

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

**ВИВЧЕННЯ ОСВІТНЬОГО КОМПОНЕНТА ЗДОБУВАЧАМИ
ЗАОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ**

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря
Сікорського як навчальний посібник для здобувачів
ступеня бакалавра за освітньою програмою
«Хімічні технології та інженерія» спеціальності
«G1 Хімічні технології та інженерія»

Електронне мережеве навчальне видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2026

УДК 544(075.8)
Фі48

Укладачі:

Пилипенко Тетяна Миколаївна, канд. техн. наук, доц.
Єфімова Вероніка Гаріївна, канд. техн. наук, доц.
Воробйова Вікторія Іванівна, д-р техн. наук, проф.
Хрокало Людмила Анатоліївна, канд. біол. наук, доц.

Рецензент

Трус І.М., д-р техн. наук, доц., доц. кафедри екології та технології
рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського

Відповідальний

редактор

Качоровська О.П.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 8 від 04.06.2026 р.)*

*за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол № 5 від 25.05.2026 р.)*

Фізична хімія: вивчення освітнього компонента здобувачами заочної форми навчання
Фі48 [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт.
програмою «Хімічні технології та інженерія» спец. «G1 Хімічні технології та інженерія»/ КПІ
ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Т.М. Пилипенко та ін. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ :
КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026. – 123 с.

У посібнику викладено основні теоретичні положення розділів освітнього компонента
«Фізична хімія»: «Основи хімічної термодинаміки», «Хімічна кінетика», «Фазові рівноваги та вчення
про розчини», «Розчини електролітів, електрохімія». Наведено приклади розв'язання типових задач,
завдання для самостійного опрацювання за кожним розділом курсу. Посібник містить завдання для
виконання розрахунково-графічної роботи, а також завдання, які допоможуть підготуватися до
написання модульної контрольної роботи. Наведено протоколи лабораторних робіт. У додатку
посібника подано таблицю основних термодинамічних величин, яка необхідна для розв'язання
практичних завдань. Посібник призначений для здобувачів ступеня бакалавра за освітньою
програмою «Хімічні технології та інженерія» спеціальності «G1 Хімічні технології та інженерія».

УДК 544(075.8)

Реєстр. № 25/26-485.

Обсяг 5,3 авт. арк.

Національний технічний університет
України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ,
03056

<https://kpi.ua>

Свідectво про внесення до Державного реєстру видавців,
виготовлювачів розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Програма курсу.....	7
Розділ 1. Основи хімічної термодинаміки.....	14
<i>Перший закон термодинаміки. Термохімія.....</i>	<i>14</i>
<i>Теплоємність. Залежність теплового ефекту процесу від температури.....</i>	<i>15</i>
<i>Другий закон термодинаміки. Ентропія.....</i>	<i>19</i>
<i>Термодинамічні потенціали.....</i>	<i>20</i>
Завдання для самостійного опрацювання.....	22
Хімічна рівновага.....	24
<i>Рівняння ізотерми хімічної реакції.....</i>	<i>24</i>
<i>Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу.....</i>	<i>26</i>
Завдання для самостійного опрацювання.....	27
Розділ 2. Хімічна кінетика.....	28
<i>Кінетика простих реакцій. Методи визначення порядку реакцій.....</i>	<i>28</i>
<i>Вплив температури на швидкість реакцій.....</i>	<i>32</i>
Завдання для самостійного опрацювання.....	34
Розділ 3. Фазові рівноваги та вчення про розчини.....	36
<i>Правило фаз. Однокомпонентні системи.....</i>	<i>36</i>
<i>Загальні властивості двокомпонентних систем.....</i>	<i>38</i>
<i>Рівновага рідина - тверда фаза.....</i>	<i>40</i>
<i>Рівновага рідина - пара.....</i>	<i>43</i>
Завдання для самостійного опрацювання.....	44
Розділ 4. Розчини електролітів. Електрохімія.....	46
<i>Рівновага у розчинах електролітів.....</i>	<i>46</i>
<i>Електропровідність (електрична провідність) розчинів електролітів.....</i>	<i>47</i>

<i>Електродні потенціали. Електрорушійна сила (ЕРС).....</i>	48
<i>Електроліз.....</i>	50
Завдання для самостійного опрацювання.....	52
Підготовка до модульної контрольної роботи.....	54
Завдання для виконання розрахунково-графічної роботи.....	63
Приклади лабораторних робіт.....	71
Список рекомендованої літератури.....	117
Додаток	118

ВСТУП

Фізична хімія є фундаментальною дисципліною і належить до нормативних освітніх компонентів. Курс фізичної хімії базується на відомостях, засвоєних під час вивчення вищої математики, фізики, загальної та неорганічної хімії, органічної хімії. Він поглиблює та поєднує фундаментальні знання основних законів природознавства, сприяє формуванню інженерного мислення, надає теоретичну підготовку, яка необхідна для засвоєння спеціальних курсів та подальшого опанування різноманітними технологічними процесами. Фізична хімія не тільки закладає фундамент для подальшого вивчення освітніх компонентів циклу професійної підготовки, але й формує у майбутніх фахівців науковий погляд на світ у цілому.

Метою курсу фізичної хімії є викладання основних законів і закономірностей, що визначають перебіг хімічних процесів та впливають на них. Головні завдання полягають в одночасному засвоєнні основних положень теорії хімічних процесів, вивченні методів кількісного врахування впливу різних факторів на перебіг хімічних реакцій, вивченні залежності хімічних властивостей речовин від їх фізичних властивостей.

З освітнього компонента «Фізична хімія» здобувачі слухають лекції (лекційний матеріал викладається відповідно до робочої навчальної програми (Силабусу)), виконують лабораторні роботи та розрахунково-графічну роботу (РГР), пишуть модульну контрольну роботу (МКР). Готуючись до занять за конспектом лекцій, рекомендованими підручниками та методичними вказівками, особливу увагу необхідно звернути на основні поняття, визначення, закони та висновки. При цьому потрібно чітко знати фізичний зміст параметрів, що входять до найважливіших рівнянь, їх розмірності, вміти застосовувати теоретичні положення для розв'язання практичних задач. Дуже важливо навчитися користуватися табличними (довідниковими) даними.

Вивчення освітнього компонента «Фізична хімія» забезпечує уміння:

- використовувати теоретичні положення та закони хімії, фізики, термодинаміки, хімічної кінетики, каталізу з метою розрахунку фізико-хімічних даних або технічних умов – термодинамічні функції, фазовий стан, константи та кінетичні параметри типових процесів тепломасообміну, хімічних реакцій, фазових перетворень;

- використовувати теоретичні положення та закони хімії, фізики, термодинаміки, хімічної кінетики, каталізу з метою розрахунку (прогнозування) фізико-хімічних даних для технологічного регламенту або завдання, чи технічних умов – будову, фізико-хімічні властивості, реакційну здатність компонентів технологічного процесу;

- використовувати теоретичні положення каталізу та довідникові дані з метою здійснення підбору і прогнозування активності, селективності та інших технологічних характеристик каталізаторів різних хіміко-технологічних процесів.

ПРОГРАМА КУРСУ

Розділ 1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Тема 1.1. Предмет, задачі та основні поняття хімічної термодинаміки

Термодинамічні системи, їх класифікації. Параметри стану системи. Стандартні та нормальні умови. Функції стану. Внутрішня енергія системи. Теплота і робота як форми обміну енергією. Термодинамічні процеси.

Тема 1.2. Застосування першого закону термодинаміки до хімічних процесів

Формулювання та аналітичний вираз першого закону термодинаміки. Ентальпія. Теплові ефекти ізохорних та ізобарних процесів, зв'язок між ними. Термохімія. Теплові ефекти реакції. Закон Гесса. Теплота утворення речовини. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за теплотами утворення учасників реакції.

Теплоємність: середня, істинна, молярна, питома; зв'язок між ними.

Теплоємність газів, рідин та твердих речовин.

Теплота розчинення. Теплота нейтралізації. Теплота згоряння хімічної сполуки. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за теплотами згорання її учасників.

Залежність теплоємності від температури. Розрахунки c_p речовини за будь-якої температури.

Зміна теплоємності системи в результаті хімічної реакції. Залежність теплового ефекту від температури. Закон Кірхгофа. Наближені розрахунки теплових ефектів за умови заданої температури.

Калориметричні виміри. Залежність теплот фазових переходів від температури.

Тема 1.3. Застосування другого закону термодинаміки до хімічних процесів

Самочинні та несамочинні процеси. Інтенсивні та екстенсивні властивості. Формулювання та аналітичний вираз другого закону термодинаміки. Ентропія. Зміна ентропії як критерій напрямку перебігу самочинних процесів і стану рівноваги в ізольованих системах. Зміна ентропії

у фізичних процесах (при нагріванні речовин, розширенні ідеальних газів, при фазових перетвореннях).

Постулат Планка. Абсолютна та стандартна ентропії. Зміна ентропії в ізотермічному хімічному процесі. Ентропія утворення хімічної сполуки. Розрахунок зміни ентропії внаслідок хімічної реакції за певної температури. Статистичний характер другого закону термодинаміки. Зв'язок між ентропією системи та її термодинамічною ймовірністю.

Тема 1.4. Термодинамічні потенціали

Енергії Гіббса та Гельмгольца, зв'язок між ними. Максимальна корисна робота ізохорного та ізобарного процесів. Критерії напрямку самочинних процесів і рівноваги у закритих системах. Зв'язок ΔG та ΔF з тепловим ефектом та зміною ентропії. Стандартний потенціал утворення хімічної сполуки, його зв'язок із хімічними властивостями сполук.

Розрахунки зміни енергії Гіббса у хімічній реакції за допомогою таблиць термодинамічних величин. Визначення напрямку перебігу хімічного процесу. Хімічний потенціал. Зв'язок хімічного потенціалу ідеального газу з його тиском.

Залежність ΔG та ΔF від температури. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Розрахунки зміни енергії Гіббса у хімічному процесі за різних температур.

Хімічний потенціал реального газу. Фугітивність і коефіцієнт фугітивності.

Тема 1.5. Хімічна рівновага

Ознаки та властивості хімічної рівноваги. Зміна стану рівноваги як одна з найважливіших умов керування хімічним процесом.

Закон діючих мас. Константа рівноваги та способи її вираження для газофазних ідеальних систем (K_p , K_c , K_N). Зв'язок між K_p , K_c та K_N . Залежність величини та розмірності константи рівноваги від форми запису рівняння хімічної реакції. Хімічна рівновага у гетерогенних системах.

Рівняння ізотерми хімічної реакції. Розрахунок константи рівноваги за рівнянням стандартної ізотерми.

Вплив зовнішніх умов (тиск, температура, концентрація) на хімічну рівновагу. Принцип Ле Шательє. Залежність константи рівноваги від температури, рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Розрахунок K_p за різних температур відповідно до рівняння ізобари.

Методи теоретичного розрахунку констант рівноваги з використанням таблиць термодинамічних величин: комбінування рівноваг, розрахунок за допомогою логарифмів констант рівноваги реакцій утворення учасників процесу.

Розділ 2. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Тема 2.1. Формальна кінетика

Термодинамічний та кінетичний критерії реакційної здатності хімічної системи. Прості та складні реакції. Механізм хімічного процесу. Молекулярність. Швидкість реакції. Лімітуюча стадія.

Зв'язок між швидкістю хімічної реакції та концентраціями речовин, що реагують. Закон діючих мас. Кінетичне рівняння реакції. Константа швидкості хімічної реакції. Молекулярність реакції. Порядок реакції.

Кінетично необоротні реакції нульового, першого, другого та третього порядків. Кінетичні рівняння для цих реакції, розмірність констант швидкості та формули для розрахунків констант швидкості. Час (період) напівперетворення, його залежність від концентрації у реакціях різних порядків.

Методи визначення порядку реакції: метод підстановки, графічний метод, визначення порядку реакції за часом напівперетворення, метод Вант-Гоффа.

Кінетика складних реакцій. Паралельні, оборотні, послідовні, супряжені реакції.

Залежність швидкості та константи швидкості хімічної реакції від температури. Правило Вант-Гоффа. Температурний коефіцієнт швидкості реакції. Рівняння Арреніуса. Енергія активації та методи її визначення. Енергетичні діаграми хімічних реакцій.

Теоретичні уявлення щодо хімічної кінетики. Теорія активних зіткнень. Визначення енергії активації у відповідності до теорії активних зіткнень, її зв'язок з енергією активації Арреніуса. Стеричний фактор.

Теорія перехідного стану або активованого комплексу. Рівняння залежності швидкості реакції від температури. Ентальпія та ентропія активації, її зв'язок з енергією активації за Арреніусом та стеричним фактором.

Тема 2.2. Кінетика гетерогенних процесів та поняття про каталіз

Специфіка та основні стадії гетерогенних процесів. Дифузія. Закони Фіка. Коефіцієнт дифузії, його залежність від температури. Стаціонарний та нестаціонарний режим гетерогенних процесів. Дифузійна та кінетична області гетерогенних хімічних процесів.

Загальні особливості каталізу та властивості каталізаторів (каталіз та хімічна рівновага, активність, селективність каталізаторів). Типи каталізу: гомогенний, гетерогенний, автокаталіз.

Експериментальне визначення лімітуючої стадії гетерогенної хімічної реакції. Вплив температури та перемішування на швидкість гетерогенного процесу, що перебігає у дифузійній області. Кінетика процесів розчинення твердих тіл у рідинах. Топохімічні реакції. Ступінь перетворення.

Вплив каталізаторів на кінетичні параметри реакцій. Види гомогенного каталізу. Кисотно-основний каталіз. Механізм та енергетичні діаграми гомогенного та гетерогенного каталізу. Промотування та отруєння каталізаторів.

Розділ 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ

Тема 3.1. Основні поняття фазових рівноваг

Фаза, складова речовина, компонент, термодинамічні ступені свободи. Умови термодинамічної рівноваги між фазами. Правило Гіббса. Термодинаміка фазових перетворень. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона. Теплоти фазових перетворень. Залежність тиску насиченої пари від температури. Нормальна температура кипіння.

Зміна термодинамічних параметрів при фазових перетвореннях речовини. Рівняння Антуана.

Тема 3.2. Загальні властивості одно- та двокомпонентних систем

Застосування правила фаз до однокомпонентних систем.

Діаграми стану однокомпонентних систем. $p - T$ діаграма для води, її особливості.

Застосування правила фаз Гіббса до двокомпонентних систем. Способи вираження та графічного зображення складу двокомпонентних систем.

Загальна характеристика розчинів. Класифікація розчинів: ідеальні, гранично розведені та реальні. Закон Рауля.

Рівняння Клаузіуса-Клапейрона для процесів випаровування та сублімації. Правило Трутона. Розрахунки за цими рівняннями. Метод визначення відповідних теплот фазових перетворень.

Зв'язок між різними способами вираження складу двокомпонентних систем.

Хімічний потенціал компонентів у ідеальних розчинах. Активність та коефіцієнт активності компонентів реального розчину.

Розділ 4. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Тема 4.1. Рівноваги у розчинах електролітів

Основні положення класичної теорії електролітичної дисоціації Арреніуса. Класифікація електролітів. Константа та ступінь електролітичної дисоціації. Закон розведення Оствальда. Електролітична дисоціація води; pH розчинів.

Іон-іонні взаємодії у розчинах електролітів. Активність та коефіцієнт активності електроліта.

Іонна сила розчину. Правило йонної сили. Зв'язок коефіцієнта активності електроліта з йонною силою розчину. Гідроліз, константи гідролізу. Буферні розчини.

Іон-дипольна взаємодія у розчинах електролітів. Механізми утворення йонів у розчинах.

Теорія сильних електролітів Дебая-Хюккеля. Іонна атмосфера. Зв'язок середнього йонного коефіцієнта активності сильних електролітів з іонною силою розчинів. Іон-іонна взаємодія у концентрованих розчинах, асоціація йонів.

Тема 4.2. Електрична провідність (електропровідність) розчинів електролітів

Питома, молярна електропровідність. Залежність питомої та молярної електропровідності слабких і сильних електролітів від концентрації та температури. Гранична молярна електропровідність, методи її визначення.

Рухливість іонів, її залежність від температури, природи йонів та в'язкості розчинника. Закон незалежного руху йонів Кольрауша.

Числа переносу та методи їх визначення. Аномальні числа переносу.

Теорія електропровідності сильних електролітів Дебая-Хюккеля-Онзагера. Коефіцієнт електропровідності. Електрофоретичний та релаксаційний ефекти, їх вплив на електропровідність. Рівняння Дебая-Хюккеля-Онзагера. Механізми переносу струму в розчинах.

Тема 4.3. Електрорушійні сили (ЕРС) та електродні потенціали

Механізм виникнення електродних потенціалів. Подвійний електричний шар. Рівняння для розрахунку ЕРС електрохімічної системи.

Електродні потенціали за водневою шкалою. Стандартні електродні потенціали. Електрохімічний ряд напруг.

Класифікація електродів. Електроди першого та другого роду, газові, окисно-відновні. Залежність електродних потенціалів від активності йонів, що визначають потенціал.

Основні типи гальванічних ланцюгів: хімічні та концентраційні.

Термодинаміка гальванічного елементу. Визначення напрямку та термодинамічних параметрів хімічної реакції, що перебігає у гальванічному елементі. Розрахунок констант рівноваги електрохімічних процесів.

Дифузійний потенціал, механізм його виникнення. Методи врахування та усунення дифузійних потенціалів. Ланцюги без переносу та з переносом.

Методи вимірювання ЕРС гальванічних елементів та електродних потенціалів. Електроди порівняння. Елемент Вестона.

Тема 4.4. Нерівноважні процеси у розчинах електролітів

Електроліз. Закони електролізу Фарадея. Вихід продуктів електролізу за струмом. Істинні та позірні порушення законів електролізу.

Електродна поляризація, її види. Перенапруга водню, застосування цього явища в електролізі.

Хімічні джерела струму; вимоги, які до них висуваються. Елементи та акумулятори.

Корозія. Механізм електрохімічної корозії. Способи захисту від корозії: захисні покриття, катодний та протекторний захист, пасивування металів. Інгібітори корозії.

Розділ 1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки. Термохімія

Одним із основних формулювань першого закону термодинаміки є наступне: тепло, надане системі в будь-якому процесі, витрачається на приріст внутрішньої енергії системи та здійснення роботи. Перший закон термодинаміки дозволяє обчислити теплові ефекти хімічних реакцій як за стандартної, так і за будь-якої іншої температури.

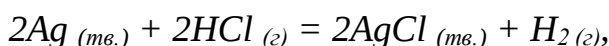
Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в результаті необоротного проходження хімічної реакції за сталої температури при постійному тиску ($p = \text{const}$) чи постійному об'єму ($V = \text{const}$), називається *тепловим ефектом* хімічної реакції. Тепловий ефект реакції, що перебігає за умови сталого тиску, дорівнює зміні *ентальпії* (ΔH), за умови сталого об'єму – зміні *внутрішньої енергії* (ΔU).

Одиниці виміру теплового ефекту: $\left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right], \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$.

Якщо $\Delta H > 0$, реакція є *ендотермічною* (теплота поглинається), якщо $\Delta H < 0$ – реакція *екзотермічна* (теплота виділяється).

Задача 1.

За температури 298 K розрахувати тепловий ефект хімічної реакції



що перебігає при постійному тиску / $\Delta H_{x.p.}^0$ / та постійному об'єму / $\Delta U_{x.p.}^0$ /.

Розв'язання.

Відповідно до *наслідку закону Гесса* тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплот утворення продуктів реакції мінус алгебраїчна сума теплот утворення вихідних речовин із урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

За стандартної температури:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum (v_i \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (v_i \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{вих.реч.}}$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = (1 \cdot \Delta H_{f,298}^0 \text{ H}_{2(г)} + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0 \text{ AgCl}_{(тв.)}) - (2 \cdot \Delta H_{f,298}^0 \text{ HCl}_{(г)} + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0 \text{ Ag}_{(тв.)}),$$

де $\Delta H_{f,298,i}^0$ – теплота утворення хімічної речовини за стандартних умов (с.у.), що є довідниковою (табличною) величиною.

Таблиця - Значення стандартних теплот утворення речовин

Речовина	$Ag_{(тв.)}$	$HCl_{(г.)}$	$AgCl_{(тв.)}$	$H_{2(г.)}$
$\Delta H_{f,298,i}^0, \left[\frac{\kappa Дж}{моль} \right]$	0	-92,31	-126,78	0

Розраховуємо тепловий ефект хімічної реакції за температури 298 К:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = (1 \cdot 0 + 2 \cdot (-126,78)) - (2 \cdot (-92,31) + 2 \cdot 0) = -68,94 \left[\frac{\kappa Дж}{моль} \right].$$

Зв'язок між $\Delta H_{x.p.}$ та $\Delta U_{x.p.}$ виражається рівнянням:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$ (зміна кількості молів газоподібних речовин у результаті перебігу хімічної реакції: n_2 – кількість молів газоподібних продуктів реакції, n_1 – кількість молів газоподібних вихідних речовин); R – універсальна газова стала, $8,31 \left[\frac{Дж}{моль \cdot K} \right]$, $8,31 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\kappa Дж}{моль \cdot K} \right]$; T – температура, К.

Для наведеної реакції $\Delta n = 1 - 2 = -1$.

Тоді,

$$\Delta U_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - \Delta nRT = -68,94 - (-1) \cdot 298 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} = -66,46 \left[\frac{\kappa Дж}{моль} \right].$$

$$\text{Таким чином, } \Delta H_{x.p.}^0 = -68,94 \left[\frac{\kappa Дж}{моль} \right], \Delta U_{x.p.}^0 = -66,46 \left[\frac{\kappa Дж}{моль} \right].$$

Теплоємність.

Залежність теплового ефекту процесу від температури

Однією з найважливіших теплових характеристик речовин і процесів є *теплоємність*. Теплоємність системи дорівнює кількості теплоти, яка необхідна для зміни її температури на один градус. Вона має адитивні

властивості та залежить від умов передачі теплоти. Розрізняють істинну, середню, питому, молярну та об'ємну теплоємність.

Задача 2.

Визначити молярну та питому теплоємність MnO_2 (тв.) за температури 500 K.

Розв'язання.

Залежність теплоємності від температури для неорганічних речовин має вигляд:

$$C_p = a + \nu T + c'T^2,$$

де a , ν , c' – коефіцієнти (довідникові (табличні) величини), T – температура, K.

З таблиці основних термодинамічних величин (додаток) для MnO_2 (тв.) виписуємо коефіцієнти рівняння $C_p = f(T)$:

$$a = 69,45; \nu = 10,21 \cdot 10^{-3}; c' = -16,23 \cdot 10^5.$$

$$\text{Тоді, } C_p = 69,45 + 10,21 \cdot 10^{-3}T - 16,23 \cdot 10^5 T^2.$$

Для температури 500 K маємо:

$$C_{p,500} = 69,45 + 10,21 \cdot 10^{-3} \cdot 500 - 16,23 \cdot 10^5 \cdot 500^{-2} = 68,06 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right].$$

Питома теплоємність C'_p пов'язана з молярною теплоємністю співвідношенням:

$$C'_{p,500} = \frac{C_p}{M},$$

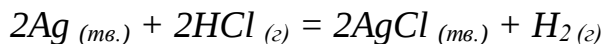
$$\text{де } M - \text{молярна маса речовини} \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right].$$

$$M_{MnO_2(\text{тв.})} = 87 \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right]. \text{ Тоді, } C'_{p,500} = \frac{68,06}{87} = 0,78 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{K}} \right].$$

$$\text{Таким чином, } C_{p,500} = 68,06 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right], C'_{p,500} = 0,78 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{K}} \right].$$

Задача 3.

Розрахувати зміну теплоємності системи при перебігу хімічної реакції



за стандартних умов.

Розв'язання.

Зміна теплоємності системи в результаті перебігу хімічної реакції дорівнює сумі теплоємностей продуктів реакції мінус сума теплоємностей вихідних речовин із урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

За стандартних умов:

$$\Delta C_{p,x.p.}^0 = \sum (\nu_i C_{p,298,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i C_{p,298,i}^0)_{\text{вих.реч.}},$$

де $C_{p,298,i}^0$ – теплоємність речовини за стандартних умов (довідникова (таблична) величина).

$$\Delta C_{p,x.p.}^0 = (1 \cdot C_{p,298}^0 H_{2(г)} + 2 \cdot C_{p,298}^0 AgCl_{(тв.)}) - (2 \cdot C_{p,298}^0 HCl_{(г)} + 2 \cdot C_{p,298}^0 Ag_{(тв.)})$$

Таблиця - Значення $C_{p,298,i}^0$ учасників реакції

Речовина	$Ag_{(тв.)}$	$HCl_{(г)}$	$AgCl_{(тв.)}$	$H_{2(г)}$
$C_{p,298,i}^0, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$	25,44	29,14	50,79	28,83

Розрахуємо зміну теплоємності системи в результаті перебігу хімічної реакції за с.у.:

$$\Delta C_{p,x.p.}^0 = (1 \cdot 28,83 + 2 \cdot 50,79) - (2 \cdot 29,14 + 2 \cdot 25,44) = 21,25 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right].$$

$$\text{Отже, } \Delta C_{p,x.p.}^0 = 21,25 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right].$$

Задача 4.

Для хімічної реакції $2Ag_{(тв.)} + 2HCl_{(г)} = 2AgCl_{(тв.)} + H_{2(г)}$ розрахувати наближене значення теплового ефекту за температури 500 K, враховуючи, що $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p,298}$.

Як буде змінюватись тепловий ефект наведеної реакції за умови підвищення температури?

Розв'язання.

Згідно з законом Кірхгофа, температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності системи в результаті перебігу реакції:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_{p,x.p.}$$

Після інтегрування рівняння в діапазоні температур від 298 K до температури T, знаходимо:

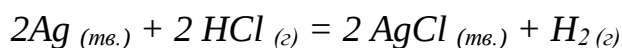
$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT.$$

Це рівняння дозволяє розрахувати тепловий ефект реакції за температури T, якщо відомий тепловий ефект за стандартної температури ΔH_{298}^0 та визначена зміна теплоємності в результаті перебігу реакції $\Delta C_{p,298}^0$.

При наближених розрахунках теплового ефекту процесу можливим є припущення, що ΔC_p хімічної реакції не залежить від температури, тоді:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298).$$

У попередніх задачах було визначено, що для реакції



$$\Delta H_{x.p.}^0 = -68,94 \left[\frac{кДж}{моль} \right], \Delta C_{p,x.p.}^0 = 21,25 \left[\frac{Дж}{моль \cdot K} \right].$$

Оскільки $\Delta C_{p,x.p.}^0$ виражена в $\left[\frac{Дж}{моль \cdot K} \right]$, $\Delta H_{x.p.}^0$ при розрахунках необхідно підставляти в $\left[\frac{Дж}{моль} \right]$.

Тоді,

$$\Delta H_{500} = -68940 + 21,25 \cdot (500 - 298) = -64650 \left[\frac{Дж}{моль} \right] = -64,65 \left[\frac{кДж}{моль} \right].$$

Таким чином, при наближеному розрахунку $\Delta H_{500} = -64,65 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$.

З рівняння $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$ маємо:

якщо $\Delta H_{x.p.} > 0$ і $\Delta C_p > 0$, то з підвищенням температури $\Delta H_{x.p.}$ буде збільшуватись;

якщо ж $\Delta H_{x.p.} < 0$, а $\Delta C_p > 0$, то з підвищенням температури $\Delta H_{x.p.}$ буде зменшуватись.

Отже, для наведеної вище реакції $\Delta C_p > 0$. Це означає, що з підвищенням температури тепловий ефект хімічної реакції буде збільшуватись.

Другий закон термодинаміки. Ентропія

Другий закон термодинаміки ґрунтується на закономірностях, за якими можна визначати напрям перебігу хімічних реакцій, умови, за яких можливі ті чи інші процеси. На основі цього закону показано, що існує така термодинамічна функція, яка є функцією стану. Зміна цієї функції для зворотного ізотермічного переходу теплоти дорівнює приведеній теплоті процесу. Вона отримала назву *ентропії* (S). Ентропія – міра неупорядкованості стану системи, екстенсивний фактор. Зміни ентропії в ізольованій системі вказують на можливість самочинних переходів у системі або на стан рівноваги.

Задача 5.

Для хімічної реакції $2\text{Ag}_{(тв.)} + 2\text{HCl}_{(г)} = 2\text{AgCl}_{(тв.)} + \text{H}_{2(г)}$ розрахувати зміну ентропії за стандартних умов.

Розв'язання.

Зміна ентропії в результаті перебігу хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції мінус сума ентропій вихідних речовин із урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

За стандартних умов: $\Delta S_{x.p.}^0 = \sum (\nu_i S_{298,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i S_{298,i}^0)_{\text{вих.реч.}}$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (1 \cdot S_{298}^0 H_{2(g)} + 2 \cdot S_{298}^0 AgCl_{(кр)}) - (2 \cdot S_{298}^0 HCl_{(г)} + 2 \cdot S_{298}^0 Ag_{(кр)}),$$

де $S_{298,i}^0$ – ентропія індивідуальної речовини за стандартних умов (довідникова (таблична) величина).

Таблиця - Значення $S_{298,i}^0$ учасників реакції

Речовина	$Ag_{(тв.)}$	$HCl_{(г)}$	$AgCl_{(тв.)}$	$H_{2(g)}$
$S_{298,i}^0, \left[\frac{Дж}{моль \cdot K} \right]$	42,55	186,79	96,23	130,52

Розрахуємо зміну ентропії хімічної реакції за с.у.:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (1 \cdot 130,52 + 2 \cdot 96,23) - (2 \cdot 186,79 + 2 \cdot 42,55) = -135,7 \left[\frac{Дж}{моль \cdot K} \right].$$

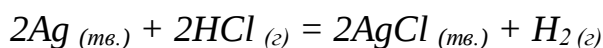
$$\text{Отже, } \Delta S_{x.p.}^0 = -135,7 \left[\frac{Дж}{моль \cdot K} \right].$$

Термодинамічні потенціали

Розрізняють *ізохорно-ізотермічний* (скорочено *ізохорний*) та *ізобарно-ізотермічний* (ізобарний) потенціали або, відповідно, *енергію Гельмгольца* (F) та *енергію Гіббса* (G). Зміна вільної енергії Гіббса (ΔG) є термодинамічним потенціалом при ізобарно-ізотермічному процесі (за умови постійного тиску та температури), зміна вільної енергії Гельмгольца (ΔF) – термодинамічний потенціал при ізохорно-ізотермічному процесі (за постійного об'єму та температури). В ізохорно-ізотермічних та ізобарно-ізотермічних умовах самочинні процеси відбуваються зі зменшенням енергії Гельмгольца та енергії Гіббса. У момент рівноваги зміна енергії Гіббса досягає мінімального значення.

Задача 6.

Розрахувати зміну ізобарно-ізотермічного та ізохорно-ізотермічного потенціалів для хімічної реакції



за стандартних умов.

Визначити напрямок перебігу реакції.

Розв'язання.

Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу в результаті перебігу хімічної реакції дорівнює сумі ізобарно-ізотермічних потенціалів продуктів реакції мінус сума ізобарно-ізотермічних потенціалів вихідних речовин із урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

За стандартних умов: $\Delta G_{x.p.}^0 = \sum (\nu_i \Delta G_{f,298,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i \Delta G_{f,298,i}^0)_{\text{вих.реч.}}$

$$\Delta G_{x.p.}^0 = (1 \cdot \Delta G_{298}^0 H_{2(г)} + 2 \cdot \Delta G_{298}^0 AgCl_{(кр)}) - (2 \cdot \Delta G_{298}^0 HCl_{(г)} + 2 \cdot \Delta G_{298}^0 Ag_{(кр)}),$$

де $\Delta G_{f,298,i}^0$ – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу утворення хімічної сполуки за стандартних умов (довідникова (таблична) величина).

Таблиця - Значення $\Delta G_{f,298,i}^0$ учасників реакції

Речовина	$Ag_{(тв.)}$	$HCl_{(г)}$	$AgCl_{(тв.)}$	$H_{2(г)}$
$\Delta G_{f,298,i}^0, \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	0	-95,30	-109,54	0

Розраховуємо $\Delta G_{x.p.}^0$ за стандартної температури:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = (1 \cdot 0 + 2 \cdot (-109,564)) - (2 \cdot (-95,30) + 2 \cdot 0) = -28,48 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

Розрахована $\Delta G_{x.p.}^0 < 0$, це означає, що хімічна реакція перебігає в бік утворення продуктів реакції.

Зв'язок між $\Delta G_{x.p.}$ та $\Delta F_{x.p.}$ виражається рівнянням:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT,$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$ (зміна кількості молів газоподібних речовин у результаті перебігу хімічної реакції: n_2 – кількість молів газоподібних речовин продуктів реакції, n_1 – кількість молів газів вихідних речовин); R – універсальна газова стала, $8,31 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$, $8,31 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$; T – температура, K .

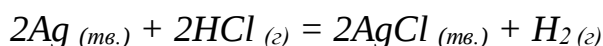
Для наведеної реакції $\Delta n = 1 - 2 = -1$.

$$\text{Тоді, } \Delta F_{x.p.}^0 = \Delta G_{x.p.}^0 - \Delta nRT = -28,48 - (-1) \cdot 298 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} = -26,00 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

$$\text{Таким чином, } \Delta G_{x.p.}^0 = -28,48 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right], \Delta F_{x.p.}^0 = -26,00 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

Задача 7.

Визначити наближене значення зміни ізобарного потенціалу для хімічної реакції



за температури 500 K.

Розв'язання.

При наближених розрахунках можливим є припущення, що ΔC_p хімічної реакції не залежить від температури, тоді:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0,$$

де ΔH_{298}^0 та ΔS_{298}^0 – зміна ентальпії та ентропії, відповідно, в результаті перебігу хімічної реакції за стандартних умов; T – температура.

Із попередніх задач відомо, що

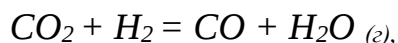
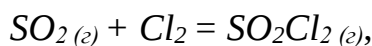
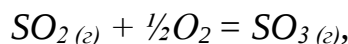
$$\Delta H_{298}^0 = -68,94 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right], \Delta S_{298}^0 = -135,69 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right], \text{ тоді:}$$

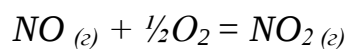
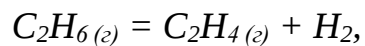
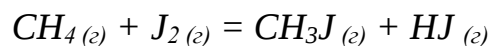
$$\Delta G_{500} = -68940 - (-135,7) \cdot 500 = -1095 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] = -1,095 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

$$\text{Отже, при наближеному розрахунку } \Delta G_{500} = -1,095 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

Завдання для самостійного опрацювання

Для хімічних реакцій





- розрахувати теплові ефекти за постійного тиску та постійного об'єму, зміну теплоємності системи у результаті перебігу хімічної реакції, зміну ентропії, ізобарно-ізотермічного та ізохорно-ізотермічного потенціалів за стандартних умов;

- визначити, в якому напрямку за с.у. буде перебігати хімічна реакція;

- розрахувати наближене значення ΔH_T та ΔG_T хімічних реакцій за температури 400, 500, 600 K.

2. Для $Al_2O_3 (тв.)$, $CO (z)$, $CO_2 (z)$, $CaCO_3 (тв.)$, $C_6H_6 (p)$, $CH_4 (z)$ визначити молярну та питому теплоємність за температури 400, 500, 600 K.

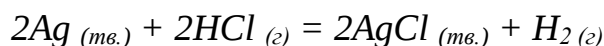
ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Рівняння ізотерми хімічної реакції

При перебігу хімічної реакції через деякий час, коли швидкості прямої та зворотної реакції однакові, встановлюється стан рівноваги. Хімічна термодинаміка дозволяє визначати концентрації реагентів у сумішах з рівновагою, вплив на них зовнішніх чинників, а також передбачати максимальний вихід корисного продукту. Кількісну оцінку рівноважного стану системи можна проводити за константами рівноваги K_p чи K_c , вираженими через парціальні тиски або ж концентрації компонентів.

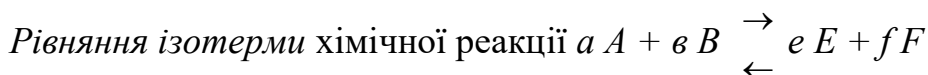
Задача 1.

Для хімічної реакції



розрахувати значення K_p та K_c у системі *СДС* та системі *СІ* за стандартної температури.

Розв'язання.



має вигляд

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{p_E'^e \cdot p_F'^f}{p_A'^a \cdot p_B'^b} - \ln K_p \right],$$

де $p_F'^f, p_E'^e, p_A'^a, p_B'^b$ — нерівноважні парціальні тиски відповідних учасників процесу; K_p — константа рівноваги реакції.

Якщо припустити, що всі парціальні тиски $p' = 1 \text{ атм}$, отримаємо:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

звідки

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

Значення K_p , які розраховані за цією формулою, завжди виражені в *атм*.

Таблиця – Одиниці виміру констант рівноваги

Система виміру	$СДС$	$СІ$
Константа рівноваги		
K_p	$[атм]^{\Delta n}$	$[Па]^{\Delta n} = \left[\frac{Н}{м^2} \right]^{\Delta n}$
K_c	$\left[\frac{моль}{л} \right]^{\Delta n}$	$\left[\frac{моль}{м^3} \right]^{\Delta n}$

Позначимо: $K_p [атм]^{\Delta n}$, $K_p' [Па]^{\Delta n}$, $K_c \left[\frac{моль}{л} \right]^{\Delta n}$, $K_c' \left[\frac{моль}{м^3} \right]^{\Delta n}$.

$$K_p' = K_p (1,013 \cdot 10^5)^{\Delta n}, \quad K_c' = K_c (1000)^{\Delta n},$$

де Δn – зміна кількості молів газоподібних речовин у результаті перебігу хімічної реакції.

Для наведеної у задачі реакції $\Delta G_{x.p.}^0 = -28,48 \left[\frac{кДж}{моль} \right]$.

$$\ln K_{p,298} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot 298} = -\frac{-28,48 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = 11,50,$$

звідси

$$K_{p,298} = e^{11,50} = 9,88 \cdot 10^4 [атм]^{-1}.$$

У системі $СІ$

$$K_{p,298}' = K_{p,298} (1,013 \cdot 10^5)^{\Delta n} = 9,88 \cdot 10^4 (1,013 \cdot 10^5)^{-1} = 0,97 [Па]^{-1}.$$

Зв'язок між K_p та K_c виражається рівнянням:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

оскільки K_p виражена в атмосферах, то значення $R = 0,082 \left[\frac{атм}{моль \cdot К} \right]$,

звідси

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{9,88 \cdot 10^4}{(0,082 \cdot 298)^{-1}} = 2,41 \cdot 10^6 \left[\frac{моль}{л} \right]^{-1}.$$

У системі CI

$$K'_c = K_c(1000)^{\Delta n} = 2,41 \cdot 10^6 (1000)^{-1} = 2,41 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right]^{-1}.$$

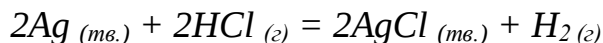
Таким чином, у системі CDC та системі CI за стандартної температури

$$K_p = 9,88 \cdot 10^4 [\text{атм}]^{-1}, K'_p = 0,97 [\text{Па}]^{-1}, K_c = 2,41 \cdot 10^6 \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]^{-1}, K'_c = 2,41 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right]^{-1}.$$

Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

Задача 2.

Як для хімічної реакції



можна вплинути на рівноважний вихід її продуктів, змінюючи температуру та тиск у системі?

Розв'язання.

Згідно з *принципом Ле Шательє*: якщо на систему, яка знаходиться в рівновазі, чинити вплив зовні, то в ній будуть перебігати процеси, що протидіють цьому впливу.

Вплив температури на величину K_p ілюструє *рівняння ізобари* хімічної реакції:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

де $\frac{d \ln K_p}{dT}$ – температурний коефіцієнт рівняння ізобари хімічної реакції;

ΔH – тепловий ефект хімічного процесу; T – температура.

Аналіз рівняння ізобари хімічної реакції призводить до висновку:

якщо реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$), $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, то з підвищенням температури K_p зменшується і рівновага зміщується ліворуч;

якщо ж реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, то з підвищенням температури K_p збільшується і рівновага зміщується праворуч.

Для наведеної у задачі реакції $\Delta H_{x.p.}^0 = -68,94 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$, тобто $\Delta H < 0$. Це означає, що з підвищенням температури константа рівноваги буде зменшуватись, а рівновага зміщуватися ліворуч.

Тиск не впливає на величину константи рівноваги. Він може лише впливати на положення рівноваги, а напрямок зміщення рівноваги визначається за *принципом Ле Шательє*.

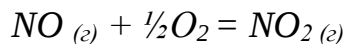
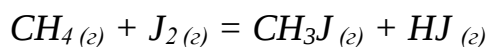
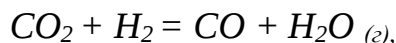
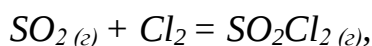
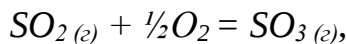
Якщо $\Delta n_{x.p.} > 0$, то з підвищенням тиску рівновага буде зміщуватися ліворуч; якщо $\Delta n_{x.p.} < 0$, то з підвищенням тиску рівновага буде зміщуватися праворуч; якщо $\Delta n_{x.p.} = 0$, тиск не впливає на положення рівноваги.

Для наведеної в задачі реакції $\Delta n_{x.p.} = -1$, тобто $\Delta n_{x.p.} < 0$. Це означає, що зі збільшенням тиску рівновага буде зміщуватися праворуч.

Отже, щоб збільшити рівноважний вихід продуктів реакції потрібно зменшити температуру та збільшити тиск.

Завдання для самостійного опрацювання

Для хімічних реакцій



- розрахувати K_p , K_p' , K_c , K_c' за температури 298 K;

- визначити, як зміниться константа рівноваги реакцій зі зміною температури та тиску.

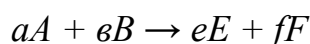
Розділ 2. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Кінетика простих реакцій. Методи визначення порядку реакції

За умови незмінного об'єму під *швидкістю хімічної реакції* розуміють зміну концентрації будь-якого з її учасників за одиницю часу:

$$\nu = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Відповідно до *закону діючих мас*, швидкість елементарної хімічної реакції



у будь-який момент часу виражається рівнянням:

$$\nu = k_1 c_A^a c_B^b \quad \text{або} \quad \nu = k_2 p_A^a p_B^b,$$

де k_1, k_2 – константи швидкості реакції, які чисельно дорівнюють швидкості за одиничних концентрацій (чи тисків); c_A, c_B – концентрації реагуючих речовин; p_A, p_B – парціальні тиски реагуючих речовин.

Математична залежність швидкості хімічної реакції від концентрації (парціальних тисків) реагуючих речовин називається *кінетичним рівнянням*. Вона має вигляд степеневого рівняння, в якому показники степеня при добутках концентрацій називають порядком реакції за даною речовиною. Сума показників степеня у кінетичному рівнянні – загальний порядок реакції.

Якщо реакція елементарна, одностадійна, механізм її перебігу розкривається хімічним рівнянням реакції, то порядок реакції дорівнює відповідним стехіометричним коефіцієнтам рівняння реакції:

$$\nu = k_1 c_A^a c_B^b, \quad n = a + b.$$

Якщо ж реакція складна, багатостадійна, то показники степеня при концентраціях реагентів відрізняються від стехіометричних коефіцієнтів.

Тоді,

$$\nu = k c_A^p c_B^q, \quad n = p + q.$$

Швидкість таких реакцій визначає найповільніша (лімітуюча) стадія.

За порядком хімічні реакції поділяють на: реакції першого, другого, третього, нульового та дробового порядку. Порядок складних хімічних реакцій можна визначити тільки експериментально. Найчастіше зустрічаються реакції першого, другого, рідше третього порядку.

Константа швидкості хімічної реакції є індивідуальною характеристикою швидкості даної реакції. Вона не залежить від концентрації, визначається природою реагуючих речовин і за даної температури є величиною сталою.

Ґрунтуючись на законі діючих мас для реакцій різних порядків, можна вивести рівняння для обчислення константи швидкості реакції:

$$\text{для першого порядку } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c},$$

$$\text{для другого порядку } k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right),$$

$$\text{для третього порядку } k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right),$$

де τ – час, c_0 – початкова концентрація, c – концентрація у даний момент часу τ .

Одиниці виміру константи швидкості визначаються кінетичним рівнянням даної реакції. Одиниці виміру константи швидкості реакції першого порядку $[\tau^{-1}]$, другого $[\tau^{-1} \cdot c^{-1}]$, третього $[\tau^{-1} \cdot c^{-2}]$.

Константу швидкості хімічної реакції можна визначити тільки експериментально. Це означає, що реакцію необхідно дослідити, тобто поставити експеримент та визначити, як змінюється концентрація одного з компонентів реакції з часом. Результатом такого дослідження, як правило, є таблиця, в якій наведена залежність концентрації однієї з вихідних речовин або продуктів реакції від часу. Ці дані називаються *кінетичними даними*. Часто кінетичні дані являють собою зміну деякої фізичної властивості вихідних речовин або продуктів реакції за перебігом реакції, зокрема, об'єму

компонентів реакції. Існує декілька методів обробки кінетичних даних з метою визначення порядку хімічної реакції.

Розглянемо метод, який називається *методом підстановки*. Сутність методу полягає у тому, що кінетичні дані підставляються у те чи інше кінетичне рівняння і підбирається таке рівняння, для якого константа швидкості реакції не залежить від часу для декількох його значень та поточної концентрації. При цьому доцільно починати з рівняння реакції першого порядку, тому що реакції першого порядку, як уже зазначалось, зустрічаються частіше, ніж другого, а тим більше третього.

Задача 1.

У реакції першого порядку 20% вихідної речовини прореагувало за 4 год. Розрахувати скільки відсотків речовини прореагує за 7 год.

Розв'язання.

Оскільки реакція першого порядку, то $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$.

$c_0 = 1$, $c = 0,8$ [моль/л], так як реакція пройшла на 20%.

Тоді, $k = \frac{1}{4} \ln \frac{1}{0,8} = 5,57 \cdot 10^{-2} [\text{год}^{-1}]$.

Звідси $c = e^{k\tau} = e^{5,57 \cdot 10^{-2} \cdot 7} = 0,67$.

Враховуючи, що $c_0 = 1$, $c = 1 - 0,67 = 0,33$ [моль/л].

Отже, за 7 год реакція пройде на 33%.

Задача 2.

За кінетичними даними для деякої хімічної реакції, які наведені нижче, визначити порядок реакції, розмірність константи швидкості та концентрацію вихідних речовин для зазначеного часу:

τ , хв	0	5	10	15	20	25
c , моль/л	?	1,00	0,500	?	0,125	0,0625

Розв'язання.

Спочатку запишемо рівняння для розрахунку константи швидкості реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Розрахуємо декілька констант, кожний раз приймаючи за c_0 одну з поточних концентрацій, уважно стежачи за відповідністю часу і поточною концентрацією:

$$k_1 = 1/5 \ln(1/0,5) = 0,1386 \text{ [хв}^{-1}\text{]},$$

$$k_2 = 1/15 \ln(1/0,125) = 0,1386 \text{ [хв}^{-1}\text{]},$$

$$k_3 = 1/20 \ln(1/0,0625) = 0,1386 \text{ [хв}^{-1}\text{]},$$

$$k_4 = 1/10 \ln(0,5/0,125) = 0,1386 \text{ [хв}^{-1}\text{]},$$

$$k_5 = 1/15 \ln(0,5/0,0625) = 0,1386 \text{ [хв}^{-1}\text{]},$$

$$k_6 = 1/5 \ln(0,125/0,0625) = 0,1386 \text{ [хв}^{-1}\text{]}.$$

Як видно $k_1 = k_2 = \dots = k_6$. Це означає, що реакція є реакцією першого порядку ($n = 1$).

