін ($M = 117,15$)	16,500	650
10	Гліцерин	220	Аланін ($M = 89,09$)	25,000	1000
11	Етиленгліколь	410	Гліцин ($M = 75$)	12,500	370
12	Сахароза	670	Ізолейцин ($M = 131,18$)	6,270	520
13	Фруктоза	380	Аспарагінова кислота ($M = 133,1$)	1,600	600
14	Сечовина	205	Триптофан ($M = 204,23$)	2,200	530

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$V_1 = 1000 \text{ мл}$$

$$m_2(C_3H_8O_3) = 3,064 \text{ г}$$

$$V_2 = 400 \text{ мл}$$

Знайти:

$$m_1(C_{12}H_{22}O_{11}) - ?$$

Розв'язання:

$$P_{\text{осм}} = 10^3 \cdot C_M \cdot RT;$$

$$P_{\text{осм}_1} = P_{\text{осм}_2}; \quad C_{M_1} = C_{M_2};$$

$$\nu(C_3H_8O_3) = \frac{3,064}{92,1} = 0,033 \text{ (моль);}$$

$$C_M = \frac{\nu}{V}; \quad C_{M_2} = \frac{0,033}{0,4} = 0,0825 \text{ (моль/л);}$$

$$\nu(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0,0825 \cdot 1 = 0,0825 \text{ (моль);}$$

$$m_1(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0,0825 \cdot 342 = 28,2 \text{ (г).}$$

Відповідь: 28,2 г

2(А). Чи будуть ізотонічними розчини? Перший розчин містить m_1 г аспарагіну у V_1 мл води. Другий розчин містить m_2 г глутаміну у V_2 мл води.

№	m_1 , г	V_1 , мл	m_2 , г	V_2 , мл
1	2,0	300	1,0	200
2	2,5	400	2,5	200
3	1,0	500	1,0	500
4	1,5	450	3,5	400
5	0,5	700	4,2	800
6	0,8	600	3,8	300
7	1,2	650	3,6	400
8	1,6	550	3,4	500
9	3,2	450	3,0	600
10	2,7	300	2,5	650
11	3,5	370	1,5	700
12	4,0	420	1,6	580
13	4,2	480	3,8	340
14	3,7	500	4,5	430

3(В). При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотичний тиск розчину сечовини дорівнює 98 кПа. Як зміниться осмотичний тиск, якщо розчин розбавити в n разів, а температуру збільшити до $t\text{ }^{\circ}\text{C}$?

№	n разів	t , $^{\circ}\text{C}$
1	2	25
2	3	30
3	5	35
4	7	40
5	10	45
6	5	50
7	6	55
8	9	60
9	11	65
10	15	70
11	3	75
12	4	80
13	5	85
14	6	90

3(В). Обчисліть осмотичний тиск водного розчину з масовою часткою розчиненої речовини w при t °С. Густину розчину прийняти рівною густині води.

№	Речовина	w	$t, ^\circ\text{C}$
1	гліцин	0,005	23
2	сечовина	0,010	40
3	сахароза	0,015	20
4	гліцерин	0,020	25
5	фруктоза	0,025	30
6	анілін	0,040	35
7	етиленгліколь	0,010	15
8	глюкоза	0,030	20
9	сахароза	0,040	25
10	фруктоза	0,035	35
11	валін	0,015	25
12	гліцерин	0,030	30
13	етилловий спирт	0,040	25
14	сечовина	0,020	28

2.3. Комбіновані задачі

1(В). Температура замерзання водного розчину етиленгліколю дорівнює $-0,205$ °С. Обчисліть відсоткову концентрацію такого розчину. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину при 20 °С. Значення криоскопічної сталої див. табл. Д.2.

2(В). Скільки грамів лізину ($M = 146$) необхідно розчинити у воді масою 500 г, щоб підвищення температури кипіння становило $0,1$ градус. Вважайте, що до цього розчину можна застосувати закон Рауля. Обчисліть тиск води при температурі 25 °С, якщо тиск пари над розчином при цій температурі дорівнює $3155,87$ Па.

3(В). Обчисліть температуру замерзання водного розчину вітаміну С (L – аскорбінова кислота, $M = 176,13$ г/моль), якщо тиск пари над ним становить $98,5\%$ тиску пари над чистою водою при однаковій температурі. Яка повинна бути мольна частка вітаміну В₂ (рибофлавін $M = 376,37$ г/моль) у розчині, щоб він замерзав при тій самій температурі. Значення криоскопічної сталої див. табл. Д.2.

4(В). Осмотичний тиск розчину сахарози при 30 °С дорівнює $2,7700 \cdot 10^5$ Па. Густина розчину $1,015$ г/см³. Обчисліть тиск водяної пари над розчином сахарози, якщо тиск насиченої пари у рівновазі з водою дорівнює $0,0438 \cdot 10^5$ Па.

- 5(В). Температура кипіння оцтової кислоти збільшилась на $0,623\text{ }^{\circ}\text{C}$ при розчиненні у 100 г її певної кількості бензойної кислоти $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Визначте атмосферний тиск, якщо тиск над розчином дорівнює $973,09\text{ гПа}$.
- 6(В). Температура замерзання розбавленого водного розчину гліцерину становить $-0,989\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тиск пари над чистою водою 567 Па . Молярна теплота плавлення льоду 5984 Дж/моль . Чому дорівнює тиск пари над розчином?
- 7(В). Температура плавлення фенолу 314 К . Розчин, що містить $0,77\text{ г}$ ацетаніліду $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O})\text{N}$ в $12,54\text{ г}$ фенолу, кристалізується за температури $310,25\text{ К}$. Обчисліть кріоскопічну сталу фенолу та його теплоту плавлення в Дж/моль .
- 7(С). Визначте молярну масу вуглеводню та встановіть його формулу за такими даними: при згорянні $0,2\text{ г}$ речовини утворюється $0,6870\text{ г}$ вуглекислого газу і $0,1125\text{ г}$ водяної пари. Температура замерзання розчину, що містить $0,0878\text{ г}$ речовини у 10 г бензену, нижча за температуру замерзання бензену на $0,354\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 8(С). Тиск насиченої пари над 4% -ним розчином вуглеводню у етиловому спирті на $2,5\text{ \%}$ нижчий за тиск насиченої пари над етиловим спиртом. Визначте, який вуглеводень містить у розчині, якщо при його спалюванні утворилося $44,020\text{ г}$ вуглекислого газу та $8,946\text{ г}$ води.

Розділ 3. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

3.1. Фізико-хімічні властивості водних розчинів електролітів

Теоретичні відомості

Розчини електролітів замерзають при нижчій і киплять при вищій температурі, ніж розчини неелектролітів з однаковою молярною концентрацією. Розчини електролітів також мають вищий осмотичний тиск, ніж це впливає з закону Вант – Гоффа для неелектролітів. Тому в рівняння, що описують властивості розчинів неелектролітів, Вант-Гофф ввів множник i , який назвав **ізотонічним коефіцієнтом**.

Ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів зниження тиску пари і температури замерзання та підвищення температури кипіння і осмотичного тиску, визначені експериментально для розчинів електролітів, більші, ніж обчислені за молярними концентраціями останніх.

Ізотонічний коефіцієнт і ступінь дисоціації зв'язані рівнянням

$$i = 1 + \alpha(k-1), \text{ де}$$

k – число іонів, на які розпадається молекула розчиненої речовини при дисоціації;

α – ступінь дисоціації електроліту.

Для розчинів електролітів справедливими є рівняння (позначення див. с. 52, с. 56 та с. 63):

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{i v_2}{v_1 + v_2} \quad \Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K C_m \quad \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E C_m \quad P_{\text{осм}} = 1000 i \cdot C_M R T$$

Для сильних електролітів, які у розчинах повністю дисоційовані, розраховане значення α може відрізнятися від одиниці (100%), тож вживають поняття «уявний ступінь дисоціації».

Для слабких електролітів при розрахунках використовують закон розбавлення Оствальда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}, \text{ де}$$

$K_{\text{дис}}$ – константа дисоціації;

C_M – молярна концентрація, моль/л.

Для випадку $\alpha \ll 1$, $K_{\text{дис}} = C \cdot \alpha^2$.

При одночасному присутності у розчині слабкої кислоти та її солі або слабкої основи та її солі утворюється буферна система. Концентрація йонів H^+ (у кислому буферному розчині) або йонів OH^- (в основному буферному розчині) обчислюється за формулами

$$C(H^+) = K_{\text{дис}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}} \quad C(OH^-) = K_{\text{дис}} \frac{C_{\text{основи}}}{C_{\text{солі}}}.$$

Питання для обговорення:

1. Чи виконується закон Рауля для розбавлених розчинів електролітів?
2. Чому розрахований для сильних електролітів ступінь дисоціації менше 100 %?
3. Поясніть фізичний зміст поняття «ізотонічний коефіцієнт».
4. Запропонуйте формулу для розрахунку ступеня дисоціації при відомому ізотонічному коефіцієнті для: а) бінарного електроліту; б) електроліту, який дисоціює на три йони.

Розрахункові задачі

- 1(А). Водний розчин, який містить 0,8718 моль/л сахарози, при 298 К ізоосмотичний з 0,5 М розчином натрій хлориду. Визначте уявний ступінь дисоціації натрій хлориду у розчині.
- 2(А). Морська вода містить (г/л): NaCl – 27,2, CaSO₄ – 1,3, MgCl₂ – 3,4, CaCl₂ – 0,6, MgSO₄ – 2,3. Розрахуйте осмотичний тиск морської води при 298 К.
- 3(В). Визначте масову частку гліцерину у водному розчині, якщо тиск пари цього розчину дорівнює тиску пари розчину, який містить 8,9 г натрій нітрату у 1 кг води. Уявний ступінь дисоціації NaNO₃ дорівнює 64,9 %.
- 4(В). Визначте ступінь дисоціації HIO₃ у розчині, який містить 0,506 г HIO₃ в такій кількості етилового спирту, яку можна одержати з 10,95 л (н.у.) етилену. Розчин кипить при 351,624 К, чистий етиловий спирт – при 351,46 К. Ебуліоскопічна стала для етилового спирту дорівнює 1,19.
- 5(В). Визначте молярну концентрацію водного розчину глюкози, якщо цей розчин при 291 К ізоосмотичний з розчином, який містить 0,5 моль/л кальцій хлориду, а ізотонічний коефіцієнт для останнього при вказаній температурі дорівнює 2,308.
- 6(С) Розрахуйте температуру замерзання розчину, який містить 7,308 г натрій хлориду у 250 г води, якщо при 291 К осмотичний тиск цього розчину 2,1077 МПа, густина 1000 кг/м³. Питома теплота плавлення льоду 333,48 Дж/г.
- 7(С). Чому дорівнює атмосферний тиск, якщо розчин, який містить 5,35 г амоній хлориду на 2 л води, кипить при 373,2 К ?
- 8(С). Опріснення води, яка містить 4 % (за масою) натрій хлориду здійснюється зворотним осмосом при робочому тиску 10,3 МПа. До якого значення можна було б знизити робочий тиск, якщо мембрана ідеально пропускає воду і абсолютно затримує натрій хлорид, а масова частка солі у воді дорівнює 0,20? Густина розчинів прийняти рівною 1000 кг/м³, ізотонічний коефіцієнт для NaCl становить 1,8. Температура 20 °С.
- 9(С). Як зміниться співвідношення тисків пари над розчином (вважати розведеним) і розчинником, якщо ступінь дисоціації розчиненої речовини дорівнює 60 % і вона розпадається на три іона, і якщо ця речовина не дисоціює. Тиск водяної пари розчину, що містить нелетучу розчинену речовину, на 2 % нижче ніж тиск пари чистої води.

Задачі для самостійного розв'язання

1(В). Визначте температуру замерзання $t_{\text{зам}}$ водного розчину речовини А, якщо концентрація розчину дорівнює С г розчиненої речовини на 100 г води, тиск насиченої водяної пари над розчином – Р гПа, над розчинником – P_0 гПа. Кріоскопічна стала води $1,85 \text{ град} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

№	А	С, г/100 г води	Р, гПа	P_0 , гПа
1	КОН	10	11,46	12,28
2	КОН	10	15,86	17,05
3	КОН	10	21,86	23,38
4	NaClO ₃	5	195,93	199,20
5	NaClO ₃	5	71,58	73,75
6	NaClO ₃	5	42,42	47,32
7	NaClO ₃	5	23,06	23,38
8	NH ₄ Cl	10	115,70	130,25
9	NH ₄ Cl	10	69,18	73,75
10	NH ₄ Cl	10	39,86	42,42
11	(NH ₄) ₂ SO ₄	15	12,13	12,28
12	(NH ₄) ₂ SO ₄	15	22,79	23,38
13	(NH ₄) ₂ SO ₄	15	42,42	57,84
14	(NH ₄) ₂ SO ₄	15	72,92	73,75
15	(NH ₄) ₂ SO ₄	15	194,62	199,20

2(В). Визначте осмотичний тиск $P_{\text{осм}}$ водного розчину речовини А при температурі Т, якщо його концентрація дорівнює С г/100 г води. Температура кипіння розчину $t_{\text{кип}}$ °С. Ебуліоскопічна стала для води $0,516 \text{ град} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

№	А	Т, К	С, г/100 г води	$t_{\text{кип}}$, °С
1	NaCl	298	10	101,6
2	NaNO ₃	303	10	101,1
3	KCl	313	10	101,1
4	KNO ₃	293	25	101,7
5	MgCl ₂	303	10	102,2
6	MgSO ₄	313	25	101,6
7	NH ₄ Cl	293	10	101,5
8	NH ₄ NO ₃	283	25	102,5
9	CaCl ₂	293	25	105,0
10	Ba(NO ₃) ₂	283	25	101,0
11	SrCl ₂	303	25	102,5
12	ZnSO ₄	313	25	101,0
13	CH ₃ COOH	323	25	100,4
14	CH ₃ COOH	303	33	100,6
15	CH ₃ COOH	293	43	100,8

3(А). Визначте температуру замерзання розчину $t_{\text{зам}}^{\circ\text{C}}$, який містить m_1 г речовини А у m_2 г води, якщо ізотонічний коефіцієнт дорівнює i . Питома теплота плавлення льоду 333,7 Дж/г.

№	А	m_1 , г	m_2 , г	i
1	NaBr	0,933	33,5	1,877
2	CaCl ₂	2,500	97,5	2,794
3	ZnCl ₂	0,272	200,0	2,740
4	Ca(NO ₃) ₂	3,350	50,0	2,390
5	Na ₂ SO ₄	0,600	720,0	2,580
6	KCl	3,725	500,0	1,830
7	NaCl	2,925	100,0	1,763
8	BaCl ₂	2,080	10,0	2,740
9	K ₂ SO ₄	1,740	10,0	2,660
10	NaCl	0,731	25,0	1,763
11	NaBr	2,799	100,5	1,877
12	Na ₂ SO ₄	0,120	144,0	2,580
13	Ca(NO ₃) ₂	0,335	10,0	2,390
14	BaCl ₂	6,240	30,0	2,740
15	KCl	0,149	20,0	1,830

4(В). Визначте тиск P Па насиченої водяної пари над розчином, який містить m_1 г речовини А у m_2 г води і замерзає при температурі $t_{\text{зам}}^{\circ\text{C}}$. Кріоскопічна стала для води 1,85 град·кг·моль⁻¹. Тиск насиченої водяної пари над розчинником – P_0 гПа.

№	А	m_1 , г	m_2 , г	P_0 , гПа	$t_{\text{зам}}^{\circ\text{C}}$
1	MgCl ₂	1,4	100	12,28	-0,7
2	MgCl ₂	5,4	200	17,05	-1,4
3	MgCl ₂	9,75	250	23,38	-2,2
4	MgCl ₂	5,2	100	199,20	-3,1
5	MgCl ₂	6,5	100	73,75	-4,0
6	CaCl ₂	2,6	200	42,42	-0,6
7	CaCl ₂	2,6	100	23,38	-1,2
8	CaCl ₂	3,7	100	130,25	-1,8
9	NaCl	3,0	200	73,75	-0,9
10	NaCl	3,0	100	42,42	-1,8
11	NaCl	4,5	100	12,28	-2,6
12	CaCl ₂	10,0	200	23,38	-2,4
13	CH ₃ COOH	13,9	200	42,42	-2,1
14	CH ₃ COOH	27,0	200	73,75	-3,9
15	CH ₃ COOH	38,7	200	199,20	-5,2

5(В). Визначте підвищення температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}}$, зниження температури замерзання $\Delta T_{\text{зам}}$ та осмотичний тиск $P_{\text{осм}}$ в Па для водного розчину речовини А з концентрацією C_M моль/л, якщо ступінь дисоціації речовини А дорівнює α %. Кріоскопічна стала води $1,850 \text{ град}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$. Ебуліоскопічна стала води $0,516 \text{ град}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

№	А	C_M , моль/л	α , %
1	Акрилова кислота $C_3H_4O_2$	0,10	2,32
2	Бензойна кислота $C_7H_6O_2$	0,20	1,76
3	<i>m</i> -Бром бензойна кислота $C_7H_5O_2Br$	0,15	3,20
4	<i>n</i> -Бром бензойна кислота $C_7H_5O_2Br$	0,20	2,32
5	Валеріанова кислота $C_5H_{10}O_2$	0,05	1,70
6	Гліколева кислота $C_2H_4O_3$	0,01	12,08
7	Ізомасляна кислота $C_4H_8O_2$	0,06	1,55
8	цис-Корична кислота $C_9H_8O_2$	0,03	6,66
9	транс-Корична кислота $C_7H_6O_2$	0,04	3,00
10	Міндальна кислота $C_8H_8O_3$	0,04	9,80
11	Молочна кислота $C_3H_6O_3$	0,02	8,22
12	<i>n</i> -Оксибензойна кислота $C_7H_6O_3$	0,05	2,40
13	Феніл оцтова кислота $C_8H_8O_2$	0,03	11,72
14	Амоній гідроксид NH_4OH	0,02	2,97
15	Гідразин $N_2H_4\cdot H_2O$	0,01	1,27

6(А). Обчисліть концентрацію іонів водню $C(H^+)$ моль/л, ступінь дисоціації α речовини А у водному розчині та рН розчину. Концентрація речовини А дорівнює C_M моль/л, а константа дисоціації при 20°C – $K_{\text{дис}}$. Чому дорівнює ізотонічний коефіцієнт для сполуки А у даному розчині?

№	А	C_M , моль/л	$K_{\text{дис}}$
1	C_6H_5COOH	0,010	$6,27\cdot 10^{-5}$
2	NH_4OH	0,050	$1,80\cdot 10^{-5}$
3	HCN	0,040	$6,02\cdot 10^{-10}$
4	$HBrO$	0,010	$2,50\cdot 10^{-9}$
5	$HClO$	0,020	$5,00\cdot 10^{-8}$
6	H_2S	0,010	$1,00\cdot 10^{-7}$
7	HNO_2	0,005	$5,10\cdot 10^{-4}$
8	$HCOOH$	0,006	$1,77\cdot 10^{-4}$
9	CH_3COOH	0,010	$1,80\cdot 10^{-5}$
10	C_2H_5COOH	0,002	$1,34\cdot 10^{-5}$
11	$HCOOH$	0,010	$1,77\cdot 10^{-4}$
12	CH_3COOH	0,005	$1,80\cdot 10^{-5}$
13	C_2H_5COOH	0,010	$1,34\cdot 10^{-5}$
14	C_6H_5COOH	0,005	$6,27\cdot 10^{-5}$
15	$C_8H_8O_2$	0,004	$4,87\cdot 10^{-5}$

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$C = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{дис}} = 6,27 \cdot 10^{-5}$$

Знайти:

$C(\text{H}^+)$ – ?

α – ?

pH – ?

Розв'язання:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

Для слабких електролітів ($K_{\text{дис}} \leq 10^{-5}$); $K_{\text{дис}} = C\alpha^2$;

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} \quad \alpha = \sqrt{\frac{6,27 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,079 \text{ або } 7,9\%$$

$$C(\text{H}^+) = C \cdot \alpha; C(\text{H}^+) = 0,01 \cdot 0,079 = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = 3,1.$$

$$i = 1 + \alpha(k-1); i = 1 + 0,079(2-1) = 1,079$$

Відповідь: $7,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0,079; 1,079

7(В). Визначте pH насиченого розчину речовини А, розчинність якої у 100 г води при t °С дорівнює s г/100 г. Густина розчину – 1 г/см³, дисоціація – повна.

№	А	s , г/100 г	t , °С	№	А	s , г/100 г	t , °С
1	Ca(OH) ₂	0,18	10	9	Ba(OH) ₂	2,40	10
2	Ca(OH) ₂	0,16	30	10	C ₆ H ₅ COOH	0,21	10
3	Ca(OH) ₂	0,13	50	11	C ₆ H ₂ OH(NO ₂) ₃	1,09	10
4	Ca(OH) ₂	0,08	80	12	H ₃ BO ₃	2,50	0
5	Sr(OH) ₂	1,20	10	13	H ₃ BO ₃	3,50	10
6	Sr(OH) ₂	1,70	20	14	НОС ₆ H ₄ COOH	0,14	10
7	НОС ₆ H ₄ COOH	0,30	30	15	НОС ₆ H ₄ COOH	0,20	20
8	Ba(OH) ₂	1,65	0	16	НОС ₆ H ₄ COOH	0,25	25

8(В). Як зміниться ступінь дисоціації речовини А у водному розчині з концентрацією C_1 моль/л, якщо до нього додати суху речовину В, щоб її концентрація була C_2 моль/л. $K_{\text{дис}}$ речовини А див. 6(А) стр. 72. Дисоціацію В вважати повною.

№	А	C_1 , моль/л	В	C_2 , моль/л
1	NH ₄ OH	0,10	NH ₄ Cl	0,10
2	NH ₄ OH	0,05	NH ₄ Cl	0,02
3	NH ₄ OH	0,03	NH ₄ Cl	0,02
4	HCN	0,05	KCN	0,05
5	HCN	0,04	KCN	0,03
6	HCN	0,08	KCN	0,05
7	CH ₃ COOH	0,08	CH ₃ COONa	0,08
8	CH ₃ COOH	0,06	CH ₃ COONa	0,05
9	НСООН	0,12	НСООН	0,10
10	НСООН	0,16	НСООН	0,08
11	НСООН	0,15	НСООН	0,06
12	C ₆ H ₅ COOH	0,05	C ₆ H ₅ COONa	0,05
13	C ₆ H ₅ COOH	0,03	C ₆ H ₅ COONa	0,03
14	C ₂ H ₅ COOH	0,04	C ₂ H ₅ COOK	0,06
15	C ₂ H ₅ COOH	0,08	C ₂ H ₅ COOK	0,10

9(В). До розчину речовини А об'ємом V_1 мл і концентрації C_1 моль/л додали V_2 мл розчину речовини В з концентрацією C_2 моль/л. Визначте рН одержаного розчину. Константа дисоціації речовини А при 25°C дорівнює $K_{\text{дис}}$.

№	А	V_1 , мл	C_1 , моль/л	$K_{\text{дис}} (25^\circ\text{C})$	В	V_2 , мл	C_2 , моль/л
1	NH_4OH	25	0,5	$1,80 \cdot 10^{-5}$	HCl	25	0,1
2	NH_4OH	35	0,4	$1,80 \cdot 10^{-5}$	HCl	15	0,1
3	CH_3COOH	10	0,3	$1,80 \cdot 10^{-5}$	NaOH	5	0,1
4	CH_3COOH	40	0,2	$1,80 \cdot 10^{-5}$	NaOH	10	0,3
5	NaH_2PO_4	50	0,2	$6,20 \cdot 10^{-8}$	NaOH	10	0,5
6	HCN	70	0,1	$6,02 \cdot 10^{-10}$	KCN	20	0,2
7	H_2S	90	0,6	$1,00 \cdot 10^{-7}$	KOH	30	0,4
8	H_2S	50	0,2	$1,00 \cdot 10^{-7}$	KOH	10	0,1
9	HCOOH	60	0,3	$1,77 \cdot 10^{-4}$	NaOH	20	0,4
10	NH_4OH	20	0,4	$1,80 \cdot 10^{-5}$	HCl	15	0,1
11	CH_3COOH	20	0,3	$1,80 \cdot 10^{-5}$	NaOH	10	0,2
12	NaH_2PO_4	30	0,3	$6,20 \cdot 10^{-8}$	NaOH	10	0,4
13	HCN	80	0,3	$6,02 \cdot 10^{-10}$	KCN	40	0,4
14	H_2S	70	0,1	$1,00 \cdot 10^{-7}$	KOH	10	0,6
15	HCOOH	30	0,2	$1,77 \cdot 10^{-4}$	NaOH	10	0,2

10(С). Визначте підвищення температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}}$, зниження температури замерзання $\Delta T_{\text{зам}}$ та осмотичний тиск $P_{\text{осм}}$ для водного розчину речовини А з концентрацією C моль/л. Константа дисоціації при 298 K дорівнює $K_{\text{дис}}$.

№	А	C , моль/л	$K_{\text{дис}}$
1	Міндальна кислота $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	0,02	$3,88 \cdot 10^{-4}$
2	Молочна кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	0,05	$1,38 \cdot 10^{-4}$
3	<i>p</i> -Оксибензойна кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	0,04	$2,95 \cdot 10^{-5}$
4	Феніл оцтова кислота $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	0,06	$4,87 \cdot 10^{-5}$
5	Триметиламін $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	0,08	$6,34 \cdot 10^{-5}$
6	Гідразин $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	0,04	$1,70 \cdot 10^{-6}$
7	Акрилова кислота $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	0,02	$5,52 \cdot 10^{-5}$
8	Етаноламін $\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}$	0,04	$3,17 \cdot 10^{-5}$
9	<i>m</i> -Бром бензойна кислота $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$	0,02	$1,54 \cdot 10^{-4}$
10	<i>n</i> -Бром бензойна кислота $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$	0,01	$1,07 \cdot 10^{-4}$
11	Валеріанова кислота $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,03	$1,44 \cdot 10^{-5}$
12	Гліколева кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	0,04	$1,48 \cdot 10^{-4}$
13	Ізомасляна кислота $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,06	$1,42 \cdot 10^{-5}$
14	Диметиламін $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	0,02	$6,00 \cdot 10^{-4}$
15	транс-Корична кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	0,01	$3,65 \cdot 10^{-5}$

3.2. Активність електролітів

Електроліти, ступінь дисоціації яких перевищує 30 %, відносять до сильних електролітів. Для кількісного описання властивостей розчинів таких електролітів застосовувати рівняння класичної теорії електролітичної дисоціації, не припустивши великих похибок, неможливо. Тому для розчинів сильних електролітів загальну концентрацію замінюють ефективною, яка називається **активністю електроліту** і позначається a .

Активність бінарного електроліту (1 : 1) виражають рівнянням:

$$a = a_+ \cdot a_-, \quad \text{де}$$

a_+ – активність катіону;

a_- – активність аніону.

Ефективна концентрація в γ разів менша від загальної концентрації, тобто

$$a = \gamma C_m, \quad \text{де}$$

C_m – молярна концентрація електроліту, моль/кг;

γ – коефіцієнт активності.

Активності катіону і аніону та середня активність їх описуються рівняннями:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot C_m$$

$$a_- = \gamma_- \cdot C_m$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot C_m$$

Практично можна визначити лише середній коефіцієнт активності електроліту. Активності катіонів і аніонів електроліту можна обчислювати:

$$a_+ = \gamma_{\pm} \cdot C_m$$

$$a_- = \gamma_{\pm} \cdot C_m$$

Для нескінченно розбавлених розчинів всі коефіцієнти активності дорівнюють одиниці.

Середній коефіцієнт активності для сильно розбавлених розчинів залежить від загальної концентрації іонів усіх розчинених електролітів і від їхніх валентностей. Тому для характеристики залежності активності електроліту від концентрації всіх іонів, що знаходяться в розчині, ввели поняття про іонну силу розчину J .

$$J = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \dots + C_i z_i^2), \quad \text{де}$$

C_i – концентрація відповідних іонів, моль/л;

z_i – валентність йонів.

Згідно з теорією сильних електролітів, залежність між середнім коефіцієнтом активності електроліту й іонною силою для розбавлених водних розчинів, іонна сила яких не перевищує 0,01 (при 298 К), виражається **рівнянням Дебая – Гюккеля**:

$$\lg \gamma_{\pm} = - 0,51 z_+ z_- \sqrt{J}, \quad \text{де}$$

z_+, z_- – заряди іонів;

J – іонна сила розчину.

Задачі для самостійного розв'язання

1(A). Визначте іонну силу розчину, який містить на 1000 г води ν_1 моль речовини А, ν_2 моль речовини В, ν_3 моль речовини D.

№	A	ν_1 , моль	B	ν_2 , моль	D	ν_3 , моль
1	NaCl	0,01	CuSO ₄	0,03	K ₂ SO ₄	0,05
2	KCl	0,05	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,01	MgCl ₂	0,02
3	Na ₂ SO ₄	0,02	NaNO ₃	0,02	NaCl	0,01
4	CuCl ₂	0,04	FeCl ₃	0,04	NaCl	0,03
5	BaCl ₂	0,01	CrCl ₂	0,05	KCl	0,02
6	AlCl ₃	0,02	NaNO ₃	0,01	KNO ₃	0,04
7	NaCl	0,03	CuSO ₄	0,03	K ₂ SO ₄	0,07
8	KCl	0,02	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,01	MgCl ₂	0,01
9	Na ₂ SO ₄	0,03	NaNO ₃	0,02	NaCl	0,03
10	CuCl ₂	0,01	FeCl ₃	0,04	NaCl	0,01
11	BaCl ₂	0,04	CrCl ₂	0,05	KCl	0,04
12	AlCl ₃	0,06	NaNO ₃	0,01	KNO ₃	0,02
13	AlCl ₃	0,03	NaNO ₃	0,03	KNO ₃	0,02
14	NaCl	0,02	FeCl ₃	0,04	K ₂ SO ₄	0,01
15	Na ₂ SO ₄	0,05	NaNO ₃	0,06	MgCl ₂	0,02

2(B). За значенням добутку розчинності (ДР) речовини А визначте її розчинність при 25 °С у розчині речовини В з концентрацією C_1 моль/кг H₂O та у розчині речовини D з концентрацією C_2 моль/кг H₂O.

№	A	ДР (25 °С)	B	C_1 , моль/кг H ₂ O	D	C_2 , моль/кг H ₂ O
1	BaSO ₄	$1,50 \cdot 10^{-9}$	KCl	0,01	BaCl ₂	0,01
2	AgBr	$5,00 \cdot 10^{-13}$	NaCl	0,02	KBr	0,03
3	AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	KBr	0,03	NaCl	0,02
4	AgI	$8,10 \cdot 10^{-17}$	Na ₂ SO ₄	0,01	KI	0,02
5	Ag ₂ CrO ₄	$4,40 \cdot 10^{-12}$	K ₂ SO ₄	0,04	K ₂ CrO ₄	0,01
6	Al(OH) ₃	$4,40 \cdot 10^{-33}$	NaCl	0,01	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,02
7	Ca(OH) ₂	$6,00 \cdot 10^{-6}$	NaCl	0,02	NaOH	0,02
8	CaSO ₄	$2,40 \cdot 10^{-5}$	NaNO ₃	0,04	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,03
9	CuCl	$3,20 \cdot 10^{-7}$	K ₂ SO ₄	0,02	NaCl	0,02
10	Fe(OH) ₃	$1,40 \cdot 10^{-15}$	KBr	0,01	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,01
11	Ni(OH) ₂	$1,30 \cdot 10^{-16}$	K ₂ SO ₄	0,02	NiCl ₂	0,02
12	PbSO ₄	$1,50 \cdot 10^{-9}$	KI	0,01	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,01
13	ZnS	$1,30 \cdot 10^{-23}$	Na ₂ SO ₄	0,01	ZnCl ₂	0,02
14	Pb(OH) ₂	$5,00 \cdot 10^{-16}$	KI	0,03	KOH	0,01
15	ZnS	$1,30 \cdot 10^{-23}$	Na ₂ SO ₄	0,02	ZnCl ₂	0,02

3(В). Визначте середній коефіцієнт активності водного розчину з масовою часткою речовини w %.

№	Речовина	w , %	№	Речовина	w , %
1	BaCl ₂	0,5	8	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,6
2	KBr	1,0	9	Na ₂ SO ₄	0,8
3	NaCl	0,3	10	Fe ₂ (SO ₄) ₃	4,0
4	KI	2,0	11	NiCl ₂	1,0
5	K ₂ CrO ₄	1,5	12	NaNO ₃	2,0
6	AlCl ₃	1,2	13	ZnCl ₂	5,0
7	NaOH	0,4	14	KOH	2,0

Розділ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

4.1. Питома та еквівалентна електропровідність розчинів

Теоретичні відомості

Електричний опір провідника (R) залежить від його природи, довжини (l) і площі перерізу (S):

$$R = \rho \frac{l}{S}, \text{ де}$$

ρ – питомий опір, тобто опір провідника довжиною (l) 1 см та площею перерізу (S) 1 см².

Електричні властивості розчинів характеризують не опором, а зворотною йому величиною L – **електричною провідністю**, яка характеризує здатність розчину проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \sigma \cdot \frac{S}{l}, \text{ де}$$

σ – питома електрична провідність розчину, Ом⁻¹·см⁻¹ або См/см (См – Сіменс; См = Ом⁻¹).

За фізичним змістом **питома електрична провідність розчину** – це електропровідність шару розчину завдовжки 1 см, що міститься між електродами площею 1 см².

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

На практиці для визначення електричної провідності розчин електроліту вміщують у кондуктометричну комірку та вимірюють опір. Для розрахунку σ необхідно знати відстань між електродами l та площу електродів S . Відношення l/S називають постійною кондуктометричної комірки.

Еквівалентна електрична провідність (λ) – це електрична провідність шару розчину довжиною 1 см, що знаходиться між двома електродами і містить 1 моль-еквівалент розчиненого електроліту.

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \sigma}{C_n}, \quad [\lambda] \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{мольекв}}$$

C_n – нормальна концентрація електроліту, мольекв/л;

σ – питома електрична провідність, См·см⁻¹.

Молярна електрична провідність (λ_m) – це електрична провідність шару розчину довжиною 1 см, що знаходиться між двома електродами і містить 1 моль розчиненого електроліту.

$$\lambda_m = \frac{1000 \cdot \sigma}{C_m}, \quad [\lambda_m] \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$$

C_m – молярна концентрація електроліту, моль/л;

σ – питома електрична провідність, См·см⁻¹.

Величину обернену концентрації позначають – V (л/мольекв або л/моль).

$$V = \frac{1}{C_n},$$

тоді: $\lambda = 1000 \cdot \sigma \cdot V$

Питому і еквівалентну електричну провідності можна обчислити за рівняннями

$$\sigma = (u_+ + u_-) \cdot F \cdot C_n \cdot \alpha \qquad \lambda = (u_+ + u_-) \cdot F \cdot \alpha, \text{ де}$$

u_+ та u_- – абсолютна швидкість руху катіона і аніона відповідно, ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$);

C_n – нормальна концентрація, мольекв/л;

α – ступінь дисоціації;

F – число Фарадея ($F = 96500 \text{ А/с}$).

Із збільшенням розведення розчину еквівалентна (молярна) електропровідність збільшується та прагне до граничного значення λ_{∞} яке називають **гранична еквівалентна (молярна) електрична провідність або еквівалентна (молярна) електрична провідність при нескінченному розбавленні**.

Для нескінченного розбавлення, коли $\alpha = 1$

$$\lambda_{\infty} = (u_{+\infty} + u_{-\infty}) \cdot F = u_{+\infty} \cdot F + u_{-\infty} \cdot F = \lambda_+ + \lambda_-, \text{ де}$$

λ_+ та λ_- – електрична провідність катіона та аніона відповідно.

Вираз $\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-$ називають **законом незалежного руху йонів (закон Кольрауша)**.

Відношення кількості електрики, перенесеної іонами даного виду (Q_i) до загальної кількості електрики, що пройшла через електроліт (Q), називають **числом переносу іона**:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}$$

Числа переносу іонів можна виразити через їх абсолютні швидкості руху:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad t_+ + t_- = 1$$

За експериментальними значеннями чисел переносу іонів і граничних еквівалентних (молярних) провідностей електролітів можна розрахувати іонні електричні провідності при нескінченному розведенні:

$$\lambda_{+\infty} = \lambda_{\infty} \cdot t_+ \qquad \text{та} \qquad \lambda_{-\infty} = \lambda_{\infty} \cdot t_-$$

Вимірювання еквівалентної (молярної) електричної провідності може бути використане для визначення ступеня електричної дисоціації:

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

Підставивши значення α в закон розведення Оствальда, одержуємо рівняння для розрахунку константи дисоціації:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C_M}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

Питання для обговорення

1. Чи буде сума електропровідностей йонів, що утворюють сильний електроліт, відрізнятися від його електропровідності при безмірному розбавленні? Чому?
2. Чому числа переносу різних йонів приблизно однакові, а йону гідроксонію та гідроксид йону суттєво більші?
3. Як співвідносяться значення питомої електричної провідності та молярної електричної провідності для електроліту з молярною концентрацією 0,1 моль/л?

Розрахункові задачі

- 1(В). Питомий опір 10 %-ного розчину кальцій хлориду при 18 °С дорівнює 8,764 См/см, густина розчину 1,0852 г/см³. Розрахуйте уявний ступінь дисоціації CaCl₂ у цьому розчині, а також концентрації іонів кальцію та хлорид іонів. Еквівалентна електрична провідність при безмірному розбавленні дорівнює 116,5 См·см²·моль⁻¹.
- 2(В). Питома електропровідність 0,05 М розчину оцтової кислоти дорівнює 3,24·10⁻⁴ См/см, електропровідність натрій ацетату при безмірному розбавленні 77,50 См·см²·моль⁻¹, іонів натрію та гідроксонію – 43,50 та 315,00 См·см²·моль⁻¹ відповідно. Розрахуйте константу дисоціації оцтової кислоти та ступінь її дисоціації у 0,05 М розчині.
- 3(В). Опір розчину аргентум нітрату молярної концентрації 0,307 моль/л при 18 °С дорівнює 404,3 Ом. Опір розчину калій хлориду молярної концентрації 0,02 моль/л у тій же комірці за тих же умов дорівнює 4318,0 Ом, а питома електропровідність 0,2397 См/м. Розрахуйте питому та еквівалентну електропровідності розчину аргентум нітрату.
- 4(В). Питомий опір розчину нітратної кислоти з концентрацією 1,017 моль/л при 18 °С дорівнює 3,2 Ом·см. Еквівалентна електропровідність розчину нітратної кислоти при безмірному розбавленні 376,7 См·см²·моль⁻¹. Визначте рН розчину.
- 5(В). Питома електрична провідність розчину бензойної кислоти молярної концентрації 5,157 моль/м³ при 25 °С дорівнює 2,113·10⁻² См/м. Еквівалентна електропровідність розчину при безмірному розбавленні 379,7 См·см²·моль⁻¹. Визначте ступінь дисоціації, константу дисоціації та рН розчину. Чому дорівнює ступінь дисоціації кислоти при концентрації 0,1 моль/л?
- 6(В). При 25 °С питома електрична провідність розчину етиламіну при розведенні 64 л дорівнює 6,125·10⁻⁴ См/см. Еквівалентна електропровідність розчину при безмірному розведенні 247,2 См·см²·моль⁻¹. Визначте ступінь дисоціації, константу дисоціації та рН розчину. Чому дорівнює молярна концентрація розчину, якщо ступінь дисоціації 2 %?

- 7(С). Питома електропровідність насиченого розчину аргентум броміду при 20°C дорівнює $1,307 \cdot 10^{-6}$ См/см, а води $1,250 \cdot 10^{-6}$ См/см. Абсолютна швидкість руху іонів аргентуму та бромід-іонів дорівнюють $5,890 \cdot 10^{-4}$ та $7,300 \cdot 10^{-4}$ В·см·с⁻¹. Визначте розчинність аргентум броміду та добуток розчинності вважаючи, що сіль у насиченому розчині повністю дисоціює.
- 8(С). При 25°C опір насиченого розчину аргентум хлориду 63100 Ом, а води 134500 Ом. Вимірювання опору проводили у комірці, стала якої дорівнює $0,2152$ см⁻¹. Абсолютна швидкість руху іонів аргентуму та хлорид іонів дорівнює $6,4 \cdot 10^{-4}$ та $7,9 \cdot 10^{-4}$ В·см·с⁻¹. Визначте розчинність аргентум хлориду та добуток розчинності (ДР), вважаючи, що сіль у насиченому розчині повністю дисоціює.
- 9(В). До електродів, які знаходяться на відстані 8 см, підведена різниця потенціалів 4,5 В. Яку відстань може пройти іон натрію за 45 хвилин в дуже розведеному розчині калій хлориду при 25°C ? Електропровідність іону калію при безмірному розбавленні розчину за цієї температури дорівнює $73,52$ См·см²·моль⁻¹.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). Обчисліть еквівалентну електропровідність в См·см²·моль⁻¹ водного розчину речовини А, якщо відома його питома електропровідність См/м. Масова частка розчиненої речовини в розчині становить w, його густина ρ кг/м³.

№	А	w	σ , См/м	ρ , кг/м ³
1	AlCl ₃	0,12	10,41	1109,0
2	BaCl ₂	0,10	7,30	1092,0
3	CaCl ₂	0,10	11,41	1083,5
4	CuSO ₄	0,10	3,20	1107,0
5	KCl	0,05	6,90	1029,5
6	KCl	0,10	13,60	1063,0
7	KCl	0,15	20,20	1097,5
8	KCl	0,20	26,80	1132,0
9	NaCl	0,05	6,70	1033,5
10	NaCl	0,10	12,10	1070,0
11	NaCl	0,20	19,60	1147,0
12	NaOH	0,10	31,20	1109,0
13	CaCl ₂	0,20	17,30	1177,0
14	NH ₄ Cl	0,20	33,70	1056,0
15	NH ₄ Cl	0,05	9,20	1013,0

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$w(\text{AlCl}_3) = 0,12$$

$$\sigma = 10,41 \text{ См/м}$$

$$\rho = 1109 \text{ кг/м}^3$$

Знайти:
 λ —?

Розв'язання:

$$\lambda = \frac{\sigma \cdot 10^3}{C_{\text{н}}}$$

Для $V_{\text{р-ну}} = 1 \text{ л}; \quad m_{\text{р-ну}} = 1109 \text{ г};$

$$m(\text{AlCl}_3) = 1109 \cdot 0,12 = 133,08 \text{ г}$$

$$v_{\text{екв}} = \frac{133,08}{44,5} = 2,99 \text{ (моль екв);}$$

$$C_{\text{н}} = 2,99 \text{ (моль екв/л);}$$

$$\lambda = \frac{10,41 \cdot 10^{-2} \frac{\text{См}}{\text{см}} \cdot 10^3}{2,99 \frac{\text{МОЛЬЕКВ}}{\text{л}}} = 34,8 \left(\frac{\text{См}}{\text{см}^2 \cdot \text{МОЛЬЕКВ}} \right).$$

Відповідь: 34,8 См/(см²·мольекв)

2(В). Еквівалентна електропровідність розчину речовини А з розведенням V дорівнює λ См·см²·моль⁻¹ при 18 °С. Визначте константу дисоціації речовини А та рН розчину. Електропровідність іонів CH₃COO⁻, OH⁻, NH₄⁺, H⁺ при безмірному розбавленні розчину дорівнює 34, 174, 64 і 315 См·см²·моль⁻¹ відповідно.

№	А	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	V, л/мольекв
1	CH ₃ COOH	1,32	1
2	CH ₃ COOH	2,01	2
3	CH ₃ COOH	4,60	10
4	CH ₃ COOH	6,50	20
5	CH ₃ COOH	14,30	100
6	CH ₃ COOH	20,00	200
7	CH ₃ COOH	41,00	1000
8	NH ₄ OH	0,89	1
9	NH ₄ OH	1,35	2
10	NH ₄ OH	3,30	10
11	NH ₄ OH	4,60	20
12	NH ₄ OH	9,60	100
13	NH ₄ OH	13,20	200
14	NH ₄ OH	28,00	1000

4.2. Комбіновані задачі

1(С). рН 0,01 М розчину слабкої одноосновної кислоти дорівнює 4. Обчисліть:

- константу дисоціації цієї кислоти;
- скільки мл води необхідно додати до 250 мл розчину кислоти, щоб ступінь дисоціації збільшилась у три рази;
- при якій температурі замерзає цей розчин;
- чому дорівнює питома електропровідність цього розчину, якщо молярна електропровідність при нескінченному розбавленні дорівнює $268 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

2(С). Питома електропровідність 0,05 М розчину оцтової кислоти дорівнює $3,24\cdot 10^{-4} \text{ См/см}$, електропровідність натрій ацетату при безкінченному розбавленні $77,5 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, іонів натрію та гідроксонію відповідно – 43,5 та $315,0 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Обчисліть:

- еквівалентну електропровідність розчину оцтової кислоти;
- ступінь дисоціації оцтової кислоти у розчині;
- константу дисоціації оцтової кислоти;
- рН розчину, який утворився при додаванні до 300 мл даного розчину 50 мл розчину натрій гідроксиду з концентрацією 0,15 М.

3(С). При якій температурі замерзне розчин, який одержаний при розчиненні 0,7 л амоніаку (н.у.) у 300 мл води, якщо його питома електропровідність дорівнює $0,0122 \text{ См/м}$. Електропровідність амоній хлориду, натрій гідроксиду та натрій хлориду при безкінченному розбавленні 129,5, 123,8 та $110,3 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ відповідно. Кріоскопічна стала води дорівнює $1,85 \text{ град}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

4(С). Константа дисоціації слабкої одноосновної основи змінюється з температурою згідно рівнянню

$$\lg K_a = 3,270 - \frac{1342,850}{T} - 0,045T.$$

Обчисліть:

- ΔG , ΔH , ΔS процесу дисоціації при 350 К, вважаючи, що ΔH та ΔS не залежать від температури;
- температуру замерзання 0,045 М розчину цієї основи.

5(С). Константа дисоціації слабкої одноосновної кислоти змінюється з температурою згідно рівнянню

$$\lg K_a = 0,6750 - \frac{776,4500}{T} - 0,0152 T.$$

Обчисліть:

- ΔG , ΔH , ΔS процесу дисоціації при 420 К, вважаючи, що ΔH та ΔS не залежать від температури;
- температуру замерзання 0,025 М розчину цієї кислоти;
- осмотичний тиск 0,035 М розчину цієї кислоти за температури 298 К.

6(С). Константа дисоціації мурашиної кислоти змінюється з температурою згідно рівнянню

$$\lg K_a = 5,2743 - \frac{1342,8500}{T} - 0,0152 T.$$

Обчисліть:

- ентальпію дисоціації мурашиної кислоти при 298 К, вважаючи, що $\Delta H_{\text{дис}}$ не залежать від температури;
- ентальпію нейтралізації мурашиної кислоти $\Delta H_{\text{нейтр}}$ у розбавленому розчині, якщо відомо тепловий ефект реакції нейтралізації

$$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 57,90 \text{ кДж};$$
- ΔG , ΔS дисоціації при 298 К, вважаючи, що ΔS не залежать від температури;
- температуру, при якій дисоціація мурашиної кислоти максимальна.

7(С). Обчисліть концентрацію іонів водню та рН 0,05 М водного розчину хромової кислоти, якщо $K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 0,18$. Чому дорівнює осмотичний тиск цього розчину при 298 К?

4.3. Електрорушійні сили, рівноважні електродні потенціали

Теоретичні відомості

Електрод – це токопровідна фаза, яка контактує з йонним провідником.

Електроди першого роду - це метал – іонні (зворотні відносно катіону) та неметал – іонні (зворотні відносно аніону) електроди.

Електрод першого роду, зворотній відносно катіону можна представити у вигляді схеми $\text{Me}^{n+} | \text{Me}$. Рівняння електродної реакції: $\text{Me}^{n+} + ne \leftrightarrow \text{Me}$.

Потенціал електрода першого роду розраховують за **рівнянням Нернста**:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \text{ де}$$

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – потенціал електрода, В,

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартний потенціал електрода, В,

n – кількість електронів, які приймають участь в елементарній реакції;

F – стала Фарадея (96500 Кл);

R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$);

T – температура, К;

a – активність іонів (катіонів чи аніонів у розчині).

$$a = \gamma_{\pm} \cdot C, \text{ де}$$

γ_{\pm} – середній коефіцієнт активності електроліту;

C – концентрація електроліту, мольекв/л.

За стандартних умов рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

До електродів першого роду, зворотних відносно катіону відносять:

1. Срібний електрод $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$; $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}^0$, $n = 1$,

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+}$$

2. Газовий електрод, найбільш важливим представником є водневий електрод.

$\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$; $\text{H}^+ + e \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$; $n=1$;

$$\varphi_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Водневий електрод, який працює за умов: $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л; $P = 101,3$ кПа (1 атм), називають **стандартним водневим електродом**. Потенціал стандартного водневого електрода прийнятий рівним нулю при всіх температурах ($\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$).

Рівняння для обчислення потенціалу водневого електрода, який працює за стандартних умов:

$$\varphi_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0,059(\lg a_{\text{H}^+} - 1/2 \lg P_{\text{H}_2}) = -0,059\text{pH}$$

Електрод першого роду, зворотній відносно аніону можна записати у вигляді схеми $\text{An}^{n-} / \text{An}$. Рівняння електродної реакції: $\text{An} + ne \leftrightarrow \text{An}^{n-}$

Рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{An}^{n-}}$$

До електродів першого роду, зворотних відносно аніону відносять:

1. Бромний електрод $\text{Pt} | \text{Br}_{2(\text{p})}, \text{Br}^-$.

2. Йодний електрод $\text{Pt} | \text{I}_{2(\text{r})}, \text{I}^-$.

3. Газовий електрод – хлорний $\text{Pt} | \text{Cl}_{2(\text{r})}, \text{Cl}^-$.

$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

Електроди другого роду являють собою метал, який вкритий важкорозчинною сіллю цього металу, зануреного в розчин солі, який містить аніон однойменний з аніоном важкорозчинної солі.

Їх записують у вигляді схеми $\text{An}^{n-} | \text{MeAn} | \text{Me}$. Рівняння електродної реакції: $\text{MeAn} + ne \leftrightarrow \text{Me} + \text{An}^{n-}$.

Потенціал електрода другого роду виражають рівнянням:

$$\varphi_{\text{Me,MeAn}/\text{An}^{n-}} = \varphi_{\text{Me,MeAn}/\text{An}^{n-}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{An}^{n-}}$$

До електродів другого роду належать:

1. Хлорсрібний електрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$, на якому проходить реакція $\text{AgCl} + e \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

$$\varphi_{\text{Ag,AgCl}/\text{Cl}^-} = 0,222 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ при } 298 \text{ K}$$

2. Каломельний електрод $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$, якому відповідає реакція $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$.

$$\varphi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} = 0,241 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad \text{при } 298 \text{ K}$$

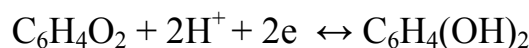
Окисно-відновний електрод являє собою інертний метал, який занурено в розчин, де одночасно знаходяться окислена (Ox) і відновлена (Red) форми речовини. Записують його у вигляді схеми $\text{Ox}, \text{Red} | \text{Pt}$, а електродну реакцію можна виразити загальним рівнянням: $\text{Ox} + ne \leftrightarrow \text{Red}$

$$\varphi_{\text{Red/Ox}} = \varphi^0_{\text{Red/Ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Наприклад, при роботі електрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ відбувається реакція $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, його потенціал при 298K розраховують за формулою:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = \varphi^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad \text{при } 298 \text{ K} \quad \varphi^0_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = +0,771 \text{ В}$$

До окисно-відновних електродів належить **хінгідронний електрод**: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+ | \text{Pt}$. На електроді відбувається реакція відновлення хінону до гідрохінону:



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} 2 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi^0 - 0,059 \text{pH}$$

Стандартний потенціал хінгідронного електрода дорівнює 0,699 В при 298 К.

Комбінуючи різні за природою електроди (напівелементи), одержують **гальванічні елементи**, які забезпечують **електрорушійну силу (E)**.

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

Гальванічний елемент, обидва електроди якого однакові і занурені в розчин однакового електроліту з різною активністю іонів (a_1 і a_2), називається **концентраційним елементом**.

Наприклад, елемент складається з двох електродів першого роду – срібної пластинки, що занурена в розчин аргентум нітрату.

$$\text{Ag} | \text{AgNO}_3 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag} \quad E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad \text{де } a_2 > a_1.$$

Якщо необхідно врахувати дифузійний потенціал, то для зазначеного ланцюга

$$E = \frac{2\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \cdot 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1}, \quad \text{де } a_2 > a_1.$$

Для газового елемента типу $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{H}_2 | \text{Pt}$

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_1}{P_2}, \quad \text{де } P_1 > P_2$$

Термодинамічні функції для електрохімічних реакцій розраховують за формулами:

$$\Delta G = -nFE \qquad \Delta S = nF(dE/dT)_p$$

$$\Delta H = -nFE + nTF(dE/dT)_p \qquad \ln K_a = \frac{nFE_0}{RT}, \text{ де}$$

dE/dT – градієнт електрорушійної сили.

Питання для обговорення

1. Запишіть рівняння електродної реакції для електроду представленому схемою: а) Pt | Br_{2(p)}, Br⁻; б) Pt | I_{2(т)}, I⁻; в) Pt | Cl_{2(г)}, Cl⁻ г) Cu | Cu²⁺ д) Pt | Sn²⁺, Sn⁴⁺.
2. Поясніть в якому середовищі можна використовувати хінгідронний електрод.
3. Чому дорівнює електродний потенціал водневого електроду, зануреного в 0,1 М розчин натрій гідроксиду?
4. Визначте знак заряду стандартних електродів, з'єднаних у гальванічний ланцюг: а) Fe | Fe²⁺ та Ni | Ni²⁺; б) Fe | Fe²⁺ та Ni | Ni²⁺; б) Pt | MnO₄⁻, MnO₄²⁻ та Pt | Cu²⁺, Cu⁺. Використайте табл. Д.5.

Розрахункові задачі

- 1(А). Обчисліть при 298 К потенціал електроду, який являє собою мідну пластинку занурену в розчин купрум(II) сульфату з концентрацією солі 0,1 мольекв/л. Стандартний електродний потенціал + 0,337 В.
- 2(В). Обчисліть потенціал водневого електроду, якщо температура 291К, тиск водню 2 атм, активність йонів гідрогену 0,5 мольекв/л.

Задачі для самостійного розв'язання

- 1(А). Написати рівняння електродних реакцій і обчислити при 298 К потенціали електродів.

№	Електрод	Електроліт	φ^0 , В	C, кмоль/м ³	γ_{\pm}
1	Ag ⁺ Ag	AgNO ₃	+ 0,798	1,00	0,584
2	Ag ⁺ Ag	AgNO ₃	+ 0,798	0,10	0,770
3	Cd ²⁺ Cd	Cd(NO ₃) ₂	- 0,403	0,20	0,467
4	Ag ⁺ Ag	AgNO ₃	+ 0,798	0,20	0,657
5	Zn ²⁺ Zn	ZnSO ₄	- 0,763	0,02	0,440
6	Pt(1/2H ₂) H ⁺	HCl	0,000	1,00	0,809
7	Hg (Hg ₂ Cl ₂)Cl ⁻	KCl	+ 0,268	0,20	0,730
8	Hg (Hg ₂ SO ₄)SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	+ 0,615	0,10	0,265
9	Pt(1/2H ₂) H ⁺	HCl	+ 0,000	0,10	0,796
10	Co ⁺² Co	Co(NO ₃) ₂	- 0,277	0,01	0,460
11	Cd ⁺² Cd	Cd(NO ₃) ₂	- 0,403	0,10	0,516
12	Ni ⁺² Ni	NiCl ₂	- 0,230	0,10	0,460
13	Fe ⁺² Fe	Fe(NO ₃) ₂	- 0,440	0,02	0,438
14	Zn ⁺² Zn	ZnCl ₂	- 0,763	0,01	0,460

Приклад розв'язання

Дано (варіант 1):

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,798 \text{ В}$$

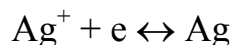
$$C = 1 \text{ кмоль/м}^3$$

$$\gamma_{\pm} = 0,584$$

Знайти:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - ?$$

Розв'язання:



$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg(C \cdot \gamma);$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,798 + 0,059 \cdot \lg(1 \cdot 0,584) = 0,784(\text{В}).$$

Відповідь: 0,784В

2(В). Для електродів А та В обчислити рівноважні електродні потенціали, якщо активність йонів становить a_A і a_B , та електрорушійну силу елемента. Температура 298 К. Записати схему ланцюга, рівняння електродних реакцій, що протікають в елементі.

№	Електрод А	a_A	φ^0 (А), В	Електрод В	a_B	φ^0 (В), В
1	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	0,30	- 0,763	Cu	0,50	+ 0,340
2	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	0,70	+ 0,798	Cd	0,90	- 0,403
3	$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	0,85	- 0,403	Zn	0,42	- 0,763
4	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	0,67	+ 0,340	Ag	0,52	+ 0,798
5	$\text{Pt}(1/2\text{H}_2) \text{H}^+$	1,20	0,000	Zn	0,95	- 0,763
6	$\text{Pt}, \text{H}_2 \text{H}^+$	0,87	0,000	Ag	0,73	+ 0,798
7	$\text{Cu}^{+2} \text{Cu}$	1,32	+ 0,340	$\text{Pt}(1/2\text{H}_2) \text{H}^+$	0,25	0,000
8	$\text{Co}^{+2} \text{Co}$	1,12	- 0,277	Cd	0,52	- 0,403
9	$\text{Ni}^{+2} \text{Ni}$	0,83	- 0,230	Ag	0,67	+ 0,763
10	Fe	1,50	- 0,440	Cu	1,22	+ 0,340
11	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl}$	нас.	+ 0,244	Ag	0,54	+ 0,798
12	$\text{Pt} \text{Br}_{2\text{ж}} 2\text{Br}^-$	0,10	+ 1,065	Fe	0,75	- 0,440
13	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl}$	нас.	+ 0,244	Cu	0,50	+ 0,340
14	Cu	1,05	+ 0,340	Ag	0,35	+ 0,798

3(В). Для концентраційного елемента, що складається з металу А в розчині електроліту В з концентраціями C_1 та C_2 (моль/1000 г), середні коефіцієнти активності відповідних розчинів $\gamma_{\pm 1}$ та $\gamma_{\pm 2}$. Розрахувати ЕРС при температурі Т К: а) дифузійний потенціал не враховувати; б) врахувати дифузійний потенціал.

№	A	B	C ₁ , моль/л	C ₂ , моль/л	γ _{±1}	γ _{±2}	T, К
1	Zn	ZnCl ₂	0,01	0,02	0,460	0,440	298
2	Ag	AgNO ₃	0,10	1,00	0,770	0,584	285
3	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,10	0,20	0,516	0,467	300
4	Ag	AgNO ₃	0,10	0,20	0,770	0,657	313
5	H ₂ (Pt)	HCl	0,10	1,00	0,796	0,809	291
6	Co	Co(NO ₃) ₂	0,01	0,10	0,460	0,518	310
7	Ni	NiCl ₂	0,01	0,10	0,462	0,515	298
8	Fe	Fe(NO ₃) ₂	0,02	0,20	0,438	0,469	303
9	Cu	CuCl ₂	0,01	0,20	0,440	0,402	315
10	Ag	AgNO ₃	0,02	0,10	0,895	0,770	291
11	Ag	HCl	0,02	1,00	0,895	0,584	298
12	H ₂ (Pt)	Pb(NO ₃) ₂	0,02	0,10	0,895	0,796	291
13	Pb	Cu(NO ₃) ₂	0,01	0,20	0,452	0,520	300
14	Cu	Cu(NO ₃) ₂	0,01	0,20	0,440	0,402	298

4(В). Для реакції, яка протікає зворотно у гальванічному елементі, дано рівняння залежності ЕРС від температури. При заданій T К розрахувати ЕРС, ΔG, ΔH, ΔS, ΔF, K_a та теплоту q Дж, що виділяється або поглинається в цьому процесі. Розрахунок вести на 1 моль реагуючої речовини.

№	Реакція	Рівняння E = f(T)	T, К
1	Zn + 2AgCl = ZnCl ₂ + 2Ag	E = 1,125 - 4,02·10 ⁻⁴ T	278
2	Ag + Cl ⁻ = AgCl + e	E = 0,2224 - 6,4·10 ⁻⁴ (T - 298)	273
3	Cd + Hg ₂ SO ₄ = CdSO ₄ + 2Hg	E = 1,0183 - 4,06·10 ⁻⁵ (T - 293)	313
4	Cd + 2AgCl = CdCl ₂ + 2Ag	E = 0,869 - 5,5·10 ⁻⁴ T	293
5	Pb + Hg ₂ Cl ₂ = PbCl ₂ + 2Hg	E = 0,5353 + 1,45·10 ⁻⁴ T	298
6	2Ag + Hg ₂ Cl ₂ = 2AgCl + 2Hg	E = 0,556 + 3,388·10 ⁻⁴ T	300
7	2Hg + 2Cl ⁻ = Hg ₂ Cl ₂ + 2e	E = 0,2438 - 6,5·10 ⁻⁴ (T - 298)	273
8	Pb + 2AgI = PbI ₂ + 2Ag	E = 0,259 - 1,38·10 ⁻⁴ T	323
9	2Hg + ZnCl ₂ = Hg ₂ Cl ₂ + Zn	E = 1,000 + 9,4·10 ⁻⁵ (T - 288)	310
10	Cd + 2PbCl ₂ = CdCl ₂ + Pb	E = 0,331 - 4,8·10 ⁻⁴ T	290
11	Zn + Hg ₂ SO ₄ = ZnSO ₄ + 2Hg	E = 1,4328 - 1,19·10 ⁻³ (T - 228)	278
12	1/2H ₂ (г) + AgCl = Ag + HCl(р-н)	E = 0,2224 - 6,45·10 ⁻⁴ (T - 298)	333
13	Cd + 2AgCl = CdCl ₂ + 2Ag	E = 0,869 - 5,5·10 ⁻⁴ T	310
14	Pb + Hg ₂ Cl ₂ = PbCl ₂ + 2Hg	E = 0,5353 + 1,45·10 ⁻⁴ T	313

4.4. Комбіновані задачі

1(В). Електрорушійна сила елементу

$\text{Ag} | \text{AgCl}_{\text{тв}}, \text{KCl} (a_{\pm}=0,077) || \text{AgNO}_3 (a_{\pm}=0,072) | \text{Ag}$ при 25°C дорівнює $0,04455 \text{ В}$. Визначте добуток розчинності та розчинність AgCl .

2(С). При 25°C електрорушійну силу ланцюга $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$ дорівнює $0,055 \text{ В}$. Обчислити: а) еквівалентну електропровідність $0,1 \text{ М}$ розчину AgNO_3 , якщо для $0,001 \text{ М}$ розчину цієї солі вона дорівнює $125,3 \text{ См}\cdot\text{см}^2$; б) ΔG , ΔH , ΔS процесу, що протікає у гальванічному елементі, якщо $dE/dT = -1,5\cdot 10^{-4}$.

3(С). При 25°C електрорушійна сила ланцюга



дорівнює $0,045 \text{ В}$. Розрахувати: а) константу дисоціації оцтової кислоти, якщо її концентрація дорівнює 1 М , а концентрація мурашиної кислоти $0,5 \text{ М}$; б) ΔG , ΔH , ΔS процесу, що протікає у гальванічному елементі, якщо $dE/dT = 1,5\cdot 10^{-4}$.

4(С). Гальванічний елемент складається з водневого електроду у розчині амоніаку з концентрацією $0,50 \text{ моль}/1000 \text{ г}$ та каломельного напівелементу з концентрацією KCl $0,35 \text{ моль}/1000 \text{ г}$. Розрахувати: а) ЕРС гальванічного елементу при 298 К ; б) рН розчину; в) питому електропровідність розчину амоніаку.

5(С). Для електрода ОН^- , $\text{H}_2\text{O} | \text{H}_2 | \text{Pt}$ при $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ стандартний потенціал $\varphi^0 = -0,828 \text{ В}$. Обчислити іонний добуток води K_{W} при 298 К , якщо рівняння Нернста має вираз $\varphi = \varphi_0 - 0,059 \lg a_{\text{ОН}^-}$.

6(С). Для елемента



ЕРС= $0,2484 \text{ В}$. Стандартний електродний потенціал хінгідронного електроду дорівнює $0,6994 \text{ В}$. Обчислити: а) константу дисоціації оцтової кислоти; б) ступінь її дисоціації; в) питому та еквівалентну електропровідність кислоти, якщо $\lambda_{\infty} = 390,7 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$; г) як зміниться ЕРС елементу, якщо концентрацію кислоти зменшити в 2 рази?

7(С). Обчислити ЕРС ланцюга при 10°C , який складається з мідних електродів, занурених у розчин купрум(II) сульфату, якщо температура замерзання розчину з концентрацією $2,807 \text{ г}/\text{л}$ дорівнює $-0,048^{\circ}\text{C}$, а з концентрацією $1,069 \text{ г}/\text{л}$ дорівнює $-0,020^{\circ}\text{C}$. Теплота топлення льоду $5984 \text{ Дж}/\text{моль}$. Обчислити ΔG , ΔH , ΔS процесу, що протікає у гальванічному елементі, якщо $dE/dT = 2,3\cdot 10^{-4}$.

8(С). Стандартний потенціал хінгідронного електроду залежить від температури $E = 0,6990 - 7,4\cdot 10^{-4} (T - 298)$. Визначте константу рівноваги та тепловий ефект при 12°C реакції гідрування хінону, якщо вона проводиться в $0,1 \text{ М}$ розчині мурашиної кислоти ($K_{\text{дис}} = 4,4\cdot 10^{-3}$).

9(С). Для елемента $Zn | Zn^{2+} (0,050 \text{ мольекв/л}) || Zn^{2+} (0,005 \text{ мольекв/л}) | Zn$ при 298 К ЕРС дорівнює 0,0239 В. Обчисліть еквівалентну електропровідність більш концентрованого розчину, якщо для більш розбавленого вона дорівнює $95,49 \text{ См}/(\text{см}^2 \cdot \text{моль})$.

10(С). Для елемента, який складається з водневого електроду ($P_{H_2} = 0,1 \text{ атм}$), зануреного в розчині оцтової кислоти з концентрацією 0,1 моль/л, та каломельного електроду з концентрацією калій хлориду 4 моль/л, обчисліть ЕРС та рН розчину кислоти. При 298 К стандартний потенціал каломельного електроду дорівнює 0,2818 В, йонний добуток води $1,008 \cdot 10^{-14}$, константа дисоціації оцтової кислоти $1,8 \cdot 10^{-5}$.

4.5. Нерівноважні електродні процеси (електроліз)

Теоретичні відомості

Електроліз – це окисно-відновний процес, який відбувається на електродах при проходженні електричного струму через розчин чи розплав.

На катоді (негативно заряджений електрод) відбувається відновлення, на аноді (позитивно заряджений електрод) – окиснення.

Для того, щоб почався електроліз необхідно забезпечити зовнішню напругу, яка перевищує різницю рівноважних потенціалів анода та катода. При проходженні струму потенціали електродів відхиляються від рівноважних. Тож **напруга розкладу електроліту** дорівнює різниці потенціалів поляризованих електродів.

Кількості речовин, які виділяються на електродах, визначають за **законом Фарадея**.

$$m = k \cdot Q \qquad k = \frac{m_E}{F} \qquad Q = I \cdot \tau \qquad m = \frac{m_E I \tau}{F}$$

m – маса речовини, яка виділяється на електродах, г;

k – електрохімічний еквівалент;

Q – кількість електрики, А·год або А·сек (Кл);

m_E – маса еквівалента речовини гекв;

I – сила струму, А ;

τ – час, (сек або год);

F – стала Фарадея, (96500 Кл·мольекв/г або 26,8 А·год·мольекв/г).

Маса речовини, що виділяється на електродах з урахування виходу за струмом обчислюється:

$$m = \frac{k \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_I}{100\%}, \text{ де}$$

η_I – вихід за струмом, %.

Питання для обговорення

1. Запропонуйте розчини солей, при електролізі яких на катоді та на аноді буде відбуватися реакція за участю води.
2. При якій зовнішній напрузі починається електроліз?
3. Чому при електролізі вихід за струмом менше 100 %?

Розрахункові задачі

- 1(В). При відновленні нітробензолу у слабкокислом середовищі внаслідок реакції з атомарним воднем, який утворюється при електролізі на свинцевому катоді, одержують анілін з виходом за струмом 90 %. Скільки кіловат-годин енергії витрачається на одержання 1 кг аніліну, якщо різниця потенціалів між електродами 1,2 В? Який об'єм водню виділяється у вільному стані при 17 °С та тиску 0,9 атм.?
- 2(В). Струм, який проходив протягом 6 хвилин через 0,5 л 2 н розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,22$ г/мл), виділяє 0,4 л гримучого газу, виміряного при 15 °С та тиску 740 мм.рт.ст. Обчисліть силу струму, якщо вихід за струмом складає 90 %? Обчисліть концентрацію розчинених речовин в розчині (масову частку) після електролізу?
- 3(В). Якої сили струм необхідно пропустити через 40 мл 0,12 н розчину бісмут(III) нітрату, щоб за 30 хвилин виділити з розчину весь метал? Який об'єм газу при цьому виділяється на нерозчинному аноді, якщо $t = 25$ °С, $P = 745$ мм.рт.ст.?
- 4(В). Калій гідроксид містить домішки калій хлориду. Зразок такого гідроксиду масою 10 г розчинили у воді і провели електроліз (з діафрагмою) до повного розкладу калій хлориду. Визначити процентний вміст домішок у калій гідроксиді, якщо на нерозчинному аноді виділилось 224 мл хлору ($t = 25$ °С, $P = 95$ кПа).
- 5(В). При електролітичному осадженні всього заліза з 300 мл розчину ферум(II) сульфату на нерозчинному аноді виділилось 1,344 л (н.у.) кисню. Визначити молярну концентрацію вихідного розчину.
- 6(А). Початкова концентрація кухонної солі 310 г у 1 л розчину. В процесі електролізу з діафрагмою (анод нерозчинний) концентрація зменшилась до 135 г у 1 л. Які речовини і в яких кількостях при цьому утворилися?
- 7(В). Через електролізер з діафрагмою, що містить 2 л 15%-ного розчину натрій хлориду (густина 1166,5 г/дм³) пропустили 5 А струму протягом 5 діб. Визначте масову частку натрій гідроксиду у розчині після електролізу. Який об'єм газу виділяється на нерозчинному аноді ($t = 17$ °С, $P = 9,6 \cdot 10^4$ Па)?
- 8(В). Через 200 мл нітратної кислоти, рН якої дорівнює 5, пропустили струм силою 25 А протягом 4 год. Чому дорівнює рН розчину після електролізу з діафрагмою (анод нерозчинний), вихід за струмом 100%.

- 9(В). При електролізі розчину, який містить 2,895 г суміші ферум(II) та ферум(III) хлоридів виділилось 1,120 г заліза. Розрахувати масову частку кожного з компонентів вихідної суміші, якщо електроліз проводився до повного осадження заліза.
- 10(В). Утворення 1 моля рідкої води з водню та кисню супроводжується виділенням 285,4 кДж/моль теплоти. Яку мінімальну напругу необхідно прикласти до електродів, щоб відбувся електроліз води?
- 11(В). Металічну деталь, поверхня якої 0,2 м покривають шаром 0,2 см електролітичного нікелю. Скільки часу потрібно для виділення нікелю, якщо сила струму 50 А, вихід за струмом 90 %, густина нікелю 9 г/см³?
- 12(С). При проходженні струму 1 А протягом 4 годин через 250 мл розчину, що містить аргентум нітрат та купрум(II) нітрат, виділяється 6,88 г металів. Визначити початкову молярну концентрацію солей у розчині. Який об'єм газу виділяється на нерозчинному аноді ($t = 18^{\circ}\text{C}$, $P = 1,02 \text{ атм.}$)
- 13(С). Через розчин, що містить 29,30 г натрій хлориду та 13,50 г купрум(II) хлориду у 300 мл води, пропустили струм силою 3,6 А протягом 2,68 годин (анод нерозчинний). Який склад (масові частки) розчину після електролізу, якщо його проводили: а) з діафрагмою; б) без діафрагми.
- 14(С). Суміш глауберової солі та натрій хлориду масою 50,0 г розчинили у 450 мл води. При електролізі протягом 1 години одержаного розчину на нерозчинному аноді виділився хлор об'ємом 5,6 л ($t = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1,17 \cdot 10^5 \text{ Па.}$) Визначте масові частки солей у вихідному розчині.
- 15(В). Через розчин, що містить купрум(II) хлориду у 400 мл води, пропустили струм протягом 20 хвилин до повного виділення міді. Маса катоду збільшилась на 0,12 г. Визначте:
- який газ та в якій кількості (об'єм) виділився на аноді;
 - масову частку купрум(II) хлориду у розчині до електролізу;
 - силу струму, якщо вихід за ним складає 85 %?
- 16(В). При електролізі 1000 г 23,0 %-ного (за масою) розчину натрій хлориду струмом силою 96,5 А протягом 1 години (без діафрагми) одержали розчин з концентрацією 3,4 % (за масою) натрій хлориду. Розрахувати об'єми водню та хлору (н.у.), вихід за струмом 100%.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). При пропусканні струму через m кг розчину з масовою часткою натрій гідроксиду w виділилось V л газу при температурі T К та тиску P Па. Запишіть рівняння катодної та анодної реакцій для випадку електролізу з нерозчинним анодом. Визначте масову частку розчину лугу після електролізу, якщо вихід за струмом складає 100 %.

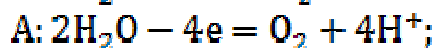
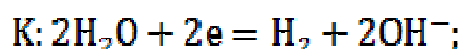
№	m, кг	w	V, л	T, К	P·10 ⁻⁵ , Па
1	0,650	0,15	34,8	282	0,982
2	1,245	0,12	25,2	298	0,995
3	0,722	0,24	22,4	300	1,000
4	1,540	0,18	44,8	302	0,905
5	0,923	0,25	50,0	285	1,065
6	1,230	0,17	35,6	312	1,090
7	0,536	0,13	48,2	295	1,045
8	0,754	0,22	40,4	298	0,970
9	0,890	0,28	28,7	306	1,105
10	1,620	0,23	52,1	290	1,150
11	0,376	0,14	47,3	300	0,920
12	0,427	0,16	58,6	296	0,990
13	0,951	0,20	42,1	304	0,950
14	0,625	0,37	66,9	310	1,200
15	0,247	0,32	71,2	303	1,135

Дано (варіант 1):

$m_{p-ny} = 650 \text{ г}$
 $w_0(\text{NaOH}) = 0,15$
 $V = 34,8 \text{ л}$
 $T = 282 \text{ К}$
 $P = 0,982 \cdot 10^5 \text{ Па}$
 $\eta = 100\%$.

Знайти:
 $w(\text{NaOH})$ —?

Розв'язання:



$$V(\text{H}_2) : V(\text{O}_2) = 2 : 1;$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{2}{3} \cdot 34,8 = 23,2 \text{ (л)};$$

$$PV = \nu RT;$$

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{0,982 \cdot 10^5 \cdot 23,2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 282} = 0,97 \text{ (моль)};$$

$$m(\text{H}_2) = 0,97 \cdot 2 = 1,94 \text{ (г)};$$

$$\nu(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \cdot 0,97 = 0,485 \text{ (моль)};$$

$$m(\text{O}_2) = 0,485 \cdot 32 = 15,52 \text{ (г)};$$

$$m(p-ny) = 650 - 1,94 - 15,52 = 632,54 \text{ (г)};$$

$$m(\text{NaOH}) = 650 \cdot 0,15 = 97,5 \text{ (г)};$$

$$w(\text{NaOH}) = \frac{97,5}{632,54} = 0,154 \text{ або } 15,4\%.$$

Відповідь: 0,154

2(В). Приготували m кг розчину солі, для виділення всього металу з якої пропустили струм силою I А протягом τ годин. Визначити кількість кристалогідрату солі та води, які використали для приготування розчину. Який склад та концентрація розчину після електролізу (w , %)? Який об'єм газу виділяється на нерозчинному аноді, якщо температура газу t °С та тиск P Па?

№	Формула солі	m , кг	I , А	τ , год	t , °С	$P \cdot 10^{-5}$, Па
1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,52	0,402	8,30	18	1,013
2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,20	0,800	4,15	20	0,980
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,75	0,352	9,40	22	1,100
4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,35	1,200	0,28	20	0,985
5	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,82	0,850	3,94	19	0,990
6	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,12	0,275	12,70	25	1,000
7	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,92	0,954	3,52	17	1,200
8	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,50	1,250	2,68	22	1,150
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,88	0,960	3,14	16	0,905
10	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,00	0,752	4,45	18	0,920
11	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,10	0,875	3,82	25	0,970
12	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25	1,430	2,34	18	1,125
13	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,46	1,320	2,54	20	1,065
14	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,35	0,450	7,45	23	1,090
15	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,65	0,870	3,85	17	1,045

3(В). Через розчин, одержаний розчиненням m г солі у V л води, пропустили струм силою I А протягом τ годин. Вихід за струмом становить η %. Визначте склад розчину після електролізу (w %), якщо його проводили: а) з діафрагмою; б) без діафрагми.

№	Формула солі	V , л	m , г	I , А	τ , год	η , %
1	NaCl	0,25	15,0	3,00	2,5	80
2	Na_2SO_4	0,50	13,5	2,50	3,1	75
3	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,30	20,0	1,75	4,3	90
4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,18	12,0	1,22	5,00	85
5	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,22	14,6	2,05	3,50	92
6	FeCl_3	0,27	10,5	3,20	2,20	90
7	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,44	9,8	1,80	4,50	82
8	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,52	6,5	2,00	3,60	90
9	KCl	0,35	8,4	2,54	3,00	84
10	MgCl_2	0,38	11,5	2,75	4,00	80
11	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,32	14,0	2,36	3,20	86
12	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,45	13,2	3,10	1,76	88
13	ZnCl_2	0,15	16,2	1,20	1,52	92
14	CuCl_2	0,28	18,4	2,80	2,56	85
15	Na_2CO_3	0,42	15,2	1,85	3,75	87

4(В). Після електролізу водного розчину натрій хлориду масою m_1 кг протягом τ годин при силі струму I А кожний кг розчину містить m_2 кг натрій гідроксиду. Визначити вихід за струмом (η %), з яким працювала електролізерна ванна. Який об'єм газу виділяється на нерозчинному аноді при T К та P атм?

№	m_1 , кг	m_2 , кг	I , А	τ , год	T , К	P , атм
1	150	0,100	1200	8,82	293	0,95
2	140	0,108	1150	8,95	291	1,02
3	145	0,096	1180	7,86	290	1,12
4	135	0,090	1080	7,93	288	1,14
5	138	0,092	1104	8,10	286	0,98
6	141	0,094	1128	8,29	278	1,05
7	162	0,108	1296	9,52	280	0,93
8	153	0,102	1224	8,98	289	0,97
9	142	0,093	1116	8,20	273	1,15
10	148	0,104	1118	8,75	290	0,98
11	145	0,100	1106	8,82	288	1,13
12	120	0,080	960	7,04	276	1,07
13	132	0,088	1057	7,74	295	0,97
14	147	0,098	1176	8,64	280	1,03

5(В). При електролізі водного розчину солі з використанням ртутного катоду одержали амальгаму металу при силі струму I А протягом τ хв. Обчисліть:
а) вміст металу (мас. %) в амальгамі, якщо маса катоду до електролізу m кг, вихід за струмом η ; б) об'єм газу, що виділяється на нерозчинному аноді при температурі T К та тиску P Па.

№	Формула солі	I , А	τ , хв	m , кг	η	T , К	$P \cdot 10^{-5}$ Па
1	$Zn(NO_3)_2$	1,5	3,0	10	0,90	282	0,985
2	$CdSO_4$	1,2	5,2	12	0,92	300	1,135
3	$ZnSO_4$	1,4	4,5	14	0,94	296	0,990
4	$AgNO_3$	1,0	3,2	10	0,87	304	0,950
5	$Cd(NO_3)_2$	1,3	4,8	15	0,93	298	0,993
6	$Zn(NO_3)_2$	1,6	3,5	10	0,95	300	1,000
7	$CuSO_4$	1,8	5,0	12	0,88	302	0,905
8	$AgNO_3$	1,0	4,6	14	0,91	285	1,065
9	$CdSO_4$	1,2	4,4	10	0,85	312	1,090
10	$ZnSO_4$	1,0	3,7	15	0,96	295	1,045
11	$Cu(NO_3)_2$	1,4	3,8	12	0,86	298	0,970
12	$CuCl_2$	1,5	5,2	14	0,89	306	1,105
13	$ZnCl_2$	1,6	4,8	10	0,84	290	1,150
14	$Zn(NO_3)_2$	1,8	4,0	15	0,97	292	0,960
15	$Cd(NO_3)_2$	1,3	5,6	12	0,99	304	0,957

Розділ 5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Теоретичні відомості

Закон діючих мас: швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступені порядку реакції.

Для реакції $nA + mB = D$

$$v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m, \text{ де}$$

k – константа швидкості реакції;

C_A та C_B – концентрація речовини А та В відповідно, моль/л;

n та m – порядок реакції по речовині А та В відповідно (для простих реакцій співпадає з відповідним коефіцієнтом).

В залежності від порядку реакції її швидкість виражається відповідним кінетичним рівнянням.

Кінетичне рівняння реакції нульового порядку:

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau}, \text{ де}$$

k – константа швидкості, моль·л⁻¹·хв⁻¹ (моль·л⁻¹·с⁻¹);

C_0 – початкова концентрація вихідної речовини, моль/л;

C – концентрація речовини при певному значенні часу τ , моль/л.

Період напіврозпаду ($\tau_{1/2}$) – проміжок часу, протягом якого прореагує (розпадеться) половина взятої кількості речовини.

$$k = \frac{C_0}{2\tau_{1/2}}$$

Кінетичне рівняння реакції першого порядку ($A = D$):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \qquad \ln \frac{C_0}{C} = -k\tau \qquad C = C_0 e^{-k\tau}$$

Розмірність константи швидкості: сек⁻¹ або хв⁻¹ або год⁻¹ або рік⁻¹.

Кінетичне рівняння через період напіврозпаду: $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$.

Кінетичне рівняння реакції другого порядку ($A + B = D$) за умови рівності початкових концентрацій вихідних речовин:

$$k\tau = \frac{C_0 - C}{C_0 C} \qquad k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

Розмірність константи швидкості: л·моль⁻¹·с⁻¹ або л·моль⁻¹·хв⁻¹.

Кінетичне рівняння через період напіврозпаду: $k = \frac{1}{C_0 \tau_{1/2}}$.

Константа швидкості реакції другого порядку, якщо початкові концентрації реагентів різні ($C_A \neq C_B$) обчислюється за формулою:

$$k\tau = \frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}, \text{ де}$$

a, b – початкові концентрації вихідних речовин (реагентів), моль/л;

x – концентрація речовини, що прореагувала за проміжок часу τ , моль/л.

Кінетичне рівняння реакцій третього порядку ($A + B + C = D$ або $3A = D$), якщо початкові концентрації реагентів однакові:

$$k\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \qquad k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$$

Розмірність константи швидкості: $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$.

Залежність швидкості хімічної реакції від температури виражається рівнянням Арреніуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \qquad E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

E – енергія активації хімічної реакції, Дж/моль;

R – універсальна газова стала (8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

T – температура, К;

k_1, k_2 – константи швидкості при температурі T_1 та T_2 відповідно.

Питання для обговорення:

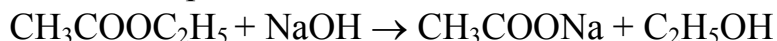
1. Дайте визначення поняттю «порядок реакції». В чому полягає відмінність понять «молекулярність реакції» та «порядок реакції».
2. Які фактори впливають на швидкість хімічних реакцій?
3. Як виражається залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів?
4. Застосування рівняння Арреніуса для оцінки впливу температури на швидкість хімічної реакції.

Розрахункові задачі

а) Формальна кінетика

- 1(А). Період напіврозкладу радіоактивного карбону ¹⁴С дорівнює 5600 років. Карбон, одержаний із живої системи, містить ¹⁴С з активністю 15,3 розкладів за хвилину в розрахунку на 1 г Карбону. Скільки актів розкладу слід чекати від 1 г Карбону, який виділено із зразка дерева, що пролежав у землі 2000 років?
- 2(В). Концентрація атомів тритію в повітрі приблизно $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Період напіврозпаду тритію біля 12 років. Через скільки років розпадається 90 % тритію, який міститься в повітрі? Поповнення вмісту тритію в повітрі за рахунок реакцій синтезу не враховувати.
- 3(В). Бімолекулярна реакція, для якої початкові концентрації вихідних речовин однакові, протікає за 10 хвилин на 25 %. Скільки потрібно часу, щоб реакція пройшла на 50 % при тій же температурі.

4(В). Константа швидкості реакції



дорівнює $5,4 \text{ хвил}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Розрахуйте кількість (%) ефіру, яка прореагує за 10 хвилин якщо: а) вихідні концентрації луку та ефіру $0,02 \text{ моль/л}$; б) концентрація луку $0,02 \text{ моль/л}$, а ефіру $0,01 \text{ моль/л}$.

5(В). При певній температурі $0,010 \text{ н}$ розчин оцтовоетилового ефіру омиляється $0,002 \text{ н}$ розчином NaOH за 23 хвилини на 10% . Через скільки хвилин він буде омилений до такого ж ступеня $0,005 \text{ н}$ розчином NaOH , якщо реакція омилення ефіру – реакція другого порядку, а луки дисоційовані повністю?

6(В). Окиснення FeCl_2 при допомозі KClO_3 в присутності HCl – реакція третього порядку. Якщо час виражати в хвилинах, а концентрації – в моль/л, то константа швидкості цієї реакції дорівнює приблизно одиниці. Обчисліть концентрацію FeCl_2 через 1,5 годин після початку реакції, якщо початкові концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють $0,2 \text{ моль/л}$.

7(В). Розчин (20% -ний) тростинного цукру, який мав праве обертання $+34,50^\circ$, інвертується в $0,5 \text{ н}$ молочній кислоті при 298 К . Обертання розчину через 1435 хвилин досягає $+31,10^\circ$, після 11360 хвилин воно складає $+13,98^\circ$ і, нарешті, після повної інверсії дорівнює $-10,77^\circ$ (ліве обертання). Кут обертання пропорційний концентрації розчинених речовин. Реакція протікає за рівнянням першого порядку. Обчислити: а) константу швидкості реакції інверсії; б) скільки часу потрібно для інверсії 90% цукру; в) через який час кут обертання площини поляризації світла буде дорівнювати $+5^\circ$.

8(С). Піроліз формальдегіду $\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ у газовій фазі є реакцією другого порядку. При 783 К константа швидкості дорівнює $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Початковий тиск $0,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Внаслідок реакції тиск піднявся до $0,75 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Визначити за який час розкладається така ж частка формальдегіду, якщо тиск піднявся до $1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

9(С). Встановіть залежність між початковим тиском та періодом піврозпаду для реакції типу $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C} + \text{D}$, яка протікає у газовій фазі, та залежність загального тиску у системі від часу.

б) Визначення порядку реакції

10(А). В деякій реакції при зміні початкової концентрації з $0,502$ до $1,007 \text{ моль/л}$ період напіврозпаду зменшується від 51 с до 26 с . Визначити порядок цієї реакції. Скільки % речовини прореагує за 30 с , якщо початкова концентрація становить $0,8 \text{ моль/л}$.

11(В). Фенілдіазохлорид розкладається за рівнянням $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$. При 323 К і початковій концентрації 10 г/л були отримані наступні результати:

Час, хв	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
Виділено N_2 , см^3	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Визначте порядок і константу швидкості реакції.

12(С). Визначте порядок реакції $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ при 583,2 К, якщо тиск за 30 хв зменшився з $1,049 \cdot 10^5$ Па до $0,924 \cdot 10^5$ Па, а потім за той же проміжок часу з $0,714 \cdot 10^5$ Па до $0,624 \cdot 10^5$ Па ($V = \text{Const}$).

в) Залежність швидкості реакції від температури

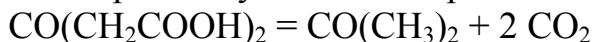
13(В). Розклад деякої речовини являється реакцією першого порядку з енергією активації 231 кДж/моль. При 300 К розклад цієї речовини проходить зі швидкістю 95 % на годину. Обчислити температуру, при якій ця речовини розкладається зі швидкістю 0,1 % за 1 хвилину.

14(В). Сіль diazonium розкладається за рівнянням



Процес розкладу є реакцією першого порядку. Константи швидкості реакції при 297,9 К і 303,2 К відповідно дорівнюють $9 \cdot 10^{-3}$ і $13 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹. Обчислити константу швидкості при 308,2 К і час, протягом якого розпадається 99 % солі diazonium при цій температурі.

15(В). Константа швидкості розкладу ацетондикарбонової кислоти



при $T_1 = 273,2$ К дорівнює $k_1 = 2,46 \cdot 10^{-5}$ хв⁻¹, при $T_2 = 313,2$ К $k_2 = 5,76 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹. Обчислити час, протягом якого реакція пройде на 70 % при $T_3 = 323,2$ К.

16(В). Період напіврозкладу в реакції першого порядку при 323,2 К та 353,2 К дорівнює відповідно 100 та 15 хвилин. Обчислити температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції.

17(В). Константа швидкості омилення оцтовоетилового ефіру натрій гідроксидом при 282,6 К дорівнює $2,370$ хв⁻¹·моль⁻¹·л, а при 287,6 К – $3,204$ хв⁻¹·моль⁻¹·л. При якій температурі константа швидкості буде дорівнювати 4.

18(В). В розчині міститься 0,1 моль етилацетату і 0,1 моль NaOH. При 283,2 К протягом 15 хвилин омиляється 10 % ефіру, а при 298,2 К за той же проміжок часу – 20 %. Обчислити кількість ефіру (%), яка омилюється протягом 5 хвилин при 313,2 К.

19(В). Розклад натрій перборату $\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{BO}_3 + 1/2\text{O}_2$ реакція першого порядку. Константи швидкості реакції при 303,2 К і 308,2 К відповідно дорівнюють $2,2 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹ і $4,1 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹. Обчислити енергію активації реакції і час, протягом якого при 313,2 К розкладеться 99,99 % натрій перборату.

20(В). Константи швидкостей реакції другого порядку при 328,2 К і 298,2 К відповідно дорівнюють $1 \cdot 10^{-2}$ і $1 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹·моль⁻¹·л. Обчислити швидкість цієї реакції при 343,2 К в початковий момент реакції, якщо початкові концентрації обох речовин однакові і дорівнюють 0,01 моль/л.

21(В). Реакція другого порядку, в якій концентрації вихідних речовин однакові і дорівнюють 0,1 моль/л, протікає на 90 % при 300,2 К за 200 хвилин, а при 320,2 К – за 40 хвилин. Обчислити час, за який реакція пройде на 99 % при 330 К і початкових концентраціях 0,01 моль/л.

22(С). За рахунок виділення α - та β - частинок радієм та продуктами його розкладу 1 г чистого радію виділяє за 1 годину 550 Дж теплоти. За 1 рік у світі виробляють близько 100 г радію. Через який час цей радій розтопиться за рахунок теплоти розкладу ядра? Температура топлення радію 973 К, теплоємність його 27,1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Теплообміном з навколишнім середовищем знехтуйте.

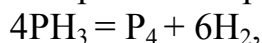
23(С). Ізопропіловий ефір в паровому стані ізомеризується в алілацетон, і швидкість реакції підлягає рівнянню першого порядку. Залежність константи швидкості (с⁻¹) від температури описується рівнянням $k = 5,4 \cdot 10^{11} e^{-122597 / RT}$. За який час при 423 К парціальний тиск алілацетону досягне 300 мм.рт.ст., якщо початковий тиск ізопропілового ефіру 760 мм.рт.ст.?

24(С). Для димеризації бутадієну залежність константи швидкості від температури описується рівнянням

$$\lg k = 7,673 - \frac{5680}{T}, \text{ де } k \text{ має розмірність л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Яка частка молекул бутадієну, присутніх в системі, має енергію, достатню для взаємодії при 573 К і 723 К?

25(С). Для розкладу фосфіну, який протікає за рівнянням реакції



залежність константи швидкості реакції від температури описується рівнянням: $\lg k = -18953 \cdot T^{-1} + 21\lg T + 12,130$. Встановити залежність енергії активації від температури та енергію активації при 800 К.

26(С). Для реакції $2\text{HI} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ константа швидкості (см³·моль⁻¹·с⁻¹) прямої реакції при 666,8 К становить 0,259, при 698,6 К – 1,242; константа швидкості (см³·моль⁻¹·с⁻¹) зворотної реакції при 666,8 К становить 15,590, при 698,6 К 67,000. Обчисліть константи швидкості прямої та зворотної реакцій при 763 К, константу хімічної рівноваги K_C , ΔG , ΔH та ΔS .

27(С). Для елементарної реакції $A + B = D$ підвищення температури на 10 градусів приводить до збільшення швидкості реакції у 2 рази. До якої межі буде проходити ця сама реакція при 20 °С та тиску 1 атм за 100 хв. На протязі якого часу буде проходити ця реакція до такої самої межі при: а) 30 °С та 1·10⁵ Па; б) 30 °С та 2·10⁵ Па; в) 40 °С та 3·10⁵ Па. Розв'яжіть цю задачу за умови, що реакція відбувається при значному надлишку речовини В.

Задачі для самостійного розв'язання

1(А). Бімолекулярна реакція, для якої $C_A = C_B = 0,1$ моль/л протікає за τ_1 хвилин на w_1 %. Скільки потрібно часу, щоб реакція пройшла на w_2 % при тій же температурі?

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
τ_1 , хв	10	15	20	30	5	12	25	35	40	6	45	15	10	5	8
w_1 , %	25	20	15	10	7	8	30	5	25	15	10	8	35	15	20
w_2 , %	50	40	30	25	20	30	35	40	50	60	55	65	70	75	80

Дано (варіант 1):

$$C_A = C_B$$
$$\tau_1 = 10 \text{ хв}$$
$$w_1 = 25\%$$
$$w_2 = 50\%$$

Знайти:

$$\tau_2 - ?$$

Розв'язання:

$$k\tau = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$$

Для $C_0 = 0,1$ моль/л

$$C = 0,1 - 0,1 \cdot 0,25 = 0,075 \text{ моль/л}$$

$$k = \frac{0,1 - 0,075}{10 \cdot 0,1 \cdot 0,075} = 0,33 \text{ (хв}^{-1}\text{)};$$

$$\tau = \frac{0,1 - 0,050}{0,33 \cdot 0,1 \cdot 0,05} = 30,3 \text{ (хв)}.$$

Відповідь: 30,3 хв

2(A). Елементарна реакція $A \rightarrow B$ протікає за t_1 годин на w_1 %. Скільки потрібно часу, щоб реакція пройшла на w_2 % при однаковій температурі?

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
τ_1 , год	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	25
w_1 , %	10	20	25	30	40	55	60	65	70	35	45	75	80	85	70
w_2 , %	90	80	70	60	70	20	30	40	10	65	85	15	20	25	40

3(A). Тримолекулярна реакція $3A \rightarrow B$ протікає за τ_1 хвилин на w_1 %. Скільки потрібно часу, щоб реакція пройшла на w_2 % при тій же температурі?

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
τ_1 хв	20	25	30	35	40	45	55	60	65	70	75	80	85	90	95
w_1 %	25	20	15	10	30	35	40	45	55	60	65	15	20	35	95
w_2 %	75	40	55	30	60	20	50	25	70	30	70	90	95	65	15

4(A). Через скільки годин розкладеться а % вихідної кількості речовини, якщо константа швидкості реакції k год⁻¹?

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
k , год ⁻¹	1,52	1,43	1,33	1,25	1,18	1,07	0,96	0,88	0,75	0,65	0,70	2,05
a , %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	97	99

5(A). Реакція $A + 2B + D = M$ проходить у газовій фазі. Вивести кінетичне рівняння виду $v = C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_D^d$, якщо відомо, що збільшення концентрацій одного з компонентів у n разів (при постійних концентраціях інших компонентів) приводить до збільшення швидкості реакції у m разів.

№	A		B		D	
	n	m	n	m	n	m
1	2	4	3	3	2	1
2	3	9	2	1	2	2
3	2	1	2	4	4	2
4	3	9	3	1	2	2
5	4	2	2	4	4	1
6	2	8	3	1	2	1
7	2	4	4	1	3	3
8	3	9	4	2	2	1
9	2	1	3	1	2	4
10	4	1	2	4	3	3
11	4	2	2	4	4	2
12	4	16	2	2	3	1
13	3	1	4	2	4	2
14	3	9	2	1	2	1
15	4	2	2	1	9	3

6(В). Вивести кінетичне рівняння виду $v = C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_D^d$, якщо збільшення концентрації одного з компонентів у n разів призводить до зменшення часу проходження реакції у m разів.

№	Схема реакції	A		B		D	
		n	m	n	m	n	m
1	A + 2B + 3D = M	2,0	2,0	3,0	2,2	2,1	1,0
2	2A + B + D = M	2,2	3,8	2,2	0,8	3,2	1,6
3	3A + B + D = M	2,3	2,3	2,6	1,6	2,0	2,8
4	A + 3B + D = M	2,4	2,0	4,0	2,8	2,0	4,0
5	A + 3B + D = M	2,5	2,0	2,0	2,0	3,0	2,3
6	A + B + D = M	1,6	2,0	1,6	1,4	1,5	1,5
7	2A + 2B + D = M	1,7	2,9	1,8	1,8	1,9	1,0
8	2A + B + 2D = M	1,8	2,4	1,9	1,6	2,0	1,4
9	A + 3B + D = M	1,9	1,4	1,8	2,4	1,9	1,6
10	2A + B + 3D = M	2,0	4,0	1,7	1,3	2,2	1,5
11	A + 2B + 3D = M	2,1	1,2	1,5	1,4	1,7	2,9
12	2A + B + D = M	2,2	1,1	2,8	2,8	1,6	1,0
13	3A + 2B + D = M	2,3	1,8	3,0	1,2	2,0	1,1
14	A + 3B + D = M	2,4	2,0	4,0	2,8	3,2	1,6
15	A + 2B + 2D = M	2,5	1,9	1,5	1,0	2,7	2,7

7(С). Природній уран складається з суміші 3 ізотопів, які містяться у суміші в різних кількостях і мають такі періоди напіврозпаду ($\tau_{1/2}$, рік⁻¹):

²³⁸ U	99,2745 (мол %)	$\tau_{1/2} = 4,46 \cdot 10^9$
²³⁵ U	0,7200	$\tau_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$
²³⁴ U	0,0055	$\tau_{1/2} = 2,45 \cdot 10^5$

Обчисліть, який буде склад зразку урану через τ років?

№	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
τ , рік	$1 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$

8(С). Для декількох реакцій першого порядку визначені при температурах T_1 К та T_2 К періоди напіврозпаду τ_1 хв та τ_2 хв відповідно. Обчисліть період напіврозпаду τ_3 хв при температурі T_3 К.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T_1 К	298	300	310	320	330	340	350	360	370	380	290	280	300	310	340
τ_1 , хв	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	45	25	35	45	55
T_2 К	308	320	330	340	350	360	380	370	390	400	300	300	320	330	350
τ_2 , хв	10	20	30	40	50	35	60	45	50	25	15	10	25	15	20
T_3 К	328	310	350	330	345	370	360	380	360	350	320	330	340	320	370

9(С). Для декількох реакцій другого порядку ($C_A = C_B$) при температурах T_1 К та T_2 К періоди напіврозпаду становлять τ_1 год та τ_2 год відповідно. Обчислити τ_3 при T_3 К.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T_1 , К	280	285	290	295	300	310	320	330	340	350	360	370	380	390	400
τ_1 , год	4,6	4,5	4,3	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,1	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0
T_2 , К	290	300	315	325	320	330	335	340	345	355	370	380	385	400	420
τ_2 , год	3,6	3,5	3,4	3,3	3,2	3,3	3,2	3,1	2,0	2,2	2,8	2,3	1,8	1,0	0,7
T_3 , К	320	330	335	345	350	360	365	370	375	320	340	350	320	290	330

10(С). За значеннями констант швидкостей реакції при температурах T_1 К та T_2 К визначити: а) енергію активації; б) константу швидкості реакції при температурі T_3 К; в) температурний коефіцієнт швидкості; г) кількість речовини, яка прореагує за час τ хв. Початкові концентрації дорівнюють C_0 моль·л⁻¹. Вважайте, що порядок реакції і молекулярність співпадають.

№	Реакція	T ₁ , K	k ₁ , XB ⁻¹ ·МОЛЬ ⁻¹ ·Л	T ₂ , K	k ₂ , XB ⁻¹ ·МОЛЬ ⁻¹ ·Л	T ₃ , K	τ, XB	C ₀ , МОЛЬ·Л ⁻¹
1	H ₂ + Br ₂ = 2HBr	574,5	8,560·10 ⁻²	497,2	3,600·10 ⁻⁴	483,2	60	0,09
2	H ₂ + Br ₂ = 2HBr	550,7	1,590·10 ⁻²	524,6	2,600·10 ⁻³	568,2	10	0,10
3	H ₂ + I ₂ = 2HI	599,0	1,460·10 ⁻³	672,0	5,680·10 ⁻²	648,2	28	2,83
4	H ₂ + I ₂ = 2HI	683,0	6,590·10 ⁻²	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	2HI = H ₂ + I ₂	456,9	0,942·10 ⁻⁶	700,0	3,100·10 ⁻³	923,2	17	2,38
6	2HI = H ₂ + I ₂	628,4	0,809·10 ⁻⁴	780,4	0,106	976,2	18	1,87
7	2NO = N ₂ + O ₂	525,2	47,059·10 ³	1251,4	1,073·10 ³	1423,2	45	2,83
8	2NO ₂ = 2N ₂ + O ₂	986,0	6,720	1165,0	9,770·10 ³	1053,2	65	1,75
9	N ₂ O ₅ = N ₂ O ₄ + ½ O ₂	298,2	2,030·10 ⁻³	288,2	0,475·10 ⁻³	338,2	32	0,93
10	PH ₃ = P _(r) + 3/2 H ₂	953,2	1,830·10 ⁻²	918,2	3,8·10 ⁻³	988,2	80	0,87
11	SO ₂ Cl ₂ = SO ₂ + Cl ₂	552,2	0,609·10 ⁻⁴	593,2	0,132·10 ⁻²	688,2	35	2,50
12	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	288,2	3,100·10 ⁻⁴	313,2	8,15·10 ⁻³	303,2	89	3,85
13	COCl ₂ = CO + Cl ₂	655,0	0,530·10 ⁻²	745,0	6,760·10 ⁻¹	698,2	95	0,80
14	CH ₃ ClCOOH + H ₂ O = CH ₂ OHCOOH + HCl	353,2	0,222·10 ⁻⁴	403,2	2,370·10 ⁻³	423,2	26	0,50
15	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O = C ₆ H ₁₂ O ₆ + C ₆ H ₁₂ O ₆	298,2	0,765	328,2	3,550·10 ¹	313,2	15	1,85

Список використаних джерел

1. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.
2. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія. Вид. 3-тє, доп. – Вінниця: Нова книга. – 2012. – 524 с.
3. Фізична і колоїдна хімія. Збірник задач: Навч. посібник / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін.; За ред. В.І. Кабачного. – Харків: Вид-во НФаУ; Вид-во ТОВ “Золоті сторінки”, 2001. – 208 с.
4. Білий О.В., Біла Л.М. Фізична і колоїдна хімія. Задачі і вправи. – К.: Вища школа, 1981. – 127 с.
5. Кудряшов И.В., Каретникеов Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.
6. Кузнєцов А.А., Авдєєнко А.П., Філенко О.Г. Збірник задач з фізичної хімії. – Краматорськ: ДДМА, 2006. – 240 с. (режим доступу: http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hior/metod/47_fizchim.pdf)
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.
8. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии –К.: Наукова думка, 1974. – 984 с.)
9. Фізична і колоїдна хімія / О.А. Стрельцов, Д.О. Мельничук, В.В. Снітинський та ін. – Львів: Ліга-Прес, 2002. – 456 с.
10. Фізична хімія: Підручник / Л.С. Воловик, С.І. Ковалевська, В.В. Манк та ін. – К.: Фірма „Інкос”, Центр навчальної літератури, 2007. – 196 с.
11. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорія і задачі. Навч. посібник. – Львів: "Новий Світ – 2000", 2011. – 415 с.
12. Рубцов В.І. Фізична хімія: задачі і вправи Навчальний посібник. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 416 с.
13. Фізична і колоїдна хімія: Підручник / О.І. Кононський. – 2-ге вид., випр. та доп. – К.: ЦУЛ, 2009. – 312 с.
14. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Мисіна О.І. Фізична та колоїдна хімія. Навч. посібник. – Рівне : НУВГП, 2016. – 164 с.
15. Фізична та колоїдна хімія: навч. посібник / А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко, О.М. Берегова. — К.: Центр навчальної літератури, 2008. — 496 с.

ДОДАТОК

Таблиця Д.1

Значення термодинамічних величин для деяких неорганічних та органічних речовин за стандартних умов

(за даними Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии –К.:Наукова думка, 1974. -984 с.)

№	Хімічна формула	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹
1	H ₂	0	130,586	28,838	0
2	O ₂	0	205,029	29,378	0
3	O ₃	142,300	237,600	38,150	163,430
4	H ₂ O _(г)	-241,825	188,723	33,571	-228,593
5	H ₂ O _(р)	-285,838	69,940	75,296	-237,191
6	Cl ₂	0	222,965	33,949	0
7	HCl	-92,311	186,677	29,120	-95,265
8	SO ₂	-296,900	248,530	39,790	-300,370
9	SO ₃	-395,180	256,230	50,700	-370,420
10	H ₂ S _(г)	-20,146	205,640	33,970	-33,020
11	N ₂	0	191,489	29,124	0
12	NO	89,860	210,200	29,861	90,370
13	NO ₂	33,850	240,460	37,900	51,840
14	N ₂ O ₄	9,660	304,310	79,157	98,290
15	NH _{3(г)}	-46,190	192,500	35,650	-16,636
16	CO	-110,530	197,548	29,141	137,100
17	CO ₂	-393,511	213,674	37,129	-394,38
18	HCl _(г)	-92,311	186,677	29,120	-95,265
19	CH ₄	-74,847	186,190	35,715	-50,794
20	C ₂ H ₂	226,748	200,819	43,928	209,200
21	C ₂ H ₄	52,283	219,450	43,56	68,124
22	C ₂ H ₆	-84,667	229,490	52,650	-32,886
23	n-C ₆ H _{14(г)}	-167,19	388,400	143,090	-0,29
24	CH ₃ OH _(г)	-201,170	237,700	49,400	-161,880
25	C ₂ H ₅ OH _(г)	-235,310	282,000	71,100	-168,620

Таблиця Д.2

Кріоскопічні сталі та температура плавлення (замерзання)

Речовина	K, град·кг·моль⁻¹	t, °C
Ацетон	2,40	- 94,60
Анілін	5,87	- 5,96
Брометилен	12,50	9,98
Бензен	5,10	5,40
Вода	1,85	0
Дифеніловий ефір	8,00	28,00
Дибензиловий ефір	6,27	36,00
Диоксан	4,63	11,70
Камфора	40,00	174,40
Кислота оцтова	3,90	16,55
<i>n</i> -Крезол	7,00	37,00
<i>o</i> -Крезол	5,60	30,00
Олово	34,61	231,90
Нафталін	6,899	80,10
Фенол	7,30	41,00
Циклогексан	20,20	6,20
Циклогексанол	38,20	23,60
<i>n</i> -Хлортолуол	5,60	7,00

Таблиця Д.3

Ебуліоскопічні сталі та температура кипіння (випаровування)

Речовина	E, град·кг·моль⁻¹	t, °C
Вода	0,516	100,0
Кислота оцтова	3,070	118,5
Сірковуглець	2,290	46,3

Таблиця Д.4

Густина органічних рідин

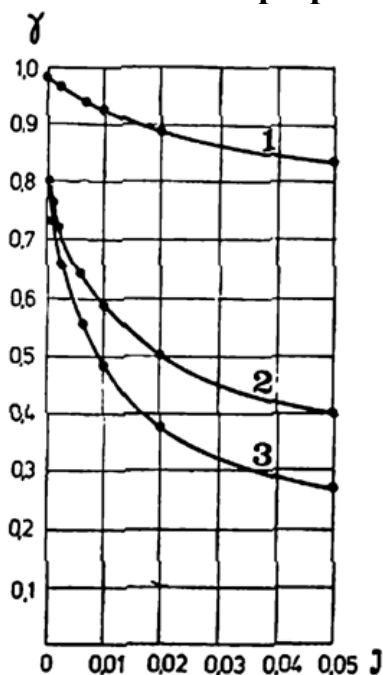
Речовина	ρ, г/см³	Речовина	ρ, г/см³
Ацетон	0,792	Октан	0,703
Гексан	0,659	Бензен	0,879
Гептан	0,684	Толуен	0,867

Стандартні електродні потенціали

Електрод	Потенціал, В	Електрод	Потенціал, В
Ca/Ca ²⁺	- 2,866	Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	+ 0,153
Mg/Mg ²⁺	- 2,363	Cu ²⁺ /Cu	+ 0,337
Mn/Mn ²⁺	- 1,179	2I ⁻ /I _{2(т)}	+ 0,536
Zn/Zn ²⁺	- 0,763	MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ /Pt	+ 0,564
Fe ²⁺ /Fe	- 0,44	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ /Pt	+ 0,771
Cd ²⁺ /Cd	- 0,403	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+ 0,789
Co ²⁺ /Co	- 0,277	Ag ⁺ /Ag	+ 0,709
Ni ²⁺ /Ni	- 0,250	2Br ⁻ /Br _{2(р)}	+ 1,065
Sn ²⁺ /Sn	- 0,136	2Br ⁻ /Br _{2(водн)}	+ 1,087
Pb ²⁺ /Pb	- 1,126	2Cl ⁻ /Cl _{2(г)}	+ 1,359
2H ⁺ /H ₂	0,000	2Cl ⁻ /Cl _{2(водн)}	+ 1,359
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	+ 0,151	MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺ /Pt	+ 1,507

Таблиця Д.6

Середні коефіцієнти активності іонів при різній іонній силі розчинів



Іонна сила	Одновалентні іони	Двовалентні іони	Тривалентні іони
0,001	0,98	0,77	0,73
0,002	0,97	0,73	0,66
0,005	0,95	0,65	0,55
0,01	0,92	0,58	0,47
0,02	0,89	0,50	0,37
0,05	0,84	0,40	0,28
0,1	0,80	0,30	0,21

Підписано до друку 07.11.18. Формат 60x90/16
Папір офсетний. Гарнітура Times
Ум.друк.арк. 7,0
Наклад 100 прим. Зам. 18
Віддруковано з оригіналів

Віддруковано ФОП Баликіна О.В.
14013, м. Чернігів, пров. 1-го Травня, 2
(068) 152-87-63
zakaz@printcentre.pp.ua