

Міністерство освіти і науки України  
Донбаська державна машинобудівна академія

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

Методичні вказівки  
до виконання контрольних робіт  
(для студентів заочної форми навчання)

**Перезатверджено  
на засіданні кафедри хімії та охорони праці.  
Протокол № 9 від 24 січня 2012 р.**

**Рекомендовано для подальшого використання  
методичною комісією машинобудівного факультету ДДМА  
Протокол № 5 від 30.01.2012 р.**

Краматорськ 2012

УДК547

Методичні вказівки до виконання контрольних робіт з дисципліни «Фізична хімія» для студентів заочної форми навчання / укл.: О.Є. Поляков, А.А. Кузнєцов. – Краматорськ: ДДМА, 2008. – 56 с.

Наведені програма курсу «Фізична хімія», загальні методичні вказівки, методичні вказівки до окремих розділів дисципліни, приклади розв'язання типових задач, зміст контрольних робіт за варіантами та необхідні довідкові матеріали.

Укладачі:

О.Є. Поляков, доц.,  
А.А. Кузнєцов, доц.

Відповідальний за випуск

А.П. Авдєєнко, проф.

## ЗМІСТ

Вступ	4
1 Зміст робочої програми	8
2 Вказівки щодо вивчення окремих розділів	11
3 Завдання для контрольних робіт	40
Додатки	50
Додаток А	50
Додаток Б	52
Додаток В	53
Додаток	54
Література	55

## ВСТУП

Знання фізичної хімії дає теоретичну основу для вивчення хімічних процесів у металургії й визначення шляху їхньої інтенсифікації. Вона є введенням у теорію металургійних процесів і металознавство. Методичні вказівки складені відповідно до програми курсу фізичної хімії.

Вивчайте курс послідовно, за програмою та підручниками, що рекомендовані нижче. Особливу увагу звертайте на засвоєння понять, визначень, законів, виведенню рівнянь і на розв'язання задач. Конспектуйте матеріал, що вивчається. Розв'язуйте самостійно типові задачі, потім виконуйте контрольну роботу. Оформлюйте контрольну роботу як рукопис в учнівському зошиті, не припускаючи скорочень. Для кожної задачі наведіть умову, потім розв'язання з необхідними поясненнями й відповідь. Після кожної задачі залишайте кілька рядків для зауважень викладача. У випадку повернення контрольної роботи на доробку не вносьте змін до основного тексту, а наводьте вірне розв'язання задачі наприкінці зошита на новій сторінці під заголовком «Робота над помилками». Графіки, які необхідно виконувати за умовою задачі, кресліть на міліметровому папері. При цьому пам'ятайте, що розмір графіка повинен бути не менше аркуша зошита. Масштаб вибирайте так, щоб від точки початку координат до їхнього кінця відстань була трохи більше, ніж різниця між найбільшим і найменшим значеннями координат точок. На осях координат відзначайте через рівні інтервали масштабні одиниці (але не задані точки), точки повинні чітко наноситися на графік відповідно до обраного масштабу без нанесення додаткових ліній їхніх координат. Точки з'єднуйте плавною кривою таким чином, щоб більшість із них потрапила на криву або вони були однаковою мірою віддалені по обидві боки кривої. Для знаходження похідної графічним способом треба брати відношення фактичних розмірів відрізків (в одиницях, зазначених по осях), що відтинаються дотичною на осях координат.

Якщо в процесі вивчення курсу виникнуть питання, потрібно вчасно проконсультуватися з викладачем усно або письмово. Контрольні роботи варто виконувати й відправляти на рецензування послідовно, після вивчення відповідних розділів.

Будьте уважні при виборі контрольної роботи. У цьому виданні на-

ведені контрольні роботи трьох типів:

- для студентів спеціальності «ЛИВАРНЕ ВИРОБНИЦТВО» з повним циклом навчання, які не мають середню спеціальну освіту за фахом і були зараховані на перший курс, вивчають фізичну хімію протягом трьох триместрів і виконують дві контрольні роботи:

контрольна робота 1 – завдання 1,2,3,4;

контрольна робота 2 – завдання 5,6,7,8,9;

- для студентів спеціальності «ЛИВАРНЕ ВИРОБНИЦТВО», які навчаються за прискореною програмою, мають середню спеціальну освіту за фахом і були зараховані на третій курс, вивчають фізичну хімію один триместр і виконують одну контрольну роботу:

контрольна робота 1 – завдання 1,2,3,4,5,7,8,9;

- для студентів спеціальності «ОБРОБКА МЕТАЛІВ ТИСКОМ» які виконують одну контрольну роботу:

контрольна робота 1 – завдання 1,2,3,4,5,7,8;

Кожне завдання має багато варіантів. Для вибору варіанта користуйтеся таблицею варіантів (табл.1), спираючись на дві останні цифри вашого студентського квитка (шифр).