Кінетичні дані цієї задачі для наочності явно ідеалізовані. На практиці ж значення констант іноді відрізняються суттєво, але якщо кінетичне рівняння, яке було використано для розрахунку, зовсім не відповідає порядку реакції, то розбіжність констант буде явною. У разі значних розбіжностей робимо висновок, що реакція не першого порядку і підставляємо кінетичні дані у кінетичне рівняння реакції другого чи третього порядку. У нашому випадку і без цих розрахунків видно, що реакція першого порядку, тому що за однакові проміжки часу концентрація зменшується удвічі, а це характерно тільки для реакцій першого порядку.

Якщо відома константа швидкості та будь-яке значення поточної концентрації, то можна розрахувати іншу поточну концентрацію за вже відомим кінетичним рівнянням. Нехай концентрація вихідної речовини до початку реакції має значення:

$$0,1386 = 1/5 \ln(c_0/1),$$

$$\text{тоді } c_0 = 1,999 \approx 2 \text{ моль/л, } c_{15 \text{ хв}} = 0,225 \text{ [моль/л]}.$$

$$\text{Таким чином, } n = 1, k = 0,1386 \text{ [хв}^{-1}\text{]}, c_{15 \text{ хв}} = 0,225 \text{ [моль/л]}.$$

Вплив температури на швидкість хімічної реакції

З підвищенням температури швидкість хімічної реакції збільшується. Для приблизної оцінки впливу температури на швидкість хімічної реакції користуються емпіричним правилом Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа.

Підвищення температури на кожні 10 K збільшує швидкість більшості хімічних реакцій у 2 – 4 рази:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \text{ чи } \frac{k_{T+10n}}{k_T} = \gamma^n ,$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції; n – будь-яке ціле чи дробове число.

Температурний коефіцієнт можна визначити, якщо відомі константи швидкості для двох будь-яких температур:

$$\gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} .$$

Використовуючи це рівняння, обчислюють константу швидкості хімічної реакції за іншої температури, якщо відомі температурний коефіцієнт та константа швидкості за однієї температури.

Температурний коефіцієнт має постійне значення для невеликих інтервалів температур. З підвищенням температури γ зменшується.

У більш широкому діапазоні температур залежність константи швидкості хімічної реакції від температури описується *рівнянням Арреніуса*:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \text{ - диференціальна форма,}$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ - інтегральна форма,}$$

де E_A – енергія активації реакції, яка дорівнює надлишковій енергії, що необхідна для здійснення елементарного акту реакції. Вона мало залежить від температури та є величиною сталою для даної реакції.

Якщо відомі константи швидкості для двох температур, рівняння Арреніуса дозволяє розрахувати енергію активації, а потім і константу швидкості за іншої температури.

За величиною енергії активації можна робити висновки щодо швидкості перебігу процесу. Чим менше значення енергії активації, тим швидше перебігає процес. Для більшості хімічних реакцій величина енергії активації знаходиться у межах $80 - 240 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$.

Задача 3.

Розрахувати енергію активації та константу швидкості за температури 800 K , якщо константи швидкості цієї реакції за температури 629 та 716 K дорівнюють відповідно $2,5 \cdot 10^{-3}$ та $0,14 \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$.

Розв'язання.

Перетворюючи рівняння Арреніуса відносно енергії активації маємо:

$$E_A = \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} RT_2 T_1}{T_2 - T_1}.$$

$$\text{Тоді, } E_A = \frac{\ln \frac{0,14}{0,0025} 8,31 \cdot 716 \cdot 629}{716 - 629} = 173160 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] = 173,16 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

З рівняння Арреніуса також отримаємо:

$$\ln k_{T_2} = \ln k_{T_1} + \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

Приймаємо, що $T_1 = 716 \text{ K}$, $T_2 = 800 \text{ K}$.

$$\text{Розраховуємо } \ln k_{800} = \ln 0,14 + \frac{173000 \cdot (800 - 716)}{8,31 \cdot 800 \cdot 716} = -1,966 + 3,053 = 1,087.$$

$$\text{Тоді, } k_{800} = e^{1,087} = 2,97 \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right].$$

$$\text{Таким чином, } E_A = 173,16 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right], k_{800} = 2,97 \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right].$$

Можна також розрахувати константу швидкості за даної температури через температурний коефіцієнт, попередньо визначивши γ за рівнянням правила Вант-Гоффа з двох відомих констант швидкості. Але такий розрахунок дає менш точне значення.

Задача 4.

Визначити у скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції при підвищенні температури від 20 до 50 $^{\circ}\text{C}$, якщо температурний коефіцієнт дорівнює 2,2.

Розв'язання.

Із рівняння правила Вант-Гоффа можемо записати:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \left(\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} \right) = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2,2^{\frac{50 - 30}{10}} = 4,84.$$

Отже, швидкість хімічної реакції збільшиться у 4,84 рази.

Задача 5.

За якої температури, що відрізняється від стандартної, необхідно проводити реакцію, щоб її швидкість збільшилась у 40 разів? Температурний коефіцієнт складає 3,2.

Розв'язання.

Якщо рівняння правила Вант-Гоффа прологарифмувати, отримаємо:

$$\frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma = \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}.$$

$$\text{Тоді, } \frac{T_2 - 25}{10} \lg 3,2 = \lg 40, (T_2 - 25) \cdot 1,5 = 1,6 \Rightarrow T_2 = 35,6^{\circ}\text{C}.$$

Таким чином, реакцію необхідно проводити за температури 35,6 $^{\circ}\text{C}$.

Завдання для самостійного опрацювання

1. У реакції першого порядку прореагувало 25% вихідної речовини за 0,7 год. Скільки відсотків цієї речовини прореагує за 3,8 год?

2. Розрахувати, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 0,5 год, якщо константа швидкості реакції дорівнює $5 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$.

3. За кінетичними даними для деякої хімічної реакції, що наведені нижче, визначити порядок реакції, розмірність константи швидкості та концентрацію вихідних речовин для зазначеного часу:

$\tau, \text{ хв}$	5	7	9	12
$c, \text{ моль/л}$	1,00	?	0,0769	0,0455

4. За відомими даними для деякої хімічної реакції, що характеризують її кінетику, розрахувати відсутні у таблиці дані:

T_1, K	k_1	T_2, K	k_2	$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \left(\frac{\nu_{T_2}}{\nu_{T_1}} \right)$	$E_A, \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	γ
298	0,002	338	0,03	-	-	-
423	-	500	3,4	-	150	-
320	4,0	350	-	-	-	2,1
313	0,1	-	0,5	-	69	-
400	20	600	-	100	-	-
283	-	315	2,05	-	85	-
350	3,5	370	-	20	80	-
323	1,0	353	-	-	70	-

Розділ 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ

Правило фаз. Однокомпонентні системи

Фаза – це сукупність однорідних частин системи, які мають однаковий хімічний склад та термодинамічні властивості і відокремлені від інших однорідних частин поверхнею поділу. За числом фаз «Ф» розрізняють системи однофазні (суміш газів, розбавлені розчини солей у воді, розплави), двофазні (рідина у рівновазі з паром, розплав-кристали, суміш кристалів тощо).

Складова частина системи – це кожна речовина, яка може бути виділена з системи і спроможна існувати в ізольованому вигляді. Так, водний розчин, в якому присутні іони K^+ , Na^+ , Cl^- , Br^- , H^+ , OH^- містить п'ять складових частин KCl , KBr , $NaNO_3$, $NaCl$, H_2O .

Компоненти – це незалежні складові частини системи, концентрації яких не залежать одна від одної і можуть бути змінені довільно. Концентрації складових частин пов'язані умовою хімічної рівноваги (якщо між ними можлива хімічна взаємодія), чи умовами стехіометричного співвідношення. Кількість компонентів системи «К» дорівнює числу складових частин системи мінус число рівнянь зв'язку.

Задача 1.

Визначити кількість компонентів системи, яка складається з кристалічного амоній хлориду та газоподібних аміаку і хлоридної кислоти.

Розв'язання.

Система складається з трьох складових частин, між якими можлива хімічна взаємодія $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$. Рівняння зв'язку $K_p = p_{NH_3} \cdot p_{HCl}$. Така система – двокомпонентна. Якщо задати ще одну умову: $p_{NH_3} = p_{HCl}$, то система буде однокомпонентною.

Отже, для утворення обох фаз достатньо буде одного амоній хлориду.

Число *ступенів свободи* «С» – це число параметрів системи, які можна довільно і незалежно один від одного змінювати у певних межах, не

викликаючи при цьому зміни числа фаз системи. Зазвичай такими параметрами є температура, тиск та концентрація компонентів. За числом ступенів свободи розрізняють системи:

інваріантні ($C = 0$), моноваріантні ($C = 1$), біваріантні ($C = 2$) і т.д.

Правило фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + 2,$$

де цифра «2» означає, що на систему впливає тиск і температура.

Якщо система розглядається за будь-якого сталого параметру, зокрема, за постійного тиску чи температури, то число ступенів свободи зменшується:

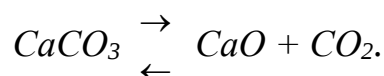
$$C = K - \Phi + 1.$$

Задача 2.

Визначити варіантність системи, яка утворюється при термічному розкладі кальцій карбонату.

Розв'язання.

Запишемо рівняння хімічної реакції:



Система є гетерогенною, $\Phi = 3$ (дві тверді та одна газоподібна фази). Складових частин три, рівняння зв'язку одне $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Число ступенів свободи $C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$.

Отже, система є моноваріантною, тобто довільно можна змінювати лише один параметр.

Однокомпонентні системи

Для однокомпонентної системи правило фаз виражається наступним чином:

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$

Це означає, що для відображення стану системи на діаграмі необхідні дві координатні осі. Зазвичай фазову діаграму будують у координатах $p - T$. Поля діаграми відповідають однофазним системам - кристалічній, рідкій та газоподібній (число ступенів свободи $C = 2$). У межах поля можна довільно

змінювати обидва параметри. Лінії відповідають умовам рівноваги між фазами ($\Phi = 2, C = 1$).

Діаграми зазвичай будують за експериментальними даними, але лінії рівноваг можуть бути розраховані за рівнянням *Клаузіуса-Клапейрона*.

Для процесу випаровування рівняння Клаузіуса-Клапейрона має вигляд:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

де ΔH – теплота фазового переходу.

Після інтегрування, взявши визначений інтеграл, рівняння Клаузіуса-Клапейрона можна переписати відносно ΔH :

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1} T_1 T_2 R}{T_2 - T_1}.$$

Задача 3.

При атмосферному тиску $p = 1 \text{ атм}$ вода кипить за температури 100°C . Розрахувати температуру кипіння води при 2 атм , якщо теплота випаровування води складає $44 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$.

Розв'язання.

Перетворимо рівняння *Клаузіуса-Клапейрона* для визначення T_2 :

$$T_2 = \frac{T_1 \Delta H}{\Delta H - RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}} = \frac{373 \cdot 44000}{44000 - 8,31 \cdot 373 \cdot \ln \frac{2}{1}} = 392,15 \text{ K} = 119,15^\circ\text{C}.$$

Таким чином, при 2 атм температура кипіння води дорівнює $119,15^\circ\text{C}$.

Загальні властивості двокомпонентних систем

Двокомпонентні системи

Для виразу складу двокомпонентних систем чи концентрації компонентів, найчастіше застосовують наступні величини:

молярну частку (x_A) – відношення кількості молів даного компонента до суми молів обох компонентів: $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$;

молярну концентрацію речовини (c) – кількість молів розчиненої речовини, яка знаходиться в 1 л розчину;

моляльність (m) – кількість молів розчиненої речовини у 1000 г розчинника;

масову частку (ω) – кількість грамів розчиненої речовини у 100 г розчину (виражається у відсотках).

Графічно склад двокомпонентної системи відкладається на відрізку прямої, довжина якого приймається рівною одиниці, якщо склад виражається у молярних частках, чи ста одиницям, якщо склад виражено у відсотках. Крайні точки відрізка відповідають чистим компонентам, усі проміжні – сумішам.

Для зображення фазової діаграми двокомпонентної системи необхідні координати: тиск – температура – склад, тобто діаграма повинна бути тримірною, об'ємною. Для спрощення діаграм зазвичай розглядають залежність тиск – склад (за сталої температури) чи температура – склад (за сталою тиску). На кінцях осей складів встановлюють перпендикуляри (ординати), на яких відкладають тиск та температуру.

Розчином називається однофазна система змінного складу, що містить два чи більше компонентів. Розчини можуть бути рідкі, газоподібні (суміш газів), тверді (наприклад, сплав золота з міддю). У рідких розчинах розрізняють розчинену речовину та розчинник. Розчинник – компонент, який міститься у надлишку порівняно з іншими компонентами.

Розрізняють ідеальні, нескінченно розведені та реальні розчини.

Ідеальний розчин – це розчин, утворення якого з компонентів не супроводжується тепловим ефектом і зміною об'єму, а зміна ентропії така ж, як і при суміші ідеальних газів, тобто $\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$, $\Delta S = \Delta S_{id.газ}$. Ідеальні

розчини утворюються речовинами з близькими фізичними та хімічними властивостями.

Нескінченно розведені розчини – це розчини з безмежно малою концентрацією. Їх можна розглядати як ідеальні по відношенню до розчинника.

Реальні розчини – це усі розчини, які не підпорядковуються термодинамічним закономірностям ідеальних і нескінченно розведених розчинів.

Рівновага рідина – тверда фаза

Зниження тиску насиченої пари над розчином призводить до зниження температури його замерзання (кристалізації).

На рисунку зображена залежність тиску насиченої пари від температури для розчинника (лінія ОА), розчину (лінія ВС) і твердого розчинника (лінія НО). За температури кристалізації рідка і тверда фази знаходяться у рівновазі і тиск парів над ними повинен бути однаковим (тобто тоді, коли крива ОА перетне криву ОН). Для чистого розчинника це точка О за тиску p_0 і температури T_0 .

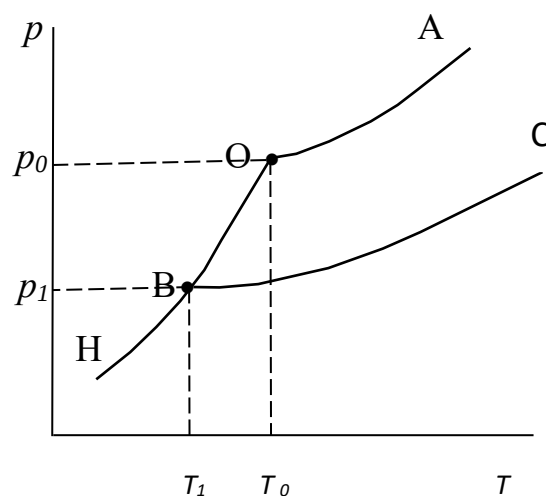


Рис. Зниження температури кристалізації розчину

Температура кристалізації розчину буде визначатися при перетині кривих ВС і ОА точкою В за тиску p_1 і температури T_1 . Тобто, температура кристалізації розчину T_1 буде завжди нижчою ніж температура кристалізації чистого розчинника T_0 .

Зниження температури кристалізації $\Delta T = T_0 - T_1$ пропорційне концентрації розчину:

$$\Delta T = K \cdot m,$$

де m – моляльна концентрація розчину (моляльність) $\left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right]$;

K – кріоскопічна стала (зниження температури кристалізації одномоляльного розчину з властивостями ідеального). Це величина стала і характеризує розчинник, $\left[\frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \right]$.

Кріоскопічна стала для деяких розчинників:

$$H_2O - 1,86; C_6H_6 - 5,1; CCl_4 - 29,8 \left[\frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \right].$$

Задача 4.

Знайти температуру кристалізації розплаву заліза, в якому масова частка сульфору становить 0,2 %. $K_{Fe} = 101,5 \left[\frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \right]$, $T_0 = 1539 \text{ K}$.

Розв'язання.

Якщо речовина B масою m_B грамів з молярною масою M_B розчинена у m_A грамах розчинника, то моляльність розчину m може бути розрахована за формулою:

$$m = \frac{1000 \cdot m_B}{M_B \cdot m_A}.$$

Приймаємо, що $m_S = 0,2 \text{ г}$, тоді $m_{Fe} = 100 - 0,2 = 99,8 \text{ г}$.

$$M_S = 32 \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right].$$

$$\text{Розраховуємо моляльність розчину: } m = \frac{1000 \cdot 0,2}{32 \cdot 99,8} = 0,063 \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right].$$

$$\Delta T = K \cdot m = 101,5 \cdot 0,063 = 6,36 \text{ K}.$$

$$\text{Тоді, } T_{кр.} = T_0 - \Delta T = 1539 - 6,36 = 1532,64 \text{ K}.$$

Таким чином, температура кристалізації розплаву заліза дорівнює 1532,64 K.

Задача 5.

Визначити температуру замерзання водного розчину KCl , в якому масова частка калій хлориду становить 10 %. $K_{H_2O} = 1,86 \left[\frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \right]$, $T_0 = 273 \text{ K}$.

Розв'язання.

Якщо розчинена речовина є електролітом, тобто дисоціює, розкладається на йони, то кількість її частинок у розчині збільшується. Тому зниження тиску насиченої пари у ньому, а відповідно і температури замерзання, буде меншим, ніж у розчині неелектроліту тієї ж самої концентрації.

Ці відхилення у розчинах електроліту враховує ізотонічний коефіцієнт i :

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

де i – ізотонічний коефіцієнт, який показує у скільки разів збільшилась кількість частинок у розчині унаслідок дисоціації; α – ступінь дисоціації сильних електролітів, $\alpha = 1$; n – кількість частинок, на які розклався електроліт.

Враховуючи вищесказане, зниження температури замерзання у таких розчинах буде розраховуватись наступним чином: $\Delta T = i \cdot m \cdot K$.

Оскільки KCl є сильним електролітом, то у розчині він повністю дисоціює на протилежно заряджені йони: $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$. Звідси випливає, що $n = 2$. Тоді, $i = 1 + \alpha(n - 1) = 1 + 1(2 - 1) = 2$.

Для розрахунку моляльності розчину приймаємо, що $m_{KCl} = 10 \text{ г}$, тоді $m_{H_2O} = 100 - 10 = 90 \text{ г}$. $M_{KCl} = 74,5 \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right]$.

Розраховуємо моляльність розчину: $m = \frac{1000 \cdot 10}{74,5 \cdot 90} = 1,49 \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right]$.

$$\Delta T = i \cdot K \cdot m = 2 \cdot 1,86 \cdot 1,49 = 5,54 \text{ K}.$$

$$\text{Тоді, } T_{\text{кр.}} = T_0 - \Delta T = 273 - 5,54 = 267,46 \text{ K}.$$

Таким чином, температура замерзання водного розчину KCl дорівнює $267,46\text{ K}$.

Рівновага рідина – пара

Водний розчин закипає тоді, коли тиск насиченої пари води досягає атмосферного тиску. Відомо, що тиск насиченої пари води над розчином є меншим, ніж над чистою водою, а тому такий розчин буде кипіти за температури вищої, ніж чиста вода.

Зміну температури кипіння розчину можна розрахувати за формулою:
 $\Delta T = E \cdot m$,

де E – ебуліоскопічна стала $\left[\frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \right]$, яка залежить від природи розчинника (вона може бути розрахована для кожного розчинника за його властивостями); m – моляльна концентрація розчину (моляльність) $\left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right]$.

Ебуліоскопічна стала для деяких розчинників:

$$H_2O - 0,52; C_6H_6 - 2,61; CCl_4 - 5,4 \left[\frac{K \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \right].$$

Зазначимо, що рівняння $\Delta T = E \cdot m$ справедливе тільки для випадків, коли розчинена речовина є неелектролітом. Для розчинів електролітів ΔT розраховується з урахуванням ізотонічного коефіцієнту: $\Delta T = i \cdot E \cdot m$,

де i – ізотонічний коефіцієнт.

Задача 6.

Розрахувати температуру кипіння розчину, що вміщує 100 г цукру в 500 г води.

Розв'язання.

Підвищення температури кипіння розчину може бути розраховано за формулою:

$$\Delta T = \frac{1000 \cdot E_{H_2O} \cdot m_{\text{цукру}}}{M_{\text{цукру}} \cdot m_{H_2O}} = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot 100}{342 \cdot 500} = 0,3\text{ K}.$$

Отже, температура кипіння водного розчину: $100 + 0,3 = 100,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Задача 7.

Для розчину, що вміщує 100 г цукру в 500 г води, розрахувати тиск пари за температури $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. $p^0 = 1\text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$.

Розв'язання.

За законом Рауля:

для розведених розчинів тиск насиченої пари розчинника A над розчином p_A пропорційний його молярній частці x_A у розчині

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A,$$

де p_A^0 – тиск насиченої пари чистого розчинника A за сталої температури.

Розрахуємо тиск пари p за сталої температури:

$$p = p^0 \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{цукру}}/M_{\text{цукру}}} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \frac{500/18}{500/18 + 100/342} = 1,002 \cdot 10^5\text{ Па}.$$

Таким чином, тиск пари за температури $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнює $1,002 \cdot 10^5\text{ Па}$.

Завдання для самостійного опрацювання

- Для C_6H_6 , CS_2 , C_8H_{10} , $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, C_6H_{14} та $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ розрахувати температуру кипіння за тиску p . Теплоти випаровування та нормальні температури кипіння наведені у таблиці:

Речовина	$\Delta H_{\text{вип.}}, \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$	$p, \text{ атм}$	$t, ^{\circ}\text{C}$
C_6H_6	31	2	80
CS_2	26,7	3	46
C_8H_{10}	36,4	0,8	139
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	27	2	35
C_6H_{14}	28,9	0,7	69
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	48,6	0,3	197

2. Визначити, за якої температури буде кристалізуватись водний розчин при заданій масовій частці розчиненої речовини. Температура кристалізації чистих речовин, кріоскопічна стала та молекулярна маса розчинених речовин наведені у таблиці:

Розчинник	Розчинена речовина	Масова частка розчиненої речовини, %	$M, \left[\frac{г}{моль} \right]$	$K, \left[\frac{К \cdot кг}{моль} \right]$	Температура кристалізації, $t, ^\circ C$
H_2O	KNO_3	3	101	1,86	100
H_2O	$FeCl_3$	6	162,5	1,86	0
H_2O	$CaCl_2$	5	111	1,86	0
H_2O	NH_4NO_3	4	80	1,86	0

Розділ 4. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Рівновага у розчинах електролітів

Відповідно до *теорії електролітичної дисоціації Арреніуса*, молекули електролітів у відповідних розчинниках із достатньо високою діелектричною сталою дисоціюють на йони, знаки зарядів яких та їх кількість залежать від природи електроліту. За будь-якої концентрації електроліт дисоціює на йони не повністю. У розчинах електролітів існує стан динамічної рівноваги.

Задача 1.

Розрахувати pH сантимольальних розчинів HCl та $NaOH$ за температури $25\text{ }^{\circ}C$.

Розв'язання.

Для сильного електроліту HCl , який дисоціює на гідроген- та хлор- іони

$$pH = - \lg a_{H^+},$$

де a_{H^+} – активність іонів гідрогену.

$$a_{H^+} = m_{H^+} \cdot \gamma_{\pm},$$

де m_{H^+} – моляльна концентрація (моляльність) іонів гідрогену, $\gamma_{\pm}$ – середній іонний коефіцієнт активності (довідникова (таблична) величина).

Так як, хлоридна кислота є сильним електролітом, то $m_{H^+} = m_{\text{розчину}}$.

Записуємо значення $\gamma_{\pm}$ для розчину HCl з моляльністю $0,01\text{ моль/кг}$, $\gamma_{\pm} = 0,904$. Розраховуємо pH сантимольального розчину HCl :

$$pH = - \lg(0,01 \cdot 0,904) = 2,04.$$

Для сильного електроліту $NaOH$, при дисоціації якого відщеплюється гідроксид-іон розраховуємо pOH

$$pOH = - \lg a_{OH^-}.$$

$a_{OH^-} = m_{OH^-} \cdot \gamma_{\pm}$, $m_{OH^-} = m_{\text{розчину}}$, так як $NaOH$ – сильний електроліт.

Записуємо значення $\gamma_{\pm}$ для розчину $NaOH$ з моляльністю $0,01\text{ моль/кг}$, $\gamma_{\pm} = 0,905$.

Розраховуємо pOH сантимольального розчину $NaOH$

$$pOH = -\lg(0,01 \cdot 0,905) = 2,04.$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - 2,04 = 11,96.$$

Таким чином, pH сантимольальних розчинів HCl та $NaOH$ за температури $25\text{ }^{\circ}C$ дорівнює 2,04 та 11,96 відповідно.

Задача 2.

Розрахувати pH децимольного розчину форміатної (мурашиної) кислоти за температури $25\text{ }^{\circ}C$.

Розв'язання.

Для слабкого електроліту форміатної кислоти $HCOOH$

$$pH = -\lg c_{H^+}.$$

c_{H^+} може бути розрахована за відомою константою дисоціації K_d (довідникова (таблична) величина) та концентрацією розчину, виходячи з закону розведення Оствальда:

$$K_d = (\alpha^2 \cdot c) / (1 - \alpha) \approx \alpha^2 \cdot c \Rightarrow c_{H^+} = \alpha \cdot c \approx \sqrt{K_d \cdot c}.$$

$$K_d = 1,772 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Тоді,

$$pH = -\lg(1,772 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1)^{1/2} = 2,38.$$

Отже, pH децимольного розчину форміатної кислоти за температури $25\text{ }^{\circ}C$ дорівнює 2,38.

Електропровідність (електрична провідність) розчинів електролітів

Здатність розчинів електролітів проводити електричний струм кількісно оцінюють за величинами *питомої* та *молярної (еквівалентної) електропровідності*.

Задача 3.

Розрахувати молярну електропровідність, ступінь та константу дисоціації розчину NH_4OH , якщо його концентрація дорівнює $0,1$ моль/л, питома провідність – $0,35 \cdot 10^{-3}$ См/см, температура – $25^\circ C$.

Розв'язання.

Якщо концентрація розчину c виражена в моль/л, то формула для розрахунку молярної електропровідності має вигляд:

$$\lambda = (1000 \cdot \chi) / c,$$

де χ – питома провідність См/см.

$$\lambda = (1000 \cdot 0,35 \cdot 10^{-3}) / 0,1 = 3,5 [(См \cdot см^2)/моль].$$

Розрахуємо ступінь дисоціації розчину:

$$\alpha = \lambda / \lambda_0,$$

де λ_0 – гранична молярна електропровідність, яка дорівнює сумі граничних іонних електропровідностей (довідникова (таблична) величина).

За температури $25^\circ C$

$$\lambda_0 = \lambda_{0 NH_4^+} + \lambda_{0 OH^-} = 73,5 + 198,3 = 271,8 [(См \cdot см^2)/моль].$$

Тоді,
$$\alpha = 3,5 / 271,8 = 0,013.$$

За законом розведення Оствальда:

$$\begin{aligned} K_d &= (\alpha^2 \cdot c) / (1 - \alpha) = \\ &= (0,013^2 \cdot 0,1) / (1 - 0,013) = 1,71 \cdot 10^{-5} [моль/л]. \end{aligned}$$

Отже, $\lambda = 3,5 [(См \cdot см^2)/моль]$, $\alpha = 0,013$, $K_d = 1,71 \cdot 10^{-5} [моль/л]$.

Електродні потенціали. Електрорушійна сила (ЕРС)

Перетворення хімічної енергії в електричну відбувається за допомогою гальванічних (електрохімічних) елементів, що являють собою, зокрема, металеві електроди, занурені у відповідні розчини солей, в яких є йони цих металів. Такі електроди з'єднують між собою електролітичним містком (сифоном). Найважливішою характеристикою електрохімічного елемента є

його *електрорушійна сила*, яка дорівнює різниці електродних потенціалів в умовах рівноваги, коли в елементі не проходить електричний струм.

Задача 4.

Чому дорівнює потенціал мідного електрода в 0,1-моляльному розчині CuCl_2 за температури 25°C ?

Розв'язання.

Потенціал електрода розраховують за *рівнянням Нернста*:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} + 0,059/z \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

де $E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$ – стандартний електродний потенціал (довідникова (таблична) величина), z – кількість електронів у рівнянні електродної реакції ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$), $a_{\text{Cu}^{2+}}$ – активність іонів купруму (активність іонів металу пов'язана з моляльністю співвідношенням:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = m_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\pm},$$

де $\gamma_{\pm}$ – середній іонний коефіцієнт активності, який залежить від концентрації розчину (довідникова (таблична) величина).

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0,337 \text{ В},$$

$$z = 2 \text{ (з рівняння електродної реакції)}.$$

Для децимоляльного розчину CuCl_2 , $\gamma_{\pm} = 0,508$.

$$\text{Тоді, } E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0,337 + 0,059/2 \cdot \lg(0,1 \cdot 0,508) = 0,299 \text{ В}.$$

Таким чином, потенціал мідного електрода в 0,1-моляльному розчині CuCl_2 за температури 25°C дорівнює 0,299 В.

Задача 5.

Скласти схему та розрахувати стандартну величину $E_{\text{РС}}$ гальванічного елемента, який складається з цинкового ($\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$) та магнієвого ($\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$) електродів.

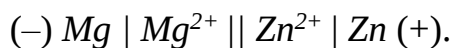
Розв'язання.

За правилом запису гальванічних елементів: ліворуч записують електрод з меншим потенціалом, праворуч – з більшим.

У таблиці стандартних електродних потенціалів знаходимо:

$$E^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0,763 \text{ В}, \quad E^0_{Mg^{2+}|Mg} = -2,363 \text{ В}.$$

Запишемо схему гальванічного елемента:



Стандартна величина EPC елемента дорівнює різниці стандартних електродних потенціалів додатного (катода) та від'ємного (анода) електродів:

$$E^0 = E^0_+ - E^0_- = -0,763 - (-2,363) = 1,6 \text{ В}.$$

Отже, стандартна величина EPC гальванічного елемента, який складається з цинкового та магнієвого електродів за схемою $(-) Mg | Mg^{2+} || Zn^{2+} | Zn (+)$, дорівнює 1,6 В.

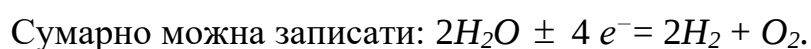
Електроліз

Електролізом називається процес, в якому хімічна реакція перебігає під дією електричного струму. Часто у розчині електроліту присутні декілька видів катіонів та аніонів, а тому необхідно визначити, які іони будуть розряджатися під час електролізу на катоді та аноді.

При електролізі на електроди подається постійний струм, завдяки якому в розчині створюється градієнт електричного поля. Під дією цього поля йони рухаються (мігрують) у розчині відповідно до знаку їх заряду, а саме, катіони до катода, а аніони до анода. Джерело постійного струму створює надлишок вільних електронів у кристалічній решітці катода і зменшує концентрацію електронів у кристалічній решітці анода. Катод та анод, залежно від прикладеної до них напруги, стають сильним відновником та окисником, відповідно, тобто катод - це донор, а анод - акцептор електронів. Так, при електролізі водного розчину натрій сульфату на інертних електродах, тобто таких, які не окиснюються і не відновлюються під дією електричного струму (платинові, вугільні), на катоді буде відновлюватись іон гідрогену, тому що стандартний електродний потенціал водню більший, ніж натрію (0,00 та -2,71 В, відповідно).

Відносно того, які йони будуть розряджатися на катоді та аноді, є загальне правило, яке можна сформулювати наступним чином:

на катоді розряджаються, передусім ті йони, стандартний електродний потенціал яких більший, а на аноді – ті, стандартний електродний потенціал яких менший. Виходячи з цього правила можна визначити, які речовини виділяються на електродах із водного розчину натрій сульфату під дією електричного струму:



Виділяється дві газоподібні речовини: на катоді – водень, а на аноді – кисень. Якщо катодний простір відділити від анодного, то ці гази можна збирати в окремі ємності.

Таким чином, у наведеному прикладі під дією електричного струму вода розкладається на водень та кисень, іони натрію та сульфат-іони не змінюються, розчин концентрується внаслідок зменшення у ньому розчинника (води).

Задача 6.

Розрахувати масу срібла, що перетворюється при електролізі водного розчину $AgCl$ за сили струму 1 А впродовж $0,5\text{ год}$. Вихід за струмом дорівнює 90% .

Розв'язання.

За законами *Фарадея* масу речовини, що перетворюється при електролізі на катоді або аноді, розраховують за рівнянням:

$$m_{\text{В}}^{\text{теор.}} = \frac{Q \cdot M_{\text{екв.}}}{F} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{екв.}}}{F},$$

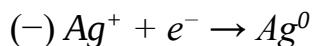
де Q – кількість електрики, пропущеної через розчин, Кл або $\text{А} \cdot \text{год}$; $M_{\text{екв.}}$ – хімічний еквівалент речовини; F – стала *Фарадея* ($96500\text{ Кл (А} \cdot \text{с)}$ або $26,8\text{ А} \cdot \text{год.}$); I – сила струму, А ; τ – тривалість електролізу, с або год .

Хімічний еквівалент речовини можна розрахувати як:

$$M_{екв.} = \frac{M_B}{z},$$

де M_B – молярна маса речовини, що перетворюється при електролізі, г/моль, z – кількість електронів у рівнянні електродної реакції.

Теоретична маса срібла, що перетворюється на катоді, який при електролізі є від'ємним електродом, за рівнянням електродної реакції



($z = 1$, $M_{Ag} = 107,868$ г/моль)

дорівнює:

$$m_{Ag}^{теор.} = \frac{1 \cdot 0,5 \cdot (107,868 / 1)}{26,8} = 2,012 \text{ г.}$$

Вихід за струмом є величиною, яка дорівнює відношенню маси речовини, що перетворюється при електролізі, визначеної практично, до маси речовини, розрахованої теоретично

$$B_c = (m_B^{np.} / m_B^{теор.}) \cdot 100\%.$$

Тоді, враховуючи, що за умовою задачі $B_c = 90\%$, маємо

$$m_{Ag}^{np.} = 2,012 \cdot 0,9 = 1,811 \text{ г.}$$

Таким чином, маса срібла, що перетворюється при електролізі водного розчину $AgCl$, дорівнює 1,811 г.

Завдання для самостійного опрацювання

1. Розрахувати ступінь дисоціації сантимольного розчину ацетатної (оцтової) кислоти.
2. Чому дорівнює pH децимолярного водного розчину хлоридної кислоти?
3. Визначити питому електропровідність розчину, якщо його опір, виміряний за допомогою посудини з константою, рівною $1,5 \text{ м}^{-1}$, складає 5250 Ом .

4. Розрахувати значення електродного потенціалу мідної пластинки, зануреної в одномолярний розчин купрум (II) сульфату за с.у.

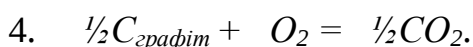
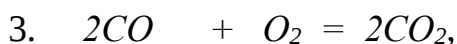
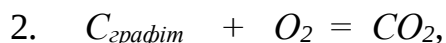
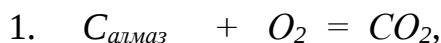
5. Розрахувати E_{PC} гальванічного елемента $Zn | ZnSO_4 || NiSO_4 | Ni$ за с.у. Написати електрохімічну реакцію, на якій ґрунтується робота цього елемента.

6. Як зміниться маса мідних катода та анода під час електролізу водного розчину $CuSO_4$ впродовж 5 год за сили струму 5 А?

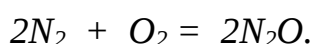
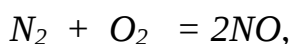
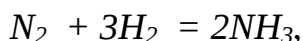
ПІДГОТОВКА ДО МОДУЛЬНОЇ КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ

Хімічна термодинаміка. Хімічна рівновага

1. Чи може замкнута система поглинати або ж віддавати енергію у навколишнє середовище?
2. За яких умов: стандартних чи нормальних температура системи є більшою?
3. Чи має математичне обґрунтування перший закон термодинаміки?
4. За яких умов нагрівання газу буде супроводжуватись тільки зміною внутрішньої енергії системи?
5. Тепловий ефект якої з наведених нижче хімічних реакцій відповідає стандартній теплоті (ентальпії) утворення вуглекислого газу?



6. Як співвідносяться між собою ΔH та ΔU для реакцій:



7. Розрахуйте теплоємність води за температури $80^\circ C$ в Дж/(г·К).
8. Розрахуйте наближено, яка кількість теплоти необхідна для нагрівання 1 м^3 кисню від температури 25 до $125^\circ C$ за постійного об'єму.
9. Якого знаку можуть набувати значення зміни теплоємності у результаті перебігу хімічних реакцій?
10. Чи може мати екстремум залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури?
11. Розрахуйте наближено зміну ентропії при нагріванні 1 моля води від температури 25 до $50^\circ C$.

12. Розрахуйте зміну ентропії при переході 1 моля води з рідкого стану до кристалічного за температури 0°C .
13. Розрахуйте зміну ентропії для реакції $\text{CaO}_{(тв.)} + \text{SO}_{3(г)} = \text{CaSO}_{4(тв.)}$ за стандартних умов (с.у.).
14. Знак якої термодинамічної величини визначає можливість самочинного перебігу хімічної реакції за певних умов?
15. Запишіть рівняння, яке пов'язує між собою $\Delta G_{x.p.}$ та $\Delta F_{x.p.}$.
16. Розрахуйте можливість самочинного перебігу реакції $\text{Cl}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{ClO}_2$ за с.у.
17. Збільшується чи зменшується зміна ізобарного потенціалу хімічної реакції за умови підвищення температури?
18. Розрахуйте наближено температуру, вище якої реакція $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ буде перебігати самочинно.
19. Дайте визначення та схематично поясніть стан хімічної рівноваги.
20. У якому напрямку буде зміщуватись рівновага реакції $\text{S}_{(тв.)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)}$ зі збільшенням температури та тиску?
21. У якому напрямку буде зміщуватись рівновага реакції $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$, якщо до системи додати один з компонентів реакції?
22. Які умови повинні виконуватись для встановлення стану рівноваги в закритих системах?
23. Чому дорівнює стандартний хімічний потенціал чистої речовини?
24. Які ознаки рівноваги в ізольованих, закритих та відкритих системах?
25. Яка розмірність константи рівноваги для реакції $\text{CaCO}_{3(тв.)} = \text{CaO}_{(тв.)} + \text{CO}_{2(г)}$ у системі CI ?
26. Який фізичний зміст константи рівноваги хімічних реакцій?
27. Чи будуть рівними константи рівноваги K_p та K_c для реакції $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2$?

28. Запишіть рівняння, яке пов'язує зміну ізобарного потенціалу в результаті перебігу хімічної реакції (ΔG) та константу рівноваги цієї реакції (K_p).

29. Розрахуйте константу рівноваги реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ за с.у.

30. Чи залежать значення та розмірність константи рівноваги хімічних реакцій від вигляду рівняння, що описує цей процес?

31. Визначте за допомогою Δn , значення якої з констант K_p чи K_c є більшим для реакції $MgO + CO_2 = MgCO_3$.

32. Розрахуйте K_p та K_c з розмірністю в системі CI та $СДС$ за с.у. для реакції $CaO_{(тв.)} + SO_{3(г)} = CaSO_{4(тв.)}$.

33. Чому дорівнюють рівноважні парціальні тиски газів B та C для реакції $A_{(тв.)} + B_{(г)} = C_{(г)}$ за с.у. та $K_p = 30$?

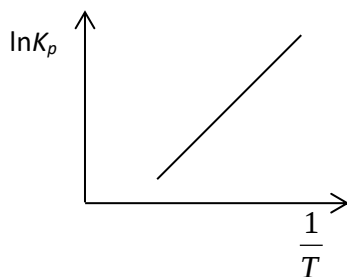
34. Записавши рівняння ізобари, розрахуйте константу рівноваги деякої реакції за температури $100^\circ C$, якщо $K_{p298} = 1$, а $\Delta H_{298} = -50 \text{ кДж/моль}$.

35. Які рівняння виражають зв'язок констант рівноваги хімічних реакцій K_p та K_c з температурою та тепловим ефектом реакції?

36. Як вплине підвищення температури та тиску на стан рівноваги та константу рівноваги у системі $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$?

37. У скільки разів збільшиться чи зменшиться константа рівноваги реакції з підвищенням температури від 25 до $50^\circ C$, якщо $\Delta H_{298} = 70 \text{ кДж/моль}$?

38. Який висновок можна зробити, аналізуючи наступну графічну залежність:



39. Чому дорівнює константа рівноваги K_c за с.у. для реакції $MgO_{(кр)} + CO_{2(г)} = MgCO_{3(кр)}$, якщо за цих же умов константа $K_p = 3,2 \cdot 10^8 \text{ атм}^{-1}$?

40. Розрахуйте константу рівноваги K_p в $\text{атм}^{-0,5}$ за с.у. для реакції $Cd_{(кр)} + \frac{1}{2} O_{2(г)} = CdO_{(кр)}$.

Хімічна кінетика

1. Виразіть швидкість деякої хімічної реакції $2A + 3B = 3E + F$ через зміну концентрації кожного з компонентів реакції.

2. Які основні фактори впливають на швидкість хімічних реакцій?

3. Для яких хімічних реакцій використання закону діючих мас є правомірним?

4. За допомогою якого рівняння можна пов'язати швидкість складних хімічних реакцій з концентрацією вихідних речовин?

5. Розрахуйте, за скільки годин реакція першого порядку пройде на 99 %, якщо відомо, що час її напівперетворення дорівнює 30 хв?

6. Розрахуйте, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 0,5 год, якщо константа швидкості реакції $k = 5 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$.

7. Виведіть кінетичне рівняння реакції другого порядку, рівняння для часу напівперетворення та розмірність константи швидкості.

8. За кінетичними даними для деякої хімічної реакції, які наведені нижче, визначте порядок реакції, розмірність константи швидкості та концентрацію вихідної речовини для того часу, для якого вона не вказана:

$\tau, \text{хв}$	5	7	9	12
$c, \text{моль/л}$	1,00	?	0,0769	0,0455

9. Які бувають типи складних хімічних реакцій?

10. Які хімічні реакції називають паралельними?

11. Якою стадією визначається швидкість послідовної хімічної реакції?
12. Чому дорівнює швидкість оборотної хімічної реакції?
13. Які хімічні реакції називаються спряженими?
14. У скільки разів наближено збільшиться швидкість хімічної реакції, якщо її проводити не за температури 25, а за 45 °C?
15. Розрахуйте температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції, якщо відомо, що її швидкість за температур 50 та 25 °C відрізняється в 8,5 рази.
16. Розрахуйте, за якої температури хімічна реакція закінчиться в 5 разів швидше ($\gamma = 3$), якщо відомо, що за температури 20 °C вона закінчується за 30 хв.
17. Які дані необхідні для розрахунку енергії активації хімічної реакції?
18. Розрахуйте енергію активації хімічної реакції, для якої температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 3,5 у діапазоні температур 25 – 50 °C.
19. Який зв'язок між енергією активації прямої та зворотної реакції?
20. Які хімічні реакції називають ланцюговими?
21. Опишіть механізм перебігу фотохімічних реакцій.
22. Які процеси називають гетерогенними? Які основні етапи можна виділити у гетерогенному процесі?
23. Що називається коефіцієнтом дифузії? Як коефіцієнт дифузії залежить від температури?
24. Що таке дифузійна та кінетична області гетерогенного хімічного процесу?
25. Як експериментально визначити лімітуючу стадію гетерогенної хімічної реакції?
26. У чому полягають загальні особливості каталізу?
27. Які речовини називають каталізаторами? Наведіть основні властивості каталізаторів
28. Опишіть механізми та енергетичні діаграми гомогенного та гетерогенного каталізу.

29. Які реакції називають топохімічними?

30. Що таке ступінь перетворення? Як ступінь перетворення та швидкість реакції змінюються протягом часу?

Фазові рівноваги. Електрохімія

1. Запишіть правило фаз Гіббса та назвіть величини, які до нього входять.

2. Розрахуйте кількість компонентів у системі $NH_4Cl_{(тв.)} = NH_{3(г)} + Cl_{2(г)}$.

3. Розрахуйте за допомогою правила фаз Гіббса максимально можливе число фаз, що знаходяться в стані рівноваги, в однокомпонентній системі за умови змінних температури та тиску.

4. Чому дорівнює температура кипіння води за зовнішнього тиску 2 атм?

5. Розрахуйте тиск насиченої пари води за температури 150 °C.

6. Розрахуйте мольну частку розчину, що складається з 15 г сульфатної кислоти та 35 г води.

7. Наведіть основні закономірності розчинності газів у рідинах?

8. Сформулюйте та поясніть перший закон Коновалова.

9. За якої температури буде замерзати децимоляльний водний розчин KCl ($K_{H_2O} = 1,86$, $t_{H_2O} = 0$ °C)?

10. Розрахуйте температуру кипіння нікелю за тиску $4,56 \cdot 10^{-3}$ атм, якщо його теплота випаровування становить 369,9 кДж/моль, а температура кипіння за тиску $1,31 \cdot 10^{-2}$ атм відповідає 1600 °C.

11. Чи може повністю дисоціювати на йони слабкий електроліт?

12. Яка ступінь дисоціації електроліту, якщо відомо, що дисоціація електроліту пройшла на 1 %?

13. Розрахуйте наближено, скільки відсотків молекул оцтової кислоти продисоціювало у водному розчині при концентрації кислоти 0,01 моль/л.

14. Розрахуйте наближено константу дисоціації слабкої кислоти концентрацією $0,1 \text{ моль/л}$, якщо відомо, що на йони у водному розчині розпалось $4,2 \%$ молекул цієї кислоти.

15. Чому дорівнює ступінь дисоціації сантимольярного розчину оцтової кислоти?

16. Розрахуйте pH децимоляльного водного розчину хлоридної кислоти.

17. Чому дорівнює питома електропровідність розчину, якщо його опір, виміряний за допомогою посудини з константою, рівною $1,5 \text{ м}^{-1}$, складає 5250 Ом ?

18. Як змінюється питома електропровідність електролітів зі збільшенням їх концентрації?

19. Як змінюється молярна електропровідність електролітів зі збільшенням їх концентрації?

20. Що називають абсолютною швидкістю руху йонів або рухливістю йонів?

21. Що називають електродним потенціалом?

22. Розрахуйте значення електродного потенціалу мідної пластини, що занурена в одномоляльний розчин купрум (II) сульфату за с.у.

23. Розрахуйте EPC гальванічного елемента $Zn | ZnSO_4 || NiSO_4 | Ni$ за с.у. та напишіть хімічну реакцію, яка лежить в основі його роботи.

24. Розрахуйте за с.у. EPC та напишіть реакцію, яка протікає на аноді при роботі гальванічного елемента $Hg, Hg_2Cl_2 | Cl^- || Fe^{2+}, Fe^{3+} | Pt$.

25. Напишіть хімічну реакцію, яка лежить в основі роботи гальванічного елемента $Pt | H_2 | H^+ || Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$, та визначте, як буде змінюватись (збільшуватись чи зменшуватись) EPC елемента зі збільшенням концентрації йонів гідрогену.

26. Розрахуйте, як зміняться маси катода та анода гальванічного елемента, який складається з мідного та срібного електродів, під час його роботи протягом 10 год і силі струму $0,01 \text{ А}$.

27. Визначте за допомогою значень стандартних електродних потенціалів, в якому напрямку (прямому чи зворотному) буде протікати окисно-відновна реакція $Cu + Fe^{2+} = Cu^{2+} + Fe$, та розрахуйте константу рівноваги цієї реакції (K_a) за с.у.

28. Які дані потрібні для розрахунку основних термодинамічних параметрів (ΔG , ΔH та ΔS) хімічної реакції, яка лежить в основі роботи гальванічного елемента?

29. Чому дорівнює EPC гальванічного елемента, що складається з двох мідних електродів, якщо концентрація $CuSO_4$ в колі одного електрода дорівнює 0,1, а в колі другого – 1,0 моль/кг?

30. Наведіть приклади ланцюгів без переносу та з переносом.

31. Як можна визначити напрямок перебігу та термодинамічні параметри хімічної реакції, що перебігає у гальванічному елементі.

32. На які групи поділяють хімічні джерела струму? Яким вимогам вони повинні відповідати?

33. Скільки грамів срібла виділиться електролізом з водного розчину $AgNO_3$ при силі струму 1 А протягом 1 год?

34. Як зміниться маса мідних катода та анода під час електролізу водного розчину $CuSO_4$ протягом 10 год при силі струму 10 А?

35. Скільки та яких речовин виділиться на катоді, якщо водним розчином $FeSO_4$ пропустити 0,5F електрики, при виході за струмом 70 %?

36. Яке значення стандартного електродного потенціалу повинно бути у металу, що використовують для захисту сталевій конструкції від електрохімічної корозії?

37. Що таке електродна поляризація та перенапруга? Запишіть рівняння Тафеля.

38. Які методи використовують для захисту металів від електрохімічної корозії?

39. Чому дорівнює потенціал хлорсрібного електрода в сантимольальному розчині KCl за температури 298 К.

40. Розрахуйте стандартну E° гальванічного елемента, який складається з кадмієвого та нікелієвого електродів.

41. Визначте вихід за струмом при електролізі CuSO_4 , якщо протягом 50 хв через розчин проходив струм силою 2,5 А і на катоді виділилось 2 г міді.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ ВИКОНАННЯ РОЗРАХУНКОВО-ГРАФІЧНОЇ РОБОТИ

Хімічна термодинаміка. Хімічна рівновага

Для наведеної у таблиці 1 реакції за своїм варіантом розрахуйте:

- 1) тепловий ефект за постійного тиску та об'єму (ΔH та ΔU відповідно) за температури 298 K;
- 2) наближене значення теплового ефекту ΔH за температури 323 K (ΔH_{323}), припускаючи, що зміна теплоємності системи у результаті перебігу реакції не залежить від температури;
- 3) стандартні зміни ентропії, ізохорного потенціалу (енергію Гельмгольца) та ізобарного потенціалу (енергію Гіббса) – ΔS°_{298} , ΔF°_{298} та ΔG°_{298} відповідно;
- 4) наближено зміну ізобарного потенціалу за температури 500 K (ΔG_{500});
- 5) константи рівноваги K_p (в атм та Па) і K_c (в моль/л та моль/м³) за температури 298 K;
- 6) константу рівноваги K_p в атм за температури 500 K.

Усі розрахунки обов'язково проводити з відповідними поясненнями, записуючи до них розрахункові формули у загальному вигляді. Після кожного розрахунку писати відповідь, наприклад, $\Delta H_{298} = \dots$ кДж/моль, $\Delta H_{323} = \dots$ кДж/моль і т.д.

Таблиця 1

Номер варіанта	Реакція
1	$2CO_2 = 2CO + O_2$
2	$CaCO_3 = CaO + CO_2$
3	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O_{(г)}$
4	$MgO_{(тв)} + CO_2 = MgCO_3_{(тв)}$
5	$2Al_{(тв)} + 6H_2O = 2Al(OH)_3_{(тв)} + 3H_2$
6	$CaO_{(тв)} + CO_2 = CaCO_3_{(тв)}$
7	$2NO_{2(г)} = 2NO_{(г)} + O_2$
8	$N_2O_{4(г)} = 2NO_{2(г)}$
9	$SO_{2(г)} + \frac{1}{2}O_2 = SO_{3(г)}$
10	$CO + 3H_2 = CH_{4(г)} + H_2O_{(г)}$
11	$SO_{2(г)} + Cl_2 = SO_2Cl_{2(г)}$
12	$COCl_{2(г)} = CO + Cl_2$
13	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O_{(г)}$
14	$CO_2 + 4H_2 = CH_{4(г)} + 2H_2O_{(г)}$
15	$CH_{4(г)} + I_{2(г)} = CH_3I_{(г)} + HI_{(г)}$

Хімічна кінетика

За відомими для деякої реакції величинами, що характеризують її кінетику (табл. 2), розрахуйте відсутні значення.

За трьома точками побудуйте графічні залежності:

- 1) константи швидкості (k) від температури (T);
- 2) $\lg k$ від $1/T$.

Таблиця 2

Номер варіанта	T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	E_A	γ
1	298	0,002	338	0,03	320	-	-	-
2	283	1,0	305	7,15	315	-	-	-
3	320	4,0	350	-	370	-	-	2,1
4	273	0,002	313	0,10	-	0,50	-	-
5	303	0,004	353	-	323	-	70	-
6	300	75	325	-	350	-	85	-
7	873	83	-	132	938	210	-	-
8	879	12	933	52	-	95	-	-
9	600	66	645	860	630	-	-	-
10	328	0,01	298	0,001	343	-	-	-
11	273	0,27	303	-	-	1,5	-	2,5
12	283	0,68	273	-	298	-	57	-
13	298	0,009	303	0,013	308	-	-	-
14	273	2,5	293	48	323	-	-	-
15	333	5500	313	570	293	-	-	-

Примітка: k_1 , k_2 , k_3 – константи швидкості реакції відповідно за температур T_1 , T_2 та T_3 ; E_A – енергія активації реакції, кДж/моль; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Фазові рівноваги

Задача 1. Для рідини (табл. 3), розрахуйте температуру кипіння за тиску p .

Задача 2. Суміш двох рідин (табл. 4), які необмежено змішуються, вміщує x_A молярної частки рідини A . Вважаючи систему ідеальною, розрахуйте масовий відсотковий склад насиченої пари над сумішшю за температури T .

Таблиця 3

Номер варіанта	Рідина	Тиск $p \cdot 10^{-5}, \text{Па}$
1	Анілін / C_6H_5N	0,1013
2	Бензол / C_6H_6	0,5065
3	Гексан / C_6H_{14}	0,3039
4	Гептан / C_7H_{16}	4,0520
5	1,1-Дихлоретан / $C_2H_4Cl_2$	1,5135
6	1,2- Дихлоретан / $C_2H_4Cl_2$	0,1013
7	Метанол / CH_4O	2,0260
8	Мурашина кислота / $HCOOH$	0,5065
9	Тетрахлорометан / CCl_4	0,7091
10	Толуол / C_7H_8	0,4052
11	Пентан / C_5H_{12}	5,0650
12	Дисульфід карбону / CS_2	3,0390
13	Етанол / C_2H_6O	2,0260
14	Циклогексан / C_6H_{12}	6,0780
15	Ізопропіловий спирт / C_3H_8O	5,0650

Таблиця 4

Номер варіанта	Рідина <i>A</i>	Рідина <i>B</i>	x_A	<i>T</i> , <i>K</i>
1	Толуол / C_7H_8	Бензол / C_6H_6	0,30	303
2	Тетрахлорометан / CCl_4	Тетрахлорид стануму / $SnCl_4$	0,60	293
3	Н-гептан / C_7H_{16}	Н-октан / C_8H_{18}	0,50	293
4	Толуол / C_7H_8	Бензол / C_6H_6	0,40	313
5	Циклогексан / C_6H_{12}	Тетрахлорометан / CCl_4	0,50	293
6	Бензол / C_6H_6	Толуол / C_7H_8	0,30	313
7	Н-октан / C_8H_{18}	Н-гептан / C_7H_{16}	0,30	303
8	Н-гексан / C_6H_{14}	Ізопентан / C_5H_{12}	0,70	253
9	Хлорбензол / C_6H_5Cl	Бромбензол / C_6H_5Br	0,50	313
10	Хлороформ / $CHCl_3$	Тетрахлорометан / CCl_4	0,20	293
11	О-ксилол / C_8H_{10}	П-ксилол / C_8H_{10}	0,40	333
12	Бензол / C_6H_6	Хлорбензол / C_6H_5Cl	0,80	343
13	О-ксилол / C_8H_{10}	П-ксилол / C_8H_{10}	0,25	298
14	Тетрахлорид стануму / $SnCl_4$	Тетрахлорометан / CCl_4	0,65	303
15	Пентан / C_5H_{12}	Гексан / C_6H_{14}	0,55	253

Електрохімія

Задача 1. За значеннями питомого опору розчинів, наведених у таблиці 5,

- 1) розрахуйте питомі та еквівалентні електропровідності для всіх концентрацій;
- 2) побудуйте графічні залежності питомої електропровідності від концентрації c та еквівалентної електропровідності від розведення $1/c$;
- 3) розрахуйте ступінь дисоціації для всіх концентрацій та перевірте чи підчиняється електроліт закону розведення Оствальда.

Задача 2. Розрахуйте масу речовини $m_{\text{речовини}} (g)$, що виділяється на електроді з водного розчину електроліту за τ годин при силі струму I, A та виході за струмом $B_c, \%$ (значення τ, I та B_c наведені у таблиці 6).

Таблиця 5 – Залежність питомого опору розчинів ρ , Ом·м від концентрації електроліту c , моль/м³ за температури 298 К

Номер варіанта	Електроліт	Концентрація c , моль/м ³				
		1	2	10	20	50
1	C_3H_7COOH	226,0	157,0	68,5	48,2	30,3
2	HCl	23,7	11,9	2,43	1,23	0,501
3	$HCOOH$	72,3	48,4	19,9	13,8	8,55
4	$LiCl$	88,5	44,9	9,33	4,78	2,0
5	$KSCN$	72,0	36,0	7,46	3,81	1,6
6	HNO_2	52,7	33,8	13,4	9,23	5,7
7	KCl	68,0	34,3	7,10	3,66	1,5
8	HJ	23,9	12,0	2,43	1,22	0,5
9	CH_3COOH	207,0	144,0	62,5	43,9	27,6
10	$KBrO_3$	79,2	40,0	8,26	4,24	1,78
11	C_6H_5COOH	116,0	79,0	33,6	23,5	14,7
12	CH_3COOK	87,8	44,5	9,22	4,73	1,97
13	$(CH_3)_2CHCOOH$	233,0	162,0	70,4	49,8	31,1
14	HJO_3	26,0	13,2	2,78	1,45	0,645
15	CH_3COONa	113,0	57,0	12,0	6,18	2,6

Таблиця 6

Номер варіанта	Електроліт	Електрод	I, A	$\tau, год$	$B_c, \%$
1	$CuSO_4$	Катод	0,5	5,0	98
2	$NaCu(CN)_2$	Катод	1,0	2,0	95
3	$CdSO_4$	Катод	3,0	1,0	90
4	$Na_2Cd(CN)_4$	Катод	1,5	0,5	95
5	$ZnSO_4$	Катод	2,0	4,5	80
6	Na_2ZnO_2	Катод	5,0	3,0	90
7	$NiSO_4$	Катод	1,0	3,5	90
8	$NiCl_2$	Катод	2,0	1,0	95
9	H_2SO_4	Катод	0,5	2,0	98
10	H_2SO_4	Анод	0,5	2,0	98
11	$AgNO_3$	Катод	1,5	1,5	98
12	$NaCl$	Катод	0,5	5,0	99
13	$NaCl$	Анод	1,0	3,0	90
14	KOH	Анод	2,5	1,5	95
15	KOH	Катод	1,0	2,0	98

ПРИКЛАДИ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

КАЛОРИМЕТРІЯ

Мета роботи. Визначити теплоємність калориметра та інтегральну теплоту розчинення кристалічної речовини.

Основні теоретичні відомості

Калориметрія – це метод визначення теплових ефектів (кількості теплоти), які супроводжують будь-які фізико-хімічні процеси (розчинення, нейтралізації тощо). Тепловий ефект розчинення кристалічної речовини у воді або в іншому розчиннику є сумою двох складових: теплоти руйнування кристалічної решітки та теплоти гідратації (в загальному випадку – сольватації) йонів.

Оскільки $\Delta H_{кр.реш.}$ завжди додатна (на руйнування кристалічної решітки потрібно витратити енергію), а $\Delta H_{гидр.}$ завжди від'ємна, знак $\Delta H_{розч.}$ визначається співвідношенням абсолютних величин $\Delta H_{кр.реш.}$ та $\Delta H_{гидр.}$:

$$\Delta H_{розч.} = \Delta H_{кр.реш.} + \Delta H_{гидр.} \quad (1.1)$$

Розчинення кристалогідратів супроводжується поглинанням теплоти, оскільки $\Delta H_{гидр.} \approx 0$.

Інтегральною теплотою розчинення кристалічної речовини називається кількість теплоти, що виділяється або поглинається внаслідок розчинення одного моля речовини в такій кількості розчинника, при якій утворюється розчин певної концентрації. Інтегральна теплота розчинення залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, концентрації розчину та температури.

Теплові ефекти визначають за допомогою калориметрів. Найпростіший калориметр – це склянка, яка повністю, або частково теплоізована від довкілля. При дослідженні процесу розчинення твердої речовини в склянку занурюють термометр, скляну паличку-мішалку та наливають певну кількість розчинника.

Тепловий ефект процесу, який перебігає у калориметрі, можна розрахувати за рівнянням:

$$\Delta H = -C_K \cdot \Delta T, \quad (1.2)$$

де C_K – теплоємність калориметра, ΔT – зміна температури в результаті розчинення.

Теплоємністю калориметра називається кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання його на один градус. Теплоємність калориметра розраховується як сума теплоємностей його окремих частин, тобто склянки, мішалки, термометра та розчину:

$$C_K = \sum C_i \cdot m_i, \quad (1.3)$$

де C_i – питома теплоємність матеріалу складової частини калориметра, $\frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$;

m_i – маса складової частини калориметра, г.

Хід виконання роботи

1. Визначення теплоємності калориметра

Як калориметр використовується поліетиленовий стакан, який частково теплоізований від довкілля. Схему калориметра наведено на рисунку.

Для визначення теплоємності калориметра на технічних терезах зважують поліетиленовий стакан та скляну паличку. Відміряють мірним циліндром 200 мл дистильованої води та виливають її в стакан. Підвішують термометр, відмічають глибину його занурення у воду і за допомогою мірного

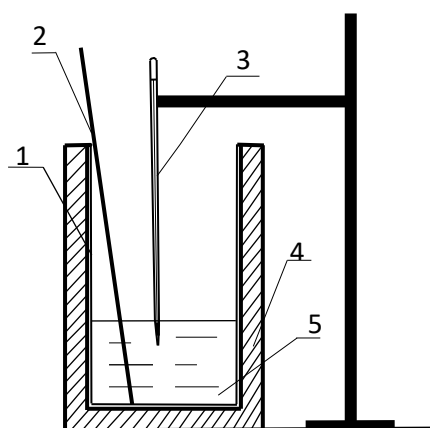


Рис. Калориметр

- 1 – поліетиленовий стакан;
2 – мішалка; 3 – термометр;
4 – теплоізоляція; 5 – вода

циліндра визначають об'єм витісненої води, який дорівнює об'єму зануреної частини термометра.

Результати вимірів записують у таблицю 1.1.

Таблиця 1.1 – Маса складових частин калориметра та питомі теплоємності матеріалів

Складові частини калориметра	Поліетиленовий стакан	Скляна паличка	Вода	Об'єм зануреної частини термометра
Маса складової частини $m_i, \text{г}$			200	___ см^3
Питомі теплоємності матеріалів $C_i, \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$	2,3	0,79	4,18	$1,9 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}}$

2. Визначення інтегральної теплоти розчинення солі

На технічних терезах зважують 5 г розтертої в ступці солі: NaCl , KCl , KBr , KNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 (за вказівкою викладача).

Зміну температури внаслідок процесу розчинення визначають таким чином. При перемішуванні води в склянці декілька разів вимірюють температуру через рівні проміжки часу (15 с) поки не отримають три однакових значення (t_1). Після цього у воду всипають сіль і енергійно перемішують розчин до повного розчинення солі, продовжуючи виміри температури до того часу, поки не отримають три однакові значення температури розчину (t_2). Виміряні температури записують у таблицю 1.2.

Таблиця 1.2 – Зміна температури в процесі розчинення кристалічної речовини

τ, c	0	15	30	45	75	90	105	...
$t, ^\circ C$								

Обробка експериментальних даних

Згідно з формулою (1.3) розраховують теплоємність калориметра, $\frac{Дж}{К}$:

$$C_K = 2,3 \cdot m_{\text{поліет. стак.}} + 0,79 \cdot m_{\text{скл. палич.}} + 1,9 \cdot V_{\text{зан. част.}} + 4,18 \cdot 200.$$

Визначають зміну температури: $\Delta T = t_2 - t_1$.

Розраховують інтегральну теплоту розчинення солі в $\frac{Дж}{\text{моль}}$ за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{експ.}}^{\text{інт.}} = - \frac{M_B}{m_B} \cdot C_K \cdot \Delta T, \quad (1.4)$$

де M_B – молярна маса солі В, $\frac{г}{\text{моль}}$; m_B – маса наважки солі В, г.

За формулою (1.4) обчислюють експериментальне значення інтегральної теплоти розчинення солі. Теоретичні значення останньої для розчинів різних молярностей наведені у таблиці 1.3.

Молярність m – це кількість молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$. Оскільки розчинником є вода, маса якої складає 0,2 кг (200 мл), то формула для розрахунку молярності буде мати вигляд:

$$m = \frac{n_B}{0,2}, \quad (1.5)$$

де n_B – кількість молів розчиненої речовини В, $n_B = \frac{m_B}{M_B}$.

Таблиця 1.3 – Інтегральна теплота розчинення деяких солей у воді
за температури 25°C

$m,$ $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	$\Delta H_{\text{теор.}}^{\text{інт.}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$					
	NaCl	KCl	KBr	KNO_3	NH_4Cl	NH_4NO_3
0,1	4,25	17,55	20,33	34,77	15,10	25,75
0,2	4,27	17,57	20,29	-	15,19	25,56
0,3	4,25	17,55	20,25	-	15,23	25,38
0,4	4,16	17,50	20,15	-	15,27	25,21
0,5	4,10	17,43	20,04	-	15,27	25,06

Експериментальне значення інтегральної теплоти розчинення солі порівнюють з теоретичним, визначають відносну похибку експерименту, формують і записують висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Від чого залежить знак теплового ефекту розчинення кристалічної речовини у воді або в іншому розчиннику?
2. Що називається інтегральною теплотою розчинення кристалічної речовини? Від чого вона залежить?
3. Як облаштований найпростіший калориметр? Як можна розрахувати тепловий ефект процесу, який перебігає у калориметрі?
4. Що називається теплоємністю калориметра? Чому вона дорівнює? Запишіть для неї розрахункову формулу та розмірність.
5. Як визначити експериментальне та теоретичне значення інтегральної теплоти розчинення кристалічної речовини?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

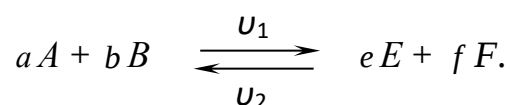
ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Мета роботи. Визначити константи рівноваги хімічної реакції за різних температур та розрахувати тепловий ефект реакції за рівнянням ізохори хімічної реакції.

Основні теоретичні відомості

Більшість хімічних реакцій є оборотними, тобто можуть одночасно перебігати в обох напрямках – прямому та зворотному. Через деякий час після початку реакції система досягає стану хімічної рівноваги – концентрації реагентів не змінюються з часом. Досягнення стану рівноваги не означає припинення процесу: хімічна рівновага є динамічною, тобто відповідає одночасному перебігу процесу в протилежних напрямках з однаковою швидкістю ($v_1 = v_2$).

Кількісною характеристикою рівноваги є константа рівноваги. У загальному випадку рівняння оборотної реакції можна записати так:



Стан рівноваги характеризується константою рівноваги:

$$K_c = \frac{c_E^e \cdot c_F^f}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad (2.1)$$

де c_i – рівноважні молярні концентрації учасників реакції.

Розмірність константи рівноваги гомогенної реакції $K_c = \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)^{\Delta n}$, де $\Delta n = (e + f) - (a + b)$. Для реакцій, які перебігають у газовій фазі, константу рівноваги виражають через рівноважні парціальні тиски і позначають K_p .

Рівняння (2.1) є математичним виразом закону діючих мас для стану хімічної рівноваги: співвідношення рівноважних концентрацій за $T = const$ є величиною сталою і не залежить від концентрації реагентів.

Для експериментального визначення константи рівноваги необхідно знати концентрації всіх учасників реакції у стані рівноваги.

Залежність константи рівноваги від температури виражається рівняннями ізобари та ізохори хімічної реакції. Рівняння ізохори в диференціальній формі має вигляд:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{R \cdot T^2}, \quad (2.2)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи внаслідок перебігу хімічної реакції (тепловий ефект реакції за умови сталого об'єму). Інтегрування рівняння (2.2) у невеликому інтервалі температур дає вираз:

$$\ln \frac{K_{c_{T_2}}}{K_{c_{T_1}}} = \frac{\Delta U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}, \quad (2.3)$$

де $K_{c_{T_1}}$ та $K_{c_{T_2}}$ – константи рівноваги відповідно за температур T_1 та T_2 ;

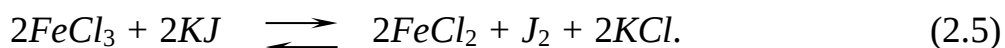
R – універсальна газова стала, яка дорівнює $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Визначивши константи рівноваги для двох температур за рівнянням (2.3), можна розрахувати тепловий ефект хімічної реакції, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$:

$$\Delta U = \frac{\ln \frac{K_{c_{T_2}}}{K_{c_{T_1}}} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot R}{T_2 - T_1}. \quad (2.4)$$

Хід виконання роботи

Константа рівноваги розраховується для оборотної реакції:



В одну склянку або колбу наливають мірною піпеткою 50 мл розчину KJ , в іншу – 50 мл розчину $FeCl_3$, концентрації розчинів однакові, $c_i = 0,03 \text{ моль/л}$. Склянки термостатують протягом 10 - 15 хвилин за вказаної викладачем температури (дослід проводиться за чотирьох температур: $t_{\text{кімн.}}$, 25, 32, 39 °C). Далі розчини зливають і вмикають секундомір (суміш залишається в термостаті).

Через певні проміжки часу (7 хв за $t_{\text{кімн.}}$, 5 хв за температури 25, 32 °C, 4 хв за температури 39 °C) відбирають піпеткою 10 мл реакційної суміші, виливають у конічну колбу, в якій міститься приблизно 50 мл дистильованої холодної води, та визначають концентрацію йоду, титруючи розчином натрій тіосульфату ($c_{Na_2S_2O_3} = 0,01 \text{ моль/л}$) за наявності крохмалю до зникнення синього забарвлення. Під час вливання в холодну воду проба розводиться та охолоджується, внаслідок чого реакція суттєво сповільнюється, тому часом відбору проби вважається момент, коли її вливають у воду. Якщо проба взята в інший момент, час у таблиці 2.1 необхідно змінити. При зростанні температури рівновага встановлюється швидше і проби потрібно брати частіше. Титрувати потрібно швидко, тому що в розведеній пробі реакція сповільнюється, але не припиняється повністю.

Проби для аналізу беруть доти, доки об'єм тіосульфату натрію, що витрачається на титрування двох-трьох послідовно взятих проб, не буде практично однаковим (концентрація йоду постійна), тобто система досягла стану рівноваги.

Експериментальні дані записують у таблицю 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати титрування

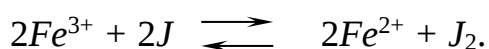
 $t = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$

Час від початку реакції τ , хв											
Об'єм $V_{Na_2S_2O_3}$, витрачений на титрування йоду, мл											

Обробка експериментальних даних

За даними таблиці 2.1 будують графік $V_{Na_2S_2O_3} = f(\tau)$ і з його допомогою уточнюють об'єм натрій тіосульфату V_{max} , який відповідає рівноважній концентрації йоду.

Оскільки реакція (2.5) перебігає у розчині, а реагенти є сильними електролітами, рівняння реакції можна записати в іонному вигляді:



Тоді вираз для константи рівноваги реакції матиме вигляд:

$$K_c = \frac{c_{Fe^{2+}}^2 \cdot c_{J_2}}{c_{Fe^{3+}}^2 \cdot c_{J^-}^2} \quad (2.6)$$

Розраховують рівноважні концентрації всіх учасників реакції, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

1) Концентрація йоду:

$$c_{J_2} = c_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{V_{max}}{V_{проби}} \cdot \frac{1}{2}$$

(згідно з реакцією титрування: $J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$, молярна концентрація йоду удвічі менша за молярність тіосульфату);

2) концентрація іонів Fe^{2+} за рівнянням реакції вдвічі більша за концентрацію йоду:

$$c_{Fe^{2+}} = 2 \cdot c_{J_2};$$

3) концентрація іонів Fe^{3+} дорівнює різниці між початковою концентрацією ферум (III) хлориду та рівноважною концентрацією Fe^{2+} :

$$c_{Fe^{3+}} = c_{FeCl_3} - c_{Fe^{2+}}.$$

Початкова концентрація $FeCl_3$ розраховується з концентрації вихідного розчину $c_{FeCl_3}^{\circ}$ та залежить від ступеня його розведення під час змішування з розчином KJ :

$$c_{FeCl_3} = c_{FeCl_3}^{\circ} \cdot \frac{a}{a+b},$$

де a і b – відповідно об'єми вихідних розчинів ферум (III) хлориду та калій йодиду;

4) концентрація іонів J^- :

$$c_{J^-} = c_{KJ} - 2 \cdot c_{J_2} \text{ (див. рівняння реакції),}$$

де аналогічно попередньому випадку початкова концентрація KJ :

$$c_{KJ} = c_{KJ}^{\circ} \cdot \frac{b}{a+b}.$$

За обчисленими рівноважними концентраціями розраховують константу рівноваги реакції (вираз 2.6) за чотирьох температур.

Результати записують у таблицю 2.2.

Таблиця 2.2 – Константи рівноваги хімічної реакції за різних температур

$t, ^\circ C$	T, K	$V_{max}, мл$	$K_c, \frac{л}{моль}$	$\ln K_c$
$t_{кімн.}$				
25				
32				
39				

За рівнянням ізохори хімічної реакції (2.4), знаючи константи рівноваги для двох температур (за вказівкою викладача), розраховують наближене

значення теплового ефекту хімічної реакції, формулюють і записують висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Що являється кількісною характеристикою рівноваги?
2. Які дані необхідно мати для експериментального визначення константи рівноваги?
3. Запишіть рівняння ізохори в диференційній формі та після інтегрування у невеликому інтервалі температур.
4. Як за константами рівноваги можна розрахувати тепловий ефект хімічної реакції?
5. Як обчислити рівноважні концентрації всіх учасників процесу?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

КОЕФІЦІЄНТ РОЗПОДІЛУ

Мета роботи. Підтвердити закон розподілу.

Основні теоретичні відомості

Розчинення речовини у системі, що складається з двох нерозчинних одна в одній рідин підлягає *закону розподілу*: речовина, яка розчиняється у двох нерозчинних одна в одній рідинах, розподіляється між ними таким чином, що відношення її концентрацій в обох рідинах за даної температури є величиною сталою.

$$K = \frac{c_1}{c_2}, \quad (3.1)$$

де c_1 – концентрація речовини в одній рідині; c_2 – концентрація речовини в іншій рідині; K – коефіцієнт розподілу.

Вираз (3.1) закону розподілу справедливий у тому випадку, коли молярна маса розчиненої речовини однакова в обох рідинах, тобто молекули

розчиненої речовини не дисоціюють і не асоціюють. У загальному випадку необхідно користуватись співвідношенням:

$$K = \frac{c_1^m}{c_2}, \quad (3.2)$$

де m – константа для даної системи за постійної температури.

Хід виконання роботи

У чотири колби наливають дистильовану воду, насичений розчин йоду в бензолі та бензол, відміряючи об'єми (табл. 3.1), за допомогою мірних циліндрів. Колби закривають пробками і енергійно струшують протягом 15 - 20 хв. Номер колби вибирають за вказівкою викладача.

Таблиця 3.1 – Склад сумішей

Номер колби	1	2	3	4
Об'єм води, <i>мл</i>	150	150	150	150
Об'єм розчину йоду в бензолі, <i>мл</i>	25	20	15	10
Об'єм бензолу, <i>мл</i>	0	5	10	15

Після струшування суміші виливають в ділительні лійки і чекають розшарування (після повного розділення шарів водний шар повинен бути прозорим). Зливають водний шар у колби, а бензоловий – у сухі пробірки.

Титруванням визначають концентрації йоду у кожному шарі. Кожний шар титрують двічі. Результати записують у таблицю 3.2.

Таблиця 3.2 – Дані титрування бензолового та водного шарів

№ суміші	Об'єм 0,05-молярного розчину $Na_2S_2O_3$, витраченого на титрування 5 <i>мл</i> бензолового шару, <i>мл</i>			Об'єм 0,01-молярного розчину $Na_2S_2O_3$, витраченого на титрування 50 <i>мл</i> водного шару, <i>мл</i>			Коефіцієнт розподілу
	1	2	середній	1	2	середній	

Аліквота (проба) водного шару для аналізу складає 50 мл. Останній титрують 0,01-молярним розчином натрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) за наявності крохмалю до зникнення синього забарвлення.

Концентрація йоду в бензолі значно більша, ніж у водному шарі. Тому для аналізу відбирають піпеткою невеликі об'єми (5 мл) бензолового шару і титрують їх більш концентрованим (0,05-молярним) розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перед титруванням до проби бензолового шару необхідно додати крім крохмалю 20 - 30 мл дистильованої води. Колбу впродовж титрування потрібно енергійно збовтувати, тому що натрій тіосульфат реагує з йодом тільки у водному розчині, і збовтування необхідне для прискорення переходу йоду у воду.

Обробка експериментальних даних

Для розрахунку коефіцієнта розподілу необхідно визначити концентрацію йоду в двох шарах.

c_1 – концентрація йоду в бензоловому шарі, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$:

$$c_1 = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{сер.})} \cdot 0,05}{5};$$

c_2 – концентрація йоду у водному шарі, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$:

$$c_2 = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{сер.})} \cdot 0,01}{50}.$$

За обчисленими концентраціями на основі рівняння (3.1) визначають коефіцієнт розподілу, значення якого записують у таблицю 3.2. За результатами кількох вимірювань розраховують середнє значення коефіцієнту розподілу, формулюють і записують висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Сформулюйте та запишіть математичний вираз закону розподілу.
2. Як можна розрахувати коефіцієнт розподілу?
3. Навіщо перед титруванням до проби бензолового шару необхідно додавати воду та проводити енергійне збовтування?

4. Як визначити концентрацію йоду в бензоловому та водному шарах?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ У РОЗЧИНАХ

Мета роботи. Експериментально визначити порядок реакції розкладу пероксиду водню.

Основні теоретичні відомості

Під швидкістю гомогенної хімічної реакції за сталого об'єму системи розуміють зміну концентрації будь-якого з її учасників за одиницю часу. Швидкість реакції за компонентом i у певний момент часу дорівнює:

$$\nu_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau}. \quad (4.1)$$

Похідна береться зі знаком “–”, якщо c_i – концентрація вихідної речовини, зі знаком “+”, якщо c_i – концентрація продукту реакції.

За законом діючих мас швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагентів з відповідними показниками степеня. Рівняння, що пов'язує швидкість реакції з концентраціями реагентів, називається кінетичним рівнянням реакції.

Якщо реакція



перебігає в одну стадію, тобто є елементарною (простою), то її швидкість описується рівнянням:

$$\nu = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (4.3)$$

в якому показники степенів при концентраціях реагентів дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції (4.2).

Якщо реакція складна, то показники степенів при концентраціях реагентів у рівнянні (4.3) не збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами, тобто

$$\nu = k \cdot c_A^p \cdot c_B^m. \quad (4.4)$$

У кінетичних рівняннях (4.3) та (4.4) k – константа швидкості реакції, яка чисельно дорівнює швидкості реакції при одиничних концентраціях реагентів (фізичний зміст константи); a і b (p і m) – порядки реакції за компонентами А і В, відповідно, або частинні порядки.

Загальним порядком реакції n називають суму показників степенів при концентраціях реагентів у кінетичному рівнянні реакції. Для реакції (4.2) загальний порядок становитиме:

$n = a + b$, якщо реакція є одностадійною (елементарною);

$n = p + m$, якщо реакція є складною.

Порядок реакції може бути цілим (1, 2, 3), дробовим та нульовим. Реакції вище третього порядку зустрічаються дуже рідко.

На основі закону діючих мас для реакцій різних порядків можуть бути виведені рівняння для обчислення константи швидкості реакції.

Для реакції першого порядку: $\nu = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c$, звідки

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c}. \quad (4.5)$$

Для реакції другого порядку: $\nu = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2$, звідки

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (4.6)$$

Для реакції третього порядку: $\nu = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^3$, звідки

$$k = \frac{1}{2 \cdot \tau} \cdot \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (4.7)$$

У формулах (4.5) - (4.7) τ – час; c_0 – початкова концентрація вихідної речовини; c – концентрація вихідної речовини у момент часу τ .

Інша форма запису константи швидкості для реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c_0 - x}, \quad (4.8)$$

де x - зменшення концентрації вихідної речовини за час τ ; $(c_0 - x)$ - концентрація вихідної речовини в момент часу τ .

Розмірність константи швидкості визначається кінетичним рівнянням реакції або рівняннями (4.5) - (4.7). Розмірність константи швидкості реакції першого порядку – $[\tau^{-1}]$, другого – $[\tau^{-1} \cdot c^{-1}]$, третього – $[\tau^{-1} \cdot c^{-2}]$.

Порядок реакції можна визначити лише експериментально, вивчаючи залежності концентрацій реагентів від часу. За одним із методів (метод підстановки) визначають зміну концентрації речовини через певні проміжки часу і підставляють ці дані в рівняння (4.5) - (4.7). Формула, за якою в результаті розрахунків отримують майже однакові значення константи k , підтверджує порядок досліджуваної реакції.

Пероксид водню самочинно розкладається за рівнянням:



Кінетику реакції самочинного розкладу пероксиду водню вивчають, вимірюючи через певні проміжки часу від початку реакції об'єм кисню, що виділяється (газометричний метод).

Каталізаторами реакції (4.9) можуть бути калій йодид, ферум (III) хлорид та купрум (II) хлорид різних концентрацій.

Хід виконання роботи

Розкладу пероксиду водню за наявності каталізатора KJ



У двоколінну пробірку наливають мірними циліндрами зазначені викладачем об'єми (від 2,5 до 4 мл) розчинів пероксиду водню та каталізатора KJ і занурюють її у термостат. Щільно закривають пробірку пробкою, через яку пропущена з'єднана з газовою бюреткою трубка. Нахиляючи пробірку,

змішують розчини H_2O_2 та KJ так, щоб їх суміш опинилася повністю в одному з колін пробірки. Через деякий час, коли розчин стане насиченим киснем, що утворюється внаслідок реакції, газ почне інтенсивно виділятися з розчину і рівень води в бюретці знижуватиметься. При проведенні досліду необхідно, щоб рівень води в газовій бюретці та лійці був увесь час однаковим. Це забезпечує сталість тиску газу в бюретці впродовж усього досліду. Тому лійку потрібно поступово опускати вниз під час виділення газу. Відлік часу за секундоміром починають у момент, коли рівень води у бюретці досягне „0”. При виділенні кожних 3 см^3 газу записують час, що минув від початку реакції, та сумарний об’єм кисню, який утворився. Дослід проводять до припинення виділення газу. Визначають максимальний об’єм кисню V_∞ .

Результати експерименту записують у таблицю 4.1.

Таблиця 4.1 – Залежність об’єму кисню, що виділився в результаті реакції, від часу; константи швидкості реакції

№ виміру	Об’єм газу V , мл	Час від початку реакції τ , с	$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$	k , с^{-1}
1	0	0		$k_{\text{сер.}} =$
2	3			
3	6			
...	...			

Обробка експериментальних даних

Будують графік $V = f(\tau)$ (об’єм кисню, що виділився, від часу початку досліду). Враховують те, що V_∞ пропорційний початковій концентрації пероксиду водню c_0 (рівняння (4.8)), а V – об’єм кисню, що виділився на даний момент часу.

Константу швидкості розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V}. \quad (4.10)$$

Розрахунок k достатньо зробити для 5 - 6 точок середньої частини кривої $V = f(\tau)$. Сталість константи швидкості реакції, визначеної за рівнянням (4.10), свідчить про те, що досліджувана реакція має перший порядок. Знаходять середнє значення $k_{сер.}$.

Результати розрахунків зводять у таблицю 4.1.

Пишуть кінетичне рівняння реакції розкладу пероксиду водню, формулюють і записують висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення швидкості гомогенної хімічної реакції?
2. Яке рівняння називається кінетичним рівнянням реакції? Запишіть кінетичне рівняння для простої та складної реакції.
3. Який фізичний зміст константи швидкості реакції?
4. Що називається порядком реакції? Яким він може бути?
5. Як можна визначити порядок реакції?
6. Запишіть рівняння для розрахунку константи швидкості реакцій першого, другого, третього порядків, зазначаючи розмірності константи.
7. Запишіть рівняння та каталізатори реакції розкладу пероксиду водню.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Мета роботи. Дослідити кінетику гетерогенного процесу розчинення твердої бензойної кислоти у воді та визначити його порядок.

Основні теоретичні відомості

Гетерогенним називається процес, учасники якого перебувають у різних фазах. Такими процесами є розчинення, кристалізація, випаровування, розклад твердих сполук, хімічна взаємодія між речовинами, які перебувають в різних агрегатних станах.

Гетерогенні процеси складаються з декількох послідовних стадій. Швидкість всього процесу визначається швидкістю найповільнішої (лімітуючої) стадії. Такою стадією зазвичай є або підвід реагентів до поверхні розділу фаз або відведення продуктів від цієї поверхні внаслідок дифузії.

Дифузія – це процес самочинного вирівнювання концентрацій.

За першим законом Фіка:

$$dn = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot d\tau, \quad (5.1)$$

де dn – кількість молів перенесеної дифузією речовини через переріз S за час $d\tau$ при градієнті концентрації $\frac{dc}{dx}$; D – коефіцієнт дифузії, який чисельно дорівнює кількості речовини, що дифундує за одиницю часу через одиницю перерізу при градієнті концентрації, рівному одиниці. Коефіцієнт дифузії має розмірність $\frac{см^2}{с}, \frac{м^2}{с}$. У напрямку дифузії $\frac{dc}{dx} < 0$, тому в рівнянні (5.1) стоїть знак мінус.

Розглянемо процес розчинення твердої речовини у розчині з концентрацією c . Його швидкість можна виразити визначити за збільшенням концентрації розчиненої речовини в одиницю часу:

$$v = \frac{dc}{d\tau} = \frac{dn}{V \cdot d\tau}, \quad (5.2)$$

де V – об'єм розчину.

Якщо процес лімітується дифузією, то безпосередньо біля поверхні твердої речовини розчин буде практично насиченим (рис.).

Дифузія відбуватиметься в нерухомому, так званому дифузійному шарі, який розташований поблизу поверхні. Якщо товщина дифузійного шару становить δ , то градієнт концентрації дорівнює:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_{нас.}}{\delta} = -\frac{c_{нас.} - c}{\delta} \quad (5.3)$$

і згідно з (5.1):

$$dn = D \cdot S \cdot \frac{c_{нас.} - c}{\delta} \cdot d\tau. \quad (5.4)$$

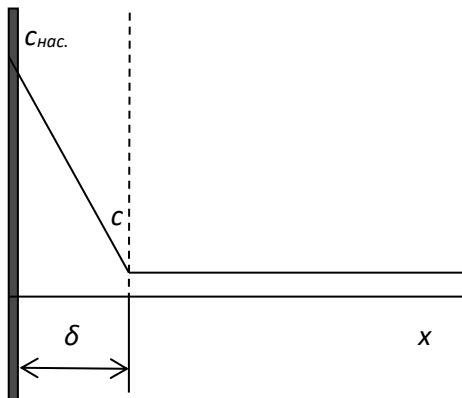


Рис. Розподіл концентрації при розчиненні твердої речовини за умов стаціонарної дифузії:

x – відстань від поверхні;
 δ – товщина дифузійного шару;
 $c_{нас.}$ – концентрація розчиненої речовини біля поверхні;
 c – концентрація розчиненої речовини в об'ємі рідкої фази

Тоді швидкість процесу розчинення буде виражатися рівнянням:

$$\begin{aligned} v_{розч.} &= \frac{dc}{d\tau} = \frac{dn}{V \cdot dt} = \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta} \cdot (c_{нас.} - c) = \\ &= k \cdot (c_{нас.} - c), \end{aligned} \quad (5.5)$$

де $k = \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}$ – константа швидкості процесу розчинення твердої речовини.

З рівняння (5.5) випливає, що процес розчинення в умовах стаціонарної дифузії, за якої концентрація змінюється вздовж напрямку дифузії лінійно (тобто тільки з відстанню від поверхні x , а від часу не залежить), має перший порядок.

Якщо рівняння (5.5) проінтегрувати, розділивши змінні, то отримуємо формулу

для розрахунку константи швидкості процесу розчинення:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_{нас.}}{c_{нас.} - c}. \quad (5.6)$$

Хід виконання роботи

На столик магнітної мішалки ставлять стакан ємністю 500 мл, наливають у нього мірним циліндром 400 мл дистильованої води і кладуть якір магнітної мішалки. Включають мішалку і встановлюють таку швидкість обертання якоря, за якої вода добре перемішується.

Скляну паличку з наплавленим циліндром бензойної кислоти ($C_7H_6O_2$) закріплюють у штативі над поверхнею води по центру стакана. Далі одночасно з включенням секундоміра занурюють циліндр у воду. Через 5, 10, 15, 20, 25 хвилин від початку досліду (не припиняючи перемішування) обережно відбирають зі стакана піпеткою 10 мл розчину і титрують його 0,01-молярним розчином лугу з індикатором фенолфталеїном до появи рожевого забарвлення, яке при збовтуванні колби не зникає. Дані експерименту записують у таблицю 5.1.

Таблиця 5.1 – Залежність об'єму лугу, витраченого на титрування розчину бензойної кислоти, від часу; константи швидкості процесу

Час від початку досліду τ , хв	Об'єм лугу V , мл	$\ln \frac{V_{\max}}{V_{\max} - V}$	k , хв^{-1}
0	0		
5			
10			
15			
20			
25			
$k_{\text{сер.}} =$			

Для розрахунків константи k необхідно знати концентрацію насиченого розчину кислоти або $V_{\max}$ – об'єм лугу, який витрачається на титрування насиченого розчину. Для цього відбирають 10 мл насиченого розчину бензойної кислоти і титрують розчином лугу за наявності індикатора.

Титрування проводять двічі або тричі. Записують результати титрування насиченого розчину: $V'_{\max} = \text{_____ мл}$

$$V''_{\max} = \text{_____ мл}$$

середнє значення $V_{\max} = \text{_____ мл}$

Обробка експериментальних даних

Константу швидкості розраховують за формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_{\max}}{V_{\max} - V},$$

де V – об'єм лугу, який пішов на титрування проби в певний момент часу τ ;
 $V_{\max}$ – середнє значення об'єму лугу, який витрачається на титрування насиченого розчину бензойної кислоти.

Знаходять середнє значення $k_{\text{сер.}}$.

Розраховані дані заносять у таблицю 5.1.

Будують графік залежності $V = f(\tau)$. За даними таблиці 5.1 роблять висновок щодо порядку гетерогенного процесу розчинення твердої бензойної кислоти у воді, пишуть його кінетичне рівняння, формулюють і записують висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Які процеси називають гетерогенними? Наведіть приклади гетерогенних процесів.
2. Чим визначається швидкість всього гетерогенного процесу?
3. Запишіть та поясніть математичний вираз першого закону Фіка.
4. Розгляньте процес розчинення твердої речовини у розчині в умовах стаціонарної дифузії.
5. Чому дорівнює швидкість процесу розчинення твердої речовини у розчині?

6. Запишіть рівняння для розрахунку константи швидкості процесу розчинення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ

Мета роботи. Визначити константу комірки для вимірювання електропровідності за допомогою стандартного розчину; визначити електропровідності розчинів сильних електролітів та розрахувати коефіцієнт електропровідності; визначити електропровідності розчинів слабких електролітів, розрахувати ступені їх дисоціації та підтвердити закон розведення Оствальда.

Основні теоретичні відомості

Електропровідністю називається здатність системи проводити електричний струм. Розчини електролітів є провідниками другого роду, в яких електричний струм переноситься йонами.

Опір будь-якого провідника прямо пропорційний його довжині l та обернено пропорційний площі перерізу S :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (6.1)$$

де ρ – питомий опір (опір при $l = 1$ та $S = 1$) з розмірністю $Ом \cdot м$.

Опір розчинів електролітів описується рівнянням:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}, \quad (6.2)$$

де $\chi = \frac{1}{\rho}$ – питома електропровідність, яка характеризує електричну провідність об'єму розчину, що розміщений між двома паралельними електродами одиничної площі, розташованими на одиничній відстані один від

одного. Розмірність χ у системі СДС – $Ом^{-1} \cdot см^{-1} = \frac{См}{см}$, у системі СІ – $Ом^{-1} \cdot м^{-1} = \frac{См}{м}$. Щоб перевести питому електропровідність із системи СДС у систему СІ, потрібно помножити її на 10^2 .

З рівняння (6.2) випливає, що

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \quad (6.3)$$

де $\frac{l}{S} = K_{ком.}$ – константа комірки для вимірювання електропровідності, яка розраховується за рівнянням (6.3) після вимірювання опору комірки з розчином, для якого відомо χ .

Молярна (еквівалентна) електропровідність λ – це провідність об'єму розчину, що містить 1 моль (1 моль-екв) розчиненої речовини і знаходиться між двома паралельними електродами, розташованими на одиничній відстані один від одного:

$$\lambda = \chi \cdot \varphi, \quad (6.4)$$

де φ – розведення розчину (величина, обернена концентрації), що дорівнює об'єму розчину, в якому міститься 1 моль (1 моль-екв) електроліту. Якщо концентрація c виражена в $\frac{моль}{л}$, то

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{c}, \quad \frac{См \cdot см^2}{моль}. \quad (6.5)$$

В одиницях СІ концентрація виражається в $\frac{моль}{м^3}$, тоді

$$\lambda' = \frac{\chi}{c}, \quad \frac{См \cdot м^2}{моль}. \quad (6.6)$$

Для 1-1 електролітів (однозарядний катіон і однозарядний аніон) молярна та еквівалентна електропровідності однакові. Із співвідношень (6.5) та (6.6) випливає, що $\lambda' = \lambda \cdot 10^{-4}$.

Молярна (еквівалентна) електропровідність при розведенні розчину (тобто при зменшенні його концентрації) збільшується до певної межі λ_0 , яка

називається граничною молярною електропровідністю і відповідає повній дисоціації електроліту та відсутності міжіонної взаємодії. Для λ_0 притаманна адитивність. За законом Кольрауша молярна (еквівалентна) електропровідність при нескінченному розведенні дорівнює сумі граничних іонних електропровідностей (рухливостей):

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}, \quad (6.7)$$

де $\lambda_{0+}, \lambda_{0-}$ – граничні іонні електропровідності катіона та аніона в нескінченно розведеному розчині. Це сталі величини за даної температури, деякі з них наведено у таблиці 6.1.

Для розчину сильного електроліту певної концентрації

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = f_\lambda, \quad (6.8)$$

де f_λ – коефіцієнт електропровідності, який враховує взаємодію між іонами в розчині.

У розчинах слабких електролітів, де кількість іонів мала, $f_\lambda = 1$. У цьому випадку відношення молярної (еквівалентної) електропровідності до електропровідності при нескінченному розведенні дорівнює ступеню дисоціації електроліту в розчині:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha, \quad (6.9)$$

де α – відношення кількості молекул, що розклалися на йони, до початкової кількості молекул у розчині.

Таблиця 6.1 – Граничні йонні електропровідності $\lambda_{0+}, \lambda_{0-}$

за температури 25 °C

Катіон	$\lambda_{0+}, \frac{См \cdot см^2}{моль}$	Аніон	$\lambda_{0-}, \frac{См \cdot см^2}{моль}$
H^+	349,8	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	OH^-	198,3

K^+	73,5	NO_3^-	71,4
Ag^+	61,9	$HCOO^-$	54,6
NH_4^+	73,5	CH_3COO^-	40,9

Якщо відома концентрація розчину слабого електроліту та ступінь його дисоціації, можна визначити константу дисоціації слабого електроліту K_∂ .
Для 1-1 електролітів

$$K_\partial = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}, \quad \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad \text{або} \quad \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}. \quad (6.10)$$

Якщо ж замість концентрації розчину використати зворотну їй величину, розведення $\varphi = \frac{1}{c}$, то отримаємо

$$K_\partial = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot \varphi}. \quad (6.11)$$

Рівняння (6.10) та (6.11) носять назву *закону розведення Оствальда*.

Для того, щоб визначити питому електропровідність розчину, необхідно було б розмістити його в комірці з електродами одиничної площі та розташованими на одиничній відстані один від одного. На практиці користуються комірками з електродами будь-якого розміру, розташованими на будь-якій відстані, але спочатку визначають константу комірки $K_{\text{ком.}} = \frac{l}{S}$.

Константу комірки можна визначити, якщо виміряти в даній комірці опір розчину з відомою питомою електропровідністю χ . Як стандартний розчин можна застосувати калій хлорид.

Задача 1. Визначення константи комірки для вимірювання електропровідності розчинів

Хід виконання роботи

У комірку для вимірювання електропровідності розчинів, яку спочатку промивають дистильованою водою, потім стандартним розчином $0,02 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ KCl , наливають останній таким чином, щоб його рівень був на 2 - 3 см вищий, ніж рівень електродів. Комірку розміщують у термостаті з температурою $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримують 5 - 10 хв. Далі вимірюють опір R .

$$R = \text{_____} \text{ Ом.}$$

Обробка експериментальних даних

Згідно з формулою (11.3):

$$K_{\text{ком.}} = \chi_{KCl} \cdot R. \quad (6.11)$$

За температури $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\chi_{KCl} = 2,77 \cdot 10^{-3} \frac{\text{См}}{\text{см}}$.

Тоді, маючи значення опору R , за формулою (6.11) обчислюють константу комірки:

$$K_{\text{ком.}} = 2,77 \cdot 10^{-3} \cdot R = \text{_____} \text{ см}^{-1}.$$

Задача 2. Визначення електропровідності розчинів сильних електролітів

Хід виконання роботи

У комірку, яку спочатку промивають дистильованою водою, потім робочим розчином (записані нижче), наливають останній таким чином, щоб його рівень був на 2 - 3 см вищий, ніж рівень електродів. Комірку розміщують у термостаті з температурою $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримують 5 - 10 хв. Далі вимірюють опір

R. Значення опору, а також концентрацію робочого розчину записують у таблицю 6.2.

Як робочі розчини використовують сильні електроліти HCl , KOH , $NaOH$ ($c_{HCl} = 0,1; 0,05; 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $c_{KOH} = 0,1; 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $c_{NaOH} = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$), які вибирають за вказівкою викладача.

Таблиця 6.2 – Властивості розчинів сильних електролітів

Електроліт	$c, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$R, \text{Ом}$	$\chi, \frac{\text{См}}{\text{см}}$	$\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$	$\lambda_0, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$	f_λ

Обробка експериментальних даних

Для розчинів сильних електролітів розраховують χ , λ , λ_0 та f_λ . $\chi = \frac{K_{\text{ком.}}}{R}$, λ розраховують за рівнянням (6.5). Величину λ_0 визначають за формулою (6.7), користуючись даними таблиці 6.1. За рівнянням (6.8) обчислюють f_λ .

Розраховані дані заносять у таблицю 6.2.

Задача 3. Визначення електропровідності розчинів слабких електролітів

Хід виконання роботи

Вимірювання опору розчинів слабких електролітів проводять так, як описано в задачах 1, 2. Для експерименту беруть розчини слабого 1-1 електроліту $HCOOH$ або CH_3COOH (за вказівкою викладача) різних концентрацій ($0,1; 0,05; 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$). Вимірюють їх опір і записують у таблицю 6.3.

Таблиця 6.3 – Властивості розчину слабого електроліту _____
різних концентрацій

$$\lambda_0 = \frac{C_m \cdot c_m^2}{\text{моль}}$$

№ виміру	$c, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$\varphi, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$	$R, \text{Ом}$	$\chi, \frac{C_m}{c_m}$	$\lambda, \frac{C_m \cdot c_m^2}{\text{моль}}$	α	$K_d, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$
1	0,1						
2	0,05						
3	0,01						

$$K_{d(\text{ср.})} =$$

Обробка експериментальних даних

Для розчину слабого електроліту різних концентрацій розраховують χ , λ , λ_0 (як у задачі 2). Визначають α за рівнянням (6.9) та K_d за рівнянням (6.10). Дані розрахунків зводять у таблицю 6.3.

З таблиці 6.4 виписують теоретичне значення K_d , обчислюють відносну похибку експерименту.

Таблиця 6.4 – Константи дисоціації деяких слабких електролітів
за температури 25 °С

Електроліт	$K_d, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$
CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$
$HCOOH$	$1,772 \cdot 10^{-4}$
NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$

Будують графіки: $\chi = f(c)$, $\lambda = f(c)$, $\lambda = f(\varphi)$, $\alpha = f(c)$.

Аналізують побудовані графічні залежності, формулюють і записують загальний висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Що називається електропровідністю?
2. Яким рівнянням описується опір розчинів електролітів?
3. Що характеризує питома електропровідність? Як її можна розрахувати? Запишіть для неї розмірності в системі СДС та в системі СІ.
4. Яка електропровідність називається молярною (еквівалентною)? Запишіть для неї розрахункові формули та розмірності в системі СДС та в системі СІ.
5. Що називається граничною молярною електропровідністю? Чому вона дорівнює?
6. Чому дорівнює і що враховує коефіцієнт електропровідності?
7. Запишіть та поясніть математичний вираз закону розведення Оствальда.
8. З якою метою і як визначають константу комірки?

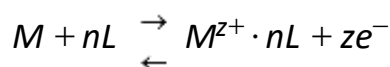
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ

Мета роботи. Визначити електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента Данієля-Якобі та електродних потенціалів цинкового і мідного електродів; експериментально визначити та теоретично розрахувати ЕРС концентраційного елемента, який складається з двох металевих електродів.

Основні теоретичні відомості

Якщо метал занурити в розчин, що містить його іони, то між металом та розчином встановлюється рівновага



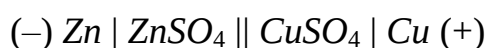
(nL – кількість молекул розчинника), яка призводить до виникнення різниці потенціалів на межі розділу фаз між металом та розчином.

Гальванічним елементом називається пристрій, в якому енергія хімічної реакції перетворюється в електричну. Він складається з двох електродів, які занурені в розчини електролітів. Ці розчини контактують через порувату перетинку або електролітичний місток.

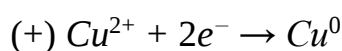
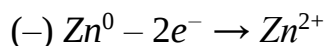
Форма запису схем гальванічних елементів така:

всі фази записують послідовно, позначаючи однією або двома вертикальними рисками поверхню розділу між рідкою та іншими фазами. Ліворуч записують електрод з меншим потенціалом, на якому перебігає процес окислення, праворуч – електрод з більшим потенціалом, на якому йде процес відновлення. Розчини, в які занурені електроди, відокремлюють один від одного двома вертикальними рисками, якщо між ними розміщено сольовий місток. Внизу під складом розчинів зазначають активність електролітів у розчинах.

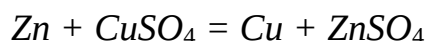
Розглянемо *елемент Даніеля-Якобі*, що складається з мідного і цинкового електродів, занурених у розчини сульфатів міді та цинку, відповідно. Схема елемента записується так:



На електродах елемента перебігають процеси:



Внаслідок хімічної реакції



в елементі Даніеля-Якобі виникає електрорушійна сила.

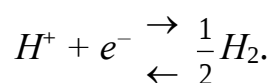
Визначити потенціал електрода по відношенню до розчину неможливо, але можна виміряти різницю потенціалів між двома електродами, тобто ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E_+ - E_-, \quad (7.1)$$

де E_+, E_- – потенціали додатного (катода) та від'ємного (анода) електродів.

Потенціал електрода у водному середовищі – це ЕРС гальванічного елементу, який складається з даного електрода та стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно прийняли рівним нулю за будь-якої температури.

Стандартний водневий електрод – це платинована пластинка, яка занурена в розчин з одиничною активністю йонів гідрогену, крізь який пропускається водень під тиском 1 *атм.* На електроді перебігає реакція:



Потенціал електрода $M^{z+} | M$ розраховують за *рівнянням Нернста*:

$$E_i = E_i^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a, \quad (7.2)$$

де a – активність іонів металу; E_i^0 – стандартний електродний потенціал

(потенціал при $a = 1$, який є довідниковою величиною); $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T – температура, K ; z – число електронів у рівнянні електродної реакції;

F – стала Фарадея, 96500 Кл.

Активність іонів металу пов'язана з їх моляльністю m співвідношенням:

$$a = m \cdot \gamma_{\pm}, \quad (7.3)$$

де $\gamma_{\pm}$ – середній іонний коефіцієнт активності електроліту, який залежить від концентрації розчину і для гранично розведених розчинів дорівнює одиниці (значення $\gamma_{\pm}$ для деяких електролітів за температури 298 K наведено у таблиці 7.1).

Таблиця 7.1 – Середні йонні коефіцієнти активності $\gamma_{\pm}$ деяких електролітів за температури 298 K

$m, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	CuSO_4	ZnSO_4	AgNO_3	CdCl_2	HCl
0,01	0,438	0,387	0,897	0,524	0,904
0,05	0,217	0,202	0,793	0,304	0,830
0,1	0,154	0,150	0,734	0,228	0,796
1,0	0,043	0,043	0,429	0,0669	0,809

Для стандартної температури 298 K рівняння Нернста має вигляд:

$$\begin{aligned}
 E_i &= E_i^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{z \cdot 96500} \cdot \ln a = E_i^0 + \frac{0,0257}{z} \cdot \ln a = \\
 &= E_i^0 + \frac{2,3 \cdot 0,0257}{z} \cdot \lg a = E_i^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg a.
 \end{aligned}
 \tag{7.4}$$

У лабораторній практиці при вимірюванні електродних потенціалів замість водневого електрода користуються більш зручними електродами порівняння – каломельним або хлорсрібним.

Каломельний електрод складається з ртуті, покритої пастою з каломелі, в розчині калій хлориду: $\text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$. На цьому електроді перебігає реакція: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-$.

Потенціал нормального каломельного електрода $E_{\text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}$

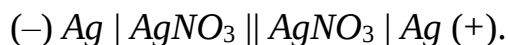
з концентрацією KCl 1 $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ за температури 20 та 25 °C дорівнює відповідно 0,282 та 0,281 В.

Хлорсрібний електрод являє собою срібний дріт (або платиновий, на який наноситься срібло), покритий шаром аргентум хлориду, в розчині, що містить іони хлору (KCl , HCl), тобто систему: $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$. Потенціал цього електрода за температури 25 °C дорівнює:

$$E_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^- \mid \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} = 0,222 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Для вимірювання потенціалу будь-якого електрода його з'єднують з каломельним (хлорсрібним) електродом, вимірюють ЕРС одержаного елемента і за відомим потенціалом каломельного (хлорсрібного) електрода розраховують потенціал досліджуваного електрода.

Елементи, в яких матеріали електродів та електроліти однакові, але різні концентрації розчинів, називаються концентраційними, наприклад:



$$a_1 < a_2$$

ЕРС у такому елементі виникає внаслідок різниці між концентраціями розчинів. За температури $T = 298\text{ K}$ рівняння Нернста для розрахунку ЕРС концентраційного елемента має вигляд:

$$E = E_+ - E_- = \frac{0,0257}{z} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{a_2}{a_1}. \quad (7.5)$$

Задача 1. Визначення електродних потенціалів та ЕРС елемента

Хід виконання роботи

Збирають елемент Даніеля-Якобі. В одну із пробірок наливають кілька мл 1-молярного розчину (1M) $ZnSO_4$ і занурюють цинковий електрод, в другу – приблизно такий самий об'єм 1-молярного розчину (1M) $CuSO_4$ і занурюють мідний електрод. Електроди заздалегідь зачищають наждаковим папером, промивають дистильованою водою та осушують фільтрувальним папером.

Для визначення потенціалів окремих електродів (цинкового та мідного) їх з'єднують із каломельним або хлорсрібним (за вказівкою викладача) за допомогою зігнутої трубки (сифона), яка заповнена концентрованим розчином KCl у желатині. ЕРС одержаних елементів вимірюють високоомним вольтметром.

Обробка експериментальних даних

1. Схема елемента для вимірювання потенціалу цинкового електрода:

$$(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} (+), \quad E_{np.(1)} = \text{_____} B.$$

Виходячи з рівняння (7.1), $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0(np.)} = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - E_{np.(1)} = \text{_____} B.$

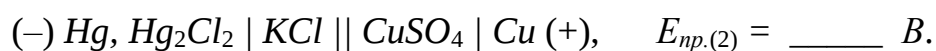
Теоретичне значення потенціалу цинкового електрода $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0(теор.)}$

обчислюють за рівнянням Нернста (7.4), враховуючи, що за температури 298 K

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0}^0 = -0,763 B. \quad E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0(теор.)} = \text{_____} B.$$

Знаходять відносну похибку експерименту 1.

2. Схема елемента для вимірювання потенціалу мідного електрода:



Виходячи з рівняння (7.1), $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0(np.)} = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} + E_{np.(2)} = \text{_____} B.$

Теоретичне значення потенціалу мідного електрода $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0(теор.)}$

обчислюють за рівнянням Нернста (7.4), враховуючи, що за температури

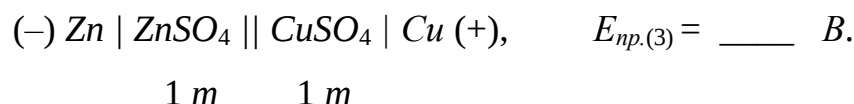
$$298 K \quad E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0}^0 = 0,337 B. \quad E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0(теор.)} = \text{_____} B.$$

Знаходять відносну похибку експерименту 2.

У разі роботи з хлорсрібним електродом порівняння все розписують так, як і при роботі з каломельним електродом.

3. Вимірюють ЕРС елемента Даніеля-Якобі.

Схема елемента Даніеля-Якобі для вимірювання ЕРС:



Розраховують теоретичне значення ЕРС елемента за формулою:

$$E_{теор.} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0(теор.)} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0(теор.)},$$

враховуючи раніше обчислені теоретичні значення електродних потенціалів.

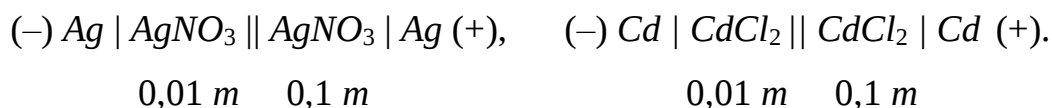
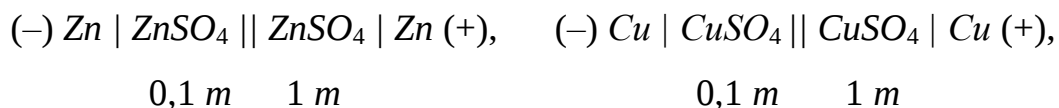
$$E_{теор.} = \text{_____} B.$$

Знаходять відносну похибку експерименту 3.

Задача 2. Визначення ЕРС концентраційного елемента

Хід виконання роботи

Збирають гальванічний елемент з двох однакових електродів у відповідних розчинах різних концентрацій (за вказівкою викладача):



В одну із пробірок наливають кілька *мл* розчину однієї концентрації і занурюють один електрод, у другу – приблизно такий самий об'єм розчину іншої концентрації і занурюють другий електрод. Електроди (цинкові та мідні) заздалегідь зачищають наждаковим папером (срібні та кадмієві не зачищають), промивають дистильованою водою і осушують фільтрувальним папером. Вимірюють ЕРС зібраного елемента.

Обробка експериментальних даних

Виміряну ЕРС ($E_{\text{пр.}} = \text{_____ В}$) _____ концентраційного елемента порівнюють з теоретичною величиною ($E_{\text{теор.}} = \text{_____ В}$), яка розраховується за рівнянням (7.5). Визначають відносну похибку експерименту.

Формулюють і записують загальний висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Що називається гальванічним елементом? З чого він складається?
2. Яка форма запису схем гальванічних елементів?
3. Запишіть схему та процеси, які перебігають на електродах елемента Данієля-Якобі.
4. Чому дорівнює ЕРС гальванічного елемента?
5. Запишіть та поясніть рівняння Нернста.
6. Що собою являє водневий, каломельний, хлорсрібний електрод?

7. Які елементи називаються концентраційними? Чому дорівнює ЕРС концентраційного елемента?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ pH

Мета роботи. Відкалібровувати pH -метр за допомогою буферних розчинів; визначати pH розчинів сильних та слабких електролітів за допомогою калібрувального графіка та порівнювати їх з теоретично розрахованими.

Основні теоретичні відомості

Водневим показником pH називається від'ємний десятковий логарифм активності йонів гідрогену:

$$pH = -\lg a_{H^+}, \quad (8.1)$$

де $a_{H^+} = m \cdot \gamma_{\pm}$.

За температури 298 K у нейтральному середовищі $pH = 7$, у кислому середовищі $pH < 7$, у лужному середовищі $pH > 7$.

Для слабких електролітів:

$$pH = -\lg c_{H^+}. \quad (8.2)$$

c_{H^+} може бути розрахована за відомою константою дисоціації (довідникові (табличні) дані) і концентрацією розчину c :

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 \cdot c, \quad (8.3)$$

де α - ступінь дисоціації. Звідки

$$c_{H^+} = \alpha \cdot c \approx \sqrt{K_{\text{д}} \cdot c}. \quad (8.4)$$

Потенціометричний метод визначення pH полягає у визначенні потенціалу зануреного в досліджуваний розчин електрода, який є оборотним

відносно йонів H^+ . Індикаторними електродами, потенціал яких залежить від концентрації йонів гідрогену, можуть бути водневий електрод ($H^+|H_2, Pt$), стибієвий та скляний. За температури 298 K потенціал водневого електрода пов'язаний з pH розчину рівнянням:

$$E_{H^+|H_2, Pt} = 0,059 \cdot \lg a_{H^+} = -0,059 \cdot pH. \quad (8.5)$$

У pH -метрах як індикаторний використовується скляний електрод. Він являє собою кульку (мембрану) зі спеціального скла, яка припаяна до звичайної скляної трубки. В середині скляної кульки розміщено хлорсрібний електрод у 0,1-молярному розчині HCl . Якщо скляний електрод занурити в досліджуваний водний розчин, то на внутрішній і зовнішній поверхнях мембрани перебігатимуть реакції обміну іонами H^+ між розчином та склом і виникнуть стрибки потенціалу, які залежать від pH розчинів у кульці та зовні скляного електрода. Оскільки pH розчину в середині скляної кульки величина стала, потенціал електрода буде залежати тільки від pH зовнішнього розчину. Електродом порівняння в pH -метрах зазвичай є каломельний електрод.

Потенціал скляного електрода за температури 298 K виражається рівнянням:

$$E_{скл.} = E_{скл.}^0 - 0,059 \cdot pH. \quad (8.6)$$

Розчини з певною концентрацією йонів гідрогену, pH яких мало змінюється при розведенні та при додаванні незначних кількостей розчинів сильних кислот чи лугів, називають буферними. Буферні розчини готують із суміші слабкої кислоти та її солі або слабкої основи та її солі.

Задача 1. Калібрування шкали pH -метра

Хід виконання роботи

Вимірюють pH п'яти буферних розчинів з відомим значенням pH . В одну зі склянок наливають кілька $мл$ буферного розчину з $pH = 1,68$ і занурюють у нього електроди (електрод) pH -метра. Останні (останній) перед вимірюванням pH промивають дистильованою водою та осушують

фільтрувальним папером. Аналогічно вимірюють pH інших буферних розчинів (у порядку зростання pH).

Дані вимірів записують у таблицю 18.1.

Таблиця 8.1 – Значення pH буферних розчинів

pH відомі	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18
pH вим.					

Обробка експериментальних даних

За даними таблиці 8.1 будують калібрувальну пряму, відкладаючи на осі абсцис відомі значення pH відомі, а на осі ординат – виміряні pH вим..

Задача 2. Визначення pH розчинів

Хід виконання роботи

За допомогою pH -метра вимірюють pH розчинів сильних та слабких електролітів HCl , $HCOOH$, CH_3COOH . Розчини електролітів різних концентрацій (0,1; 0,05; 0,01 $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$)) вибирають за вказівкою викладача. Вимірювання pH розчинів проводять так, як описано в задачі 1.

Обробка експериментальних даних

За калібрувальною прямою визначають практичні значення pH і порівнюють їх з теоретично розрахованими за рівняннями (8.1) – (8.4). Значення середніх іонних коефіцієнтів активності $\gamma_{\pm}$ деяких електролітів за температури 298 K наведені у таблиці 7.1, константи дисоціації K_d – у таблиці 6.4.

Розраховують відносну похибку експерименту, формулюють і записують загальний висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Що таке водневий показник pH ?

2. Як розрахувати pH сильного та слабкого електроліту?
3. У чому суть потенціометричного методу визначення pH ?
4. Що являє собою скляний електрод? Чому дорівнює потенціал скляного електрода?
5. Які розчини називають буферними? Як їх готують?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9 ЕЛЕКТРОЛІЗ

Мета роботи. Провести електроліз водного розчину $CuSO_4$ та визначити катодний вихід за струмом; провести електроліз водного розчину лугу та визначити вихід за струмом.

Основні теоретичні відомості

Розклад речовини під дією електричного струму називається *електролізом*.

Під час електролізу на від'ємному електроді (катоді) перебігає розряд катіонів, на додатному (аноді) – розряд аніонів або окиснення матеріалу анода. Якщо в розчині є декілька видів іонів, то на катоді в першу чергу перебігає процес, який характеризується більшим значенням електродного потенціалу, а на аноді – меншим значенням.

За *першим законом Фарадея* кількість речовини, що перетворюється в процесі електролізу, прямо пропорційна кількості електрики, яку пропущено через розчин.

За *другим законом Фарадея* в разі проходження однакової кількості електрики через різні електролітні системи маси речовин, що перетворюються на електродах, пропорційні їх хімічним еквівалентам. Із другого закону Фарадея випливає, що для перетворення одного моль-еквівалента будь-якої речовини необхідна однакова кількість електрики, яка називається *сталюю Фарадея (F)*: $1 F = 96500 \text{ Кл (A}\cdot\text{c)} = 26,8 \text{ A}\cdot\text{год}$.

За законами Фарадея масу речовини B , що перетворюється в процесі електролізу на катоді або аноді, розраховують за рівнянням:

$$m_B = \frac{Q \cdot M_{\text{екв.}}}{F} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{екв.}}}{F}, \quad (9.1)$$

де Q – кількість електрики, пропущеної через розчин, Кл або А·год.; I – сила струму, А; τ – тривалість електролізу, с або год.; $M_{\text{екв.}}$ – хімічний еквівалент речовини (маса 1 моль-еквіваленту, г). Хімічний еквівалент речовини залежить від того, який електрохімічний процес перебігає на катоді або аноді. Для визначення цієї величини потрібно записати електродну реакцію і поділити молярну масу речовини, що перетворюється, на кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі ($M_{\text{екв.}} = \frac{M_B}{z}$).

Швидкість електролізу залежить від густини електричного струму, яка визначається за формулою:

$$i = \frac{I}{S}, \quad (9.2)$$

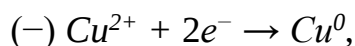
де I – сила струму, А або мА; S – площа електрода, м² (см²).

Побічні процеси, що супроводжують електроліз, можуть призвести до зниження виходу основного продукту. Відношення кількості практично одержаного продукту до теоретично можливої, розрахованої за законами Фарадея, називається виходом за струмом (B_c) і визначається у відсотках:

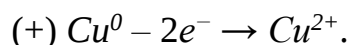
$$B_c = \frac{m_{B(\text{нр.})}}{m_{B(\text{теор.})}} \cdot 100\% \quad \text{або} \quad B_c = \frac{V_{0(\text{нр.})}}{V_{0(\text{теор.})}} \cdot 100\%. \quad (9.3)$$

Вихід за струмом є важливою характеристикою процесу електролізу.

При електролізі водного розчину CuSO_4 з мідними електродами на катоді буде виділятися мідь:

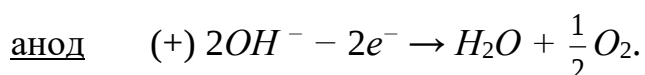
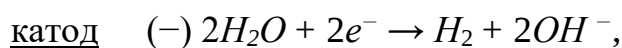


анод розчинятиметься:

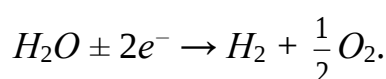


Маса катода внаслідок електролізу збільшується, а маса анода – зменшується. Тому катодом може бути тонка мідна пластинка, а анод повинен бути масивнішим.

При електролізі водного розчину лугу на електродах перебігають процеси:



Сумарна реакція процесу:



Отже, для розкладу 1-го моля води теоретично потрібно $2 \cdot F$ електрики. При цьому виділяються 1 моль водню і 0,5 моль кисню, а загалом 1,5 моль газової суміші (гримучого газу), яка за нормальних умов займає об'єм $22400 \cdot 1,5 = 33600 \text{ см}^3$ (мл).

Оскільки чиста вода має малу електропровідність, то в електролізері використовують розчин лугу. В цьому випадку застосовують нікелеві електроди, тому що нікель у лужному розчині інертний. Електролізер герметично закривають пробкою з газовідвідною трубкою. Гримучий газ, що виділяється при електролізі, збирають у мірному циліндрі-евдіометрі, (рис.). При розкладі води в цьому електролізері вихід за струмом становить 100%, отже за об'ємом виділеного гримучого газу можна розрахувати кількість електрики, яка пройшла через розчин лугу. Електролізери, які використовують для визначення Q , називаються кулонометрами.

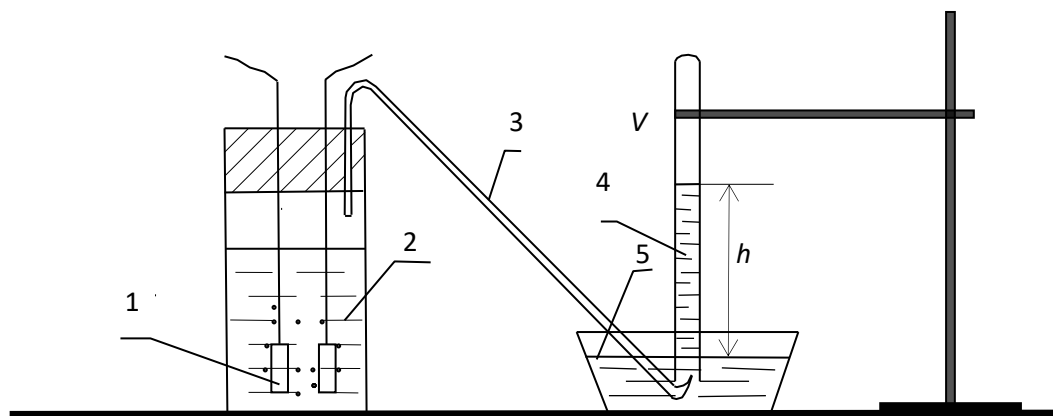


Рис. Газовий кулонометр

1 – нікелеві електроди; 2 – розчин лугу; 3 – газовідвідна трубка;
4 – евдіометр; 5 – ванна

Задача 1. Електроліз з виділенням міді

Хід виконання роботи

Перед початком експерименту катод (тонша мідна пластинка) зачищають наждаковим папером, промивають дистильованою водою, висушують на повітрі (можна промокнути фільтрувальним папером) і зважують на аналітичних терезах, записуючи $m_1 = \text{_____ г}$. Перед зануренням електродів у розчин, вимірюють площу однієї сторони зануреної частини катода $S = \text{_____ см}^2$ і розраховують силу струму, яка необхідна для того, щоб катодна густина струму становила $10 - 20 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}$ (за більшої густини струму осад міді погано утримується на катоді й може осипатися, зменшуючи катодну масу), $I = i \cdot S = \text{_____ А}$.

До джерела постійного струму послідовно підключають амперметр, газовий кулонометр (задача 2) і електролізер (катод під'єднують до кулонометра, анод – джерела постійного струму). За допомогою останнього встановлюють розраховану силу струму (знаходиться в межах $0,35 - 0,5 \text{ А}$) і підтримують її постійною впродовж усього досліду. Електроліз проводять $0,5 - 1$ годину (за вказівкою викладача), при цьому точно фіксують час його початку і кінця:

початок _____ год. _____ хв., кінець _____ год. _____ хв.,
тривалість $\tau =$ _____ год.

Після вимкнення струму катод промивають водою, висушують і зважують, записуючи $m_2 =$ _____ г.

Обробка експериментальних даних

Розраховують масу отриманої міді $m_{\text{Cu (пр.)}} = m_2 - m_1 =$ _____ г.
Теоретичну масу міді $m_{\text{Cu (теор.)}}$ розраховують за рівнянням (9.1).

$$m_{\text{Cu (теор.)}} = \text{_____ г.}$$

Вихід за струмом B_c визначають за співвідношенням (9.3).

$$B_c = \text{_____ \%}$$

Товщину мідного покриття визначають як:

$$\delta = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S} \quad \text{см,}$$
$$\delta = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S} \cdot 10^4 \quad \text{мкм,}$$
(9.4)

де m_2, m_1 – маси катода після і до електролізу, відповідно, г;

$\rho = 8,9 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ – густина міді; S – площа покриття, см^2 .

$$\delta = \text{_____ мкм.}$$

Задача 2. Електроліз води

Хід виконання роботи

Складають прилад, як показано на рис. 1. Евдіометр перед початком експерименту наповнюють до краю водою, перевертають, занурюють у ванну з водою і закріплюють у штативі. До джерела постійного струму послідовно підключають амперметр, газовий кулонометр і електролізер (задача 1). За допомогою джерела постійного струму встановлюють розраховану силу струму $I =$ _____ А і записують час початку електролізу _____ год. _____ хв.

Після виділення 100 - 150 см^3 газу (за вказівкою викладача) вимикають струм і записують час припинення електролізу ____ год. ____ хв., тривалість $\tau =$ ____ год. Визначають об'єм газу $V =$ ____ см^3 в евідіометрі 4 та різницю рівнів води $h =$ ____ мм в евідіометрі й у ванні 5 (рис. 1).

Обробка експериментальних даних

За барометром та термометром визначають і записують, відповідно, тиск та температуру в лабораторії

$$p_{\text{бар.}} = \text{____ мм рт. ст.}, t = \text{____ } ^\circ\text{C}.$$

Розраховують тиск газу в евідіометрі $p_{\text{евд.}}$ за рівнянням:

$$p_{\text{евд.}} = p_{\text{бар.}} - \frac{h}{13,6} - p_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9.5)$$

де $p_{\text{бар.}}$ – барометричний (атмосферний) тиск, мм рт. ст.; h – різниця рівнів води в евідіометрі 4 та у ванні 5, мм (рис. 1); $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – тиск насиченої водяної пари за температури дослід, яку приймають рівною кімнатній температурі, мм рт. ст. (табл. 9.1).

Таблиця 9.1 – Тиск насиченої водяної пари за різних температур

$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мм рт. ст.}$	12,8	15,5	16,5	17,5	18,7	19,8	21,1	22,4	23,7
$t, ^\circ\text{C}$	15	18	19	20	21	22	23	24	25

$$p_{\text{евд.}} = \text{____ мм рт. ст.}$$

Об'єм практично одержаного газу приводять до нормальних умов:

$$V_{0(\text{нр.})} = \frac{V \cdot 273 \cdot p_{\text{евд.}}}{(273+t) \cdot 760} \text{ см}^3, \quad (9.6)$$

де V , $p_{\text{евд.}}$, t – відповідно об'єм, тиск та температура газу в евідіометрі. Остання приймається рівною кімнатній температурі (записана вище).

$$V_{0(\text{нр.})} = \text{____ см}^3.$$

Оскільки внаслідок пропускання $2 \cdot F$ ($2 \cdot 26,8 \text{ А} \cdot \text{год}$) електрики виділяється за нормальних умов 33600 мл гримучого газу, то теоретичний

об'єм газу $V_{0(теор.)}$, що повинен виділитися в цьому експерименті, розраховують таким чином:

$$V_{0(теор.)} = \frac{I \cdot \tau \cdot 33600}{2 \cdot 26,8} \text{ см}^3, \quad (9.7)$$

де I – сила струму, A ; τ – тривалість електролізу, $год$.

$$V_{0(теор.)} = \text{_____} \text{ см}^3.$$

Вихід за струмом у цьому випадку визначається як:

$$B_c = \frac{V_{0(нр.)}}{V_{0(теор.)}} \cdot 100 \%$$

$$B_c = \text{_____} \%$$

Формулюють і записують загальний висновок проведеної роботи.

Контрольні запитання

1. Що називається електролізом? Які процеси перебігають на катоді та аноді під час електролізу?
2. Сформулюйте закони Фарадея.
3. Як розрахувати масу речовини, що перетворюється в процесі електролізу на катоді або аноді?
4. Що називається виходом за струмом?
5. Які процеси перебігають на електродах під час електролізу водного розчину купрум (II) сульфату з мідними електродами.
6. Від чого залежить швидкість електролізу? Як при цьому розрахувати силу струму?
7. Які процеси відбуваються на катоді та аноді під час електролізу водного розчину лугу?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебідь В. І. Фізична хімія. Харків: Фоліо, 2005. 478 с.
2. Яцимірський В. К. Фізична хімія. Київ-Ірпінь: Перун, 2007. 512 с.
3. Фізична хімія / За ред. В. В. Манка. Київ: ІНК ОС, 2007. 196 с.
4. Фізична хімія. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів нехімічних спеціальностей / Укладачі: О. Е. Чигиринець, Т. М. Пилипенко, В. Г. Єфімова. Київ: Вид-во НТУУ “КПІ”, 2012. 80 с.
5. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / Укладачі: Т. А. Каменська, Г. А. Рудницька, М. Є. Пономарьов; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові данні (1 файл: 2,594 Мбайт). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 257 с.

Додаток

Таблиця - Основні термодинамічні величини

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{P,298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Поліморфні перетворення		Агрегатні перетворення		Залежність теплоємності від Т $C_P^0 = a + bT + c'T^{-2}$		
					Тип	$T_{\text{пер.}}, \text{К}$	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	$T_{\text{кип.}}, \text{К}$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
Al _(тв)	0	28,32	24,35	0			932		20,67	12,38	
Al _(р)	10,80							2773	29,29		
Al _(г)	313,7										
Al ₂ O _{3 (тв)}	-1676,00	50,92	79,04	-1582,00			2303		109,29	18,37	-30,42
Al ₂ O _{3 (тв)}	-1567,2										
Al(OH) _{3 (тв)}	-1315,00	70,10	93,07	-1157,00					93,13		
C _(графіт)	0	5,74	8,54	0					16,86	4,27	-8,77
CO _(г)	-110,52	197,54	29,14	-137,14					27,61	5,02	
CO _{2 (г)}	-393,51	213,68	37,11	-394,38					44,14	9,04	-8,53
Ca _(α, тв)	0	30,04	24,81	0	α→β	723			21,92	14,76	
Ca _(β, тв)	1,00						1123		26,32	5,86	
Ca _(р)	10,2							1760	30,96		
Ca _(г)	160,15										
CaO _(тв)	-635,10	38,10	42,00	-604,20			2873		41,84	20,25	-4,52
CaO _(р)	-555,6										
Ca(OH) _{2 (тв)}	-986,00	83,40	87,50	-897,00					59,33	133,97	-9,08
CaC _{2 (α, тв)}	-60,00	70,29	62,30	- 67,8	α→β	720			68,62	11,88	-8,66
CaC _{2 (β, тв)}	-1209,83								64,43	8,37	
CaF _{2 (α, тв)}	- 1221,00	68,85	67,00	-11,17	α→β	1424			59,83	30,46	1,97
CaF _{2 (β, тв)}	-1225,77						1691		107,99	10,46	
CaF _{2 (р)}	- 1196,07							2780	100,00		
CaF _{2 (г)}	-886,47										
CaCO _{3 (тв)}	-1206,70	88,70	81,88	-1128,00					104,52	21,92	-25,94
CaFe ₂ O _{4 (тв)}	- 1665,20	145,18					1513		164,93	19,91	-15,27
CaFe ₂ O _{4 (р)}	-1514,2								229,70		
Ca ₃ P ₂ O _{8 (α, тв)}	-4126,30	241,00			α→β	1373			180,92	166,02	-20,92

Продовження таблиці

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{P,298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Поліморфні перетворення		Агрегатні перетворення		Залежність теплоємності від Т $C_p^0 = a + bT + c'T^{-2}$		
					Тип	$T_{\text{пер.}}, \text{К}$	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	$T_{\text{кип.}}, \text{К}$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
Co (α , тв)	0	30,04	24,81	0	$\alpha \rightarrow \beta$	720			19,75	17,99	
Co (β , тв)	0,25				$\beta \rightarrow \gamma$	1400			13,81	24,52	
Co (γ , тв)	0,29						1765		40,17		
Co (р)	383,19							3150	34,73		
Co (г)	638,39										
CoO (тв)	-239,7	52,84					2078		41,00	9,20	
CoO (р)	-189,5								64,85		
CoO (г)	65,7							2900			
Cr (тв)	0	23,76		0			2171		22,38	9,87	-1,84
Cr (р)	20,9							2915	39,33		
Cr (г)	369,7								20,79		
Cr ₂ O ₃ (тв)	-1407,7	81,17	104,52	-1058,97			2553		119,37	9,20	15,65
Cr ₂ O ₃ (р)	-1390,1										
Cu (тв)	0	33,35	24,43	0			1356		22,63	6,28	
Cu (р)	13,05							2868	31,38		
Cu (г)	317,65										
Cu ₂ O (тв)	-170,7	93,90	63,64	-150,56			1502		56,06	35,98	
Cu ₂ O (р)	-114,64								89,96		
CuO (тв)	-156,90	42,63	42,30	-134,26			1720		43,83	16,77	-5,88
CuO (р)	-145,10								92,05		
Cu ₂ S (α , тв)	-82,00	119,24	76,32	-86,27	$\alpha \rightarrow \beta$	376			81,59		
Cu ₂ S (β , тв)	-78,15				$\beta \rightarrow \gamma$	623			97,28		
Cu ₂ S (γ , тв)	-77,31						1403		85,02		
Cu ₂ S (р)	-66,41										
CuS (тв)	-50,60	66,52	76,32	-86,27					44,35	11,04	
Fe (α , тв)	0	27,28	24,98	0	$\alpha \rightarrow \beta$	1033			14,06	29,71	1,80
Fe (β , тв)	1,71				$\beta \rightarrow \gamma$	1184			43,51		

Продовження таблиці

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{P,298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Поліморфні перетворення		Агрегатні перетворення		Залежність теплоємності від Т $C_P^0 = a + bT + c'T^{-2}$		
					Тип	$T_{\text{пер.}}, \text{К}$	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	$T_{\text{кип.}}, \text{К}$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
Fe _(γ, тв)	2,65				γ→δ	1673			20,29	12,55	
Fe _(δ, тв)	3,74						1809		43,09		
Fe _(р)	18,94							3148	41,84		
Fe _(г)	369,14										
FeO _(тв)	-266,50	57,49	49,92	-244,30			1650		48,75	8,37	-2,80
FeO _(р)	-235,20										
Fe ₃ O _{4 (тв)}	-1120,50	146,44	150,79	-1014,17			1870		200,83		
Fe ₃ O _{4 (р)}	-982,4										
Fe ₂ O _{3 (тв)}	-823,40	89,96	103,76	-740,34					98,28	77,82	-14,85
Fe ₃ C _(α, тв)	22,60	101,25			α→β	463			82,17	83,68	
Fe ₃ C _(β, тв)	23,35						1500				
Fe ₃ C _(р)	74,95										
FeS _(α, тв)	-95,4	67,36	50,54	-100,78	α→β	411			21,71	110,46	
FeS _(β, тв)	-93,02				β→γ	598			72,80		
FeS _(γ, тв)	-92,52						1468		51,04	9,96	
FeS _(р)	-60,22								71,13		
FeCO _{3 (тв)}	-747,70	92,88	83,26	-665,09					216,02	112,13	
Fe ₂ SiO _{4 (тв)}	-1447,70	145,18					1493		152,76	39,16	-28,03
Fe ₂ SiO _{4 (р)}	-1355,65								240,58		
H _{2 (г)}	0	130,58	28,83	0					27,28	3,26	0,5
H ₂ O _(р)	-285,83	69,95	-237,23	75,30				373	39,02	76,64	11,96
H ₂ O _(г)	-241,81	188,72	33,61	- 228,61					30,00	10,71	0,33
Mg _(тв)	0	32,68	24,89	0			923		22,30	10,63	-0,42
Mg _(р)	8,95							1390	33,47		
Mg _(г)	137,65										
MgO _(тв)	-601,49	27,07	37,20	-569,27					48,98	3,14	-11,44
MgCO _{3 (тв)}	-1095,85	65,10	76,11	-1012,15					77,91	57,74	-17,41

Продовження таблиці

Речовина	$\Delta H_f^0, 298,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$C_{P,298}^0,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$\Delta G_f^0, 298,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Поліморфні перетворення		Агрегатні перетворення		Залежність теплоємності від T $C_p^0 = a + bT + c'T^{-2}$		
					Тип	$T_{\text{пер.}}, K$	$T_{\text{пл.}}, K$	$T_{\text{кип.}}, K$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
MgSO ₄ (тв)	-1287,42	91,55	95,60	-1173,25					106,44	46,28	-21,90
Mn (α, тв)	0	32,01	26,28	0	α→β	1000			23,85	14,14	-1,55
Mn (β, тв)	2,24				β→γ	1360			34,85	2,76	
Mn (γ, тв)	4,44				γ→δ	1410			44,77		
Mn (δ, тв)	6,24						1516		47,28		
Mn (р)	20,84							2309	46,02		
Mn (г)	240,64								26,19		
MnO ₂ (тв)	-521,49	53,14	54,02	-466,68					69,45	10,21	-16,23
MnO (тв)	-385,10	59,70	44,10	-363,34			2058		46,48	8,12	-3,68
MnO (р)	-330,7								56,48		
Mn ₃ O ₄ (α, тв)	-1386,60	154,18	148,08	-1282,91	α→β	1445			144,93	45,27	-9,20
Mn ₃ O ₄ (β, тв)	-1365,81						1863		210,04		
Mn ₃ O ₄ (р)	-1052,01							3000	205,02		
Mn ₃ O ₄ (г)	-738,21										
Mn ₂ O ₃ (тв)	-957,72	110,46	107,5	-879,91					103,47	35,06	-13,51
MnS (тв)	-214,35	80,75	49,92	-219,36					47,70	7,53	
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	35,16	-16,48					29,80	25,48	-1,67
NO (г)	91,26	210,64	29,86	87,58					29,58	3,85	-0,59
NO ₂ (г)	34,19	240,06	36,66	52,29					41,16	11,33	-7,02
Ni (α, тв)	0	29,81	26,07	0	α→β	630			16,99	29,46	
Ni (β, тв)	0,38						1726		25,10	7,53	
Ni (р)	17,98							3110			
Ni (г)	396,58										
NiO (α, тв)	-239,74	37,99	44,13	-211,60			2230		-20,88	157,23	16,28
NiO (р)	-189,14								59,83		
NiS (тв)	-70,50	52,97	47,11	-76,87					38,70	26,78	
O ₂	0	205,04	29,37	0					31,46	3,39	-3,77

Продовження таблиці

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{P,298}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{f,298}^0$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Поліморфні перетворення		Агрегатні перетворення		Залежність теплоємності від Т $C_P^0 = a + bT + c'T^{-2}$		
					Тип	$T_{\text{пер.}}, \text{К}$	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	$T_{\text{кип.}}, \text{К}$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
P (біл., р)	0,66								98,32		
Pb (тв)	0	64,81	26,82	0			606		24,39	7,95	
Pb (р)	4,77							2024	32,43	-3,05	
Pb (г)	184,17								20,79		
PbCl ₂ (тв)	-359,82	135,98	76,99	-314,56			411		66,78	33,47	
PbCl ₂ (р)	23,85								104,18		
PbO (червон., тв)	-219,28	66,11	45,81	-189,10	червон. → жовт.	762			36,15	32,47	
PbO (жовт., тв)	-217,61	68,70	45,77	-188,20			1159		37,87	26,78	
PbO (р)	-205,91							1745	61,09		
PbO (г)	6,59								33,89	1,67	
S (ромбичн., тв)	0	31,92	22,68	0	ромб. → моноклін.	369			14,98	26,11	
S (моноклін., тв)	0,38	32,55	23,64	0,19			392		14,89	29,08	
S (р)	1,79							718	22,59	20,92	
S ₂ (г)	128,37	228,03	32,51	79,42					36,11	1,09	-3,51
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	39,87	-300,21					46,19	7,87	-7,70
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	50,09	-371,17					64,98	11,75	-16,37
Sn (білий, тв)	0	51,55	26,99	0			505		21,59	18,10	
Sn (р)	7,03								21,54	6,15	12,88
SiO ₂ (кварц-α, тв)	-910,94	41,84	44,43	-856,67	кварц-α, тв → кварц-β, тв	846			46,99	34,31	-11,30
SiO ₂ (кварц-β, тв)	0,63				кварц-β, тв → кристобаліт-α, тв	1200			60,29	8,12	
SiO ₂ (кристобаліт-α, тв)	-909,48	42,68	44,18	-855,46	кристобаліт-α, тв → кристобаліт-β, тв	1200			17,91	88,12	

Продовження таблиці

Речовина	$\Delta H_f^0, 298,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$C_{P,298}^0,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$\Delta G_f^0, 298,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Поліморфні перетворення		Агрегатні перетворення		Залежність теплоємності від Т $C_P^0 = a + bT + c'T^{-2}$		
					Тип	$T_{\text{пер.}}, K$	$T_{\text{пл.}}, K$	$T_{\text{кип.}}, K$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
SiO ₂ (кристаліт-β, тв)	1,30				кристаліт-β, тв → тридиміт-α, тв	1600			57,07	11,05	
SiO ₂ (тридиміт-α, тв)	-909,06	43,51	44,60	-855,29	тридиміт-α, тв → тридиміт-β, тв	1743			13,68	103,76	
SiO ₂ (тридиміт-β, тв)	0,29		60,25				1953		60,25	8,54	
SiO ₂ (скло, р)	-903,49	46,86	44,35	-850,71					56,02	15,41	-14,44
SnCl ₂ (тв)	-330,95	131,80	75,58	-288,40			520		50,63	83,68	
SnCl ₂ (р)	14,52								96,23		
WO ₃ (тв)	-840,15	83,26					1743				
WO ₃ (р)	-781,85							2100	125,52		
WO ₃ (г)	-601,95								75,31		