Зверніть увагу на те, що в таблицях 2...15 та таблицях додатків А...Г відповідно до сучасних вимог зазначені величини, помножені на додаткові множники. Так, наприклад, якщо в змісті стовпчика зазначено  $\Delta H_{298} \cdot 10^{-3}$ , то щоб одержати вірне значення величини, потрібно цифру із цього стовпчика помножити на  $10^3$  (а не на  $10^{-3}$ ).

Таблиця 1

ШИФР	Номер завдання								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
01	01	01	01	01	01	01	01	01	01
02	02	02	02	02	02	02	02	02	02
03	03	03	03	03	03	03	03	03	03
04	04	04	04	04	04	04	04	04	04
05	05	05	05	05	05	05	05	05	05
06	06	06	06	06	06	06	06	06	06

Продовження таблиці 1

ШИФР	Номер завдання								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
07	07	07	07	07	07	07	07	07	07
08	08	08	08	08	08	08	08	08	08
09	09	09	09	09	09	09	09	09	09
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
18	18	18	18	01	18	18	18	18	01
19	01	19	19	02	19	19	19	19	02
20	02	20	01	03	20	01	20	20	03
21	03	01	02	04	01	02	21	21	04
22	04	02	03	05	02	03	01	22	05
23	05	03	04	06	03	04	02	01	06
24	06	04	05	07	04	05	03	02	07
25	07	05	06	08	05	06	04	03	08
26	08	06	07	09	06	07	05	04	09
27	09	07	08	10	07	08	06	05	10
28	10	08	09	11	08	09	07	06	11
29	11	09	10	12	09	10	08	07	12
30	12	10	11	13	10	11	09	08	13
31	13	11	12	14	11	12	10	09	14
32	14	12	13	15	12	13	11	10	15
33	15	13	14	16	13	14	12	11	16
34	16	14	15	17	14	15	13	12	17
35	17	15	16	01	15	16	14	13	01
36	18	16	17	02	16	17	15	14	02
37	01	17	18	03	17	18	16	15	03
38	02	18	19	04	18	19	17	16	04
39	03	19	01	05	19	01	18	17	05
40	04	20	02	06	20	02	19	18	06
41	05	01	03	07	01	03	20	19	07
42	06	02	04	08	02	04	21	20	08
43	07	03	05	09	03	05	01	21	09
44	08	04	06	10	04	06	02	22	10
45	09	05	07	11	05	07	03	01	11
46	10	06	08	12	06	08	04	02	12

Продовження таблиці 1

ШИФР	Номер завдання								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	11	07	09	13	07	09	05	03	13
48	12	08	10	14	08	10	06	04	14
49	13	09	11	15	09	11	07	05	15
50	14	10	12	16	10	12	08	06	16
51	15	11	13	17	11	13	09	07	17
52	16	12	14	01	12	14	10	08	01
53	17	13	15	02	13	15	11	09	02
54	18	14	16	03	14	16	12	10	03
55	01	15	17	04	15	17	13	11	04
56	02	16	18	05	16	18	14	12	05
57	03	17	19	06	17	19	15	13	06
58	04	18	01	07	18	01	16	14	07
59	05	19	02	08	19	02	17	15	08
60	06	20	03	09	20	03	18	16	09
61	07	01	04	10	01	04	19	17	10
62	08	02	05	11	02	05	20	18	11
63	09	03	06	12	03	06	21	19	12
64	10	04	07	13	04	07	01	20	13
65	11	05	08	14	05	08	02	21	14
66	12	06	09	15	06	09	03	22	15
67	13	07	10	16	07	10	04	01	16
68	14	08	11	17	08	11	05	02	17
69	15	09	12	01	09	12	06	03	01
70	16	10	13	02	10	13	07	04	02
71	17	11	14	03	11	14	08	05	03
72	18	12	15	04	12	15	09	06	04
73	01	13	16	05	13	16	10	07	05
74	02	14	17	06	14	17	11	08	06
75	03	15	18	07	15	18	12	09	07
76	04	16	19	08	16	19	13	10	08
77	05	17	01	09	17	01	14	11	09
78	06	18	02	10	18	02	15	12	10
79	07	19	03	11	19	03	16	13	11
80	08	20	04	12	20	04	17	14	12
81	09	01	05	13	01	05	18	15	13
82	10	02	06	14	02	06	19	16	14
83	11	03	07	15	03	07	20	17	15
84	12	04	08	16	04	08	21	18	16
85	13	05	09	17	05	09	01	19	17
86	14	06	10	01	06	10	02	20	01

ШИФР	Номер завдання								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
88	16	08	12	03	08	12	04	22	03
89	17	09	13	04	09	13	05	01	04
90	18	10	14	05	10	14	06	02	05
91	01	11	15	06	11	15	07	03	06
92	02	12	16	07	12	16	08	04	07
93	03	13	17	08	13	17	09	05	08
94	04	14	18	09	14	18	10	06	09
95	05	15	19	10	15	19	11	07	10
96	06	16	01	11	16	01	12	08	11
97	07	17	02	12	17	02	13	09	12
98	08	18	03	13	18	03	14	10	13
99	09	19	04	14	19	04	15	11	14
00	10	20	05	15	20	05	16	12	15

## 1 ЗМІСТ РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ

### 1.1 Вступ

Предмет і зміст фізичної хімії, її основні розділи. Історія розвитку фізичної хімії. Методи фізичної хімії: термодинамічний, статистичний і квантово-механічний. Основні поняття фізичної хімії: система, параметр, процес. Значення фізичної хімії для металургії.

Література [1, с. 3 – 8; 2, с. 16 – 31].

### 1.2 Хімічна термодинаміка

#### *Перший закон термодинаміки*

Загальна характеристика термодинамічного методу. Основні поняття. Функції стану й функції процесу. Внутрішня енергія, ентальпія, теплота, робота. Робота в ідеальних процесах: ізотермічному, ізобарному, ізохорному, адіабатичному. Аналітичний вираз і формулювання першого закону термодинаміки. Теплоємність. Емпіричні рівняння залежності теплоємності від температури. Теплові ефекти хімічних реакцій. Закон Гесса. Теплоти (ентальпії) утворення, згоряння, агрегатних перетворень, розчинення, нейтралізації. Таблиці стандартних значень ентальпій утворення. Обчислення теплових ефектів хімічних реакцій. Залежність теплового ефекту від тем-

ператури. Рівняння Кірхгофа.

Література [1, с. 7 –27; 2, с. 237 – 272].

### *Другий закон термодинаміки*

Процеси самодовільні, оборотні й необоротні. Спрямованість самодовільних процесів у природі. Термодинамічна ймовірність. Рівновага як найбільш стабільний стан системи. Аналітичний вираз й формулювання другого закону термодинаміки. Ентропія як міра зв'язаної енергії та як міра хаотичності системи. Зміна ентропії в ізольованій системі як критерій напрямку процесу. Обчислення зміни ентропії в різних процесах. Термодинамічні функції й зв'язок між ними. Вільна енергія при сталому об'ємі (енергія Гельмгольца) і сталому тиску (енергія Гібса) як міра працездатності системи і як критерій напрямку процесу. Вільна й зв'язана енергія. Обчислення енергії Гельмгольца та енергії Гібса хімічних реакцій. Застосування другого закону термодинаміки до процесів зміни агрегатного стану: випаровування, сублімації, плавлення, поліморфних перетворень. Залежність тиску насиченої пари від температури. Рівняння Клаузіуса – Клапейрона.

Література [1, с. 27 –47; 2, с. 273 – 322].

### **1.3 Хімічна рівновага**

Термодинамічне виведення закону дії мас. Константа рівноваги і способи її вираження. Розрахунок складу рівноважної суміші й виходу продукту. Хімічні реакції в гетерогенних системах. Константа рівноваги гетерогенної реакції. Тиск (пружність) термічної дисоціації оксидів і карбонатів. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Вплив зовнішніх факторів на рівновагу реакції. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізохори й ізобари реакції. Теплова теорема Нернста. Постулат Планка. Обчислення абсолютних значень ентропії. Розрахунок рівноваги за таблицями стандартних значень термодинамічних функцій. Експериментальне визначення величини константи рівноваги.

Література [1, с. 85 –103; 2, с. 427 – 488].

### **1.4 Теорія розчинів**

Розчини неелектролітів. Парціальні молярні величини. Рівняння Гіб-

са – Дюгема. Ідеальні розчини. Розведені розчини. Закони розведених розчинів. Розчинність газів у рідинах. Закон Генрі. Розчинність газів у металах. Закон Рауля. Закон розподілу. Хімічний потенціал компонента розчину. Реальні розчини. Термодинамічна активність. Вибір стандартного стану. Методи визначення активності компонентів розчину.

Література [1, с. 103 –127; 2, с. 345 – 394].

### ***1.5 Фазові рівноваги в багатокомпонентних системах***

Основні поняття: фаза, компонент, число ступенів вільності. Рівняння правила фаз Гібса. Діаграма стану однокомпонентної системи. Термічний аналіз, криві охолодження. Діаграми двокомпонентних систем: із простою евтектикою; з обмеженою й необмеженою розчинністю у твердому стані; з утворенням стійких і нестійких хімічних сполук. Трикомпонентні системи. Праці Курнакова й фізико-хімічний аналіз.

Література [1, с. 48 –85; 2, с. 323 - 344].

### ***1.6 Електрохімія***

Розчини електролітів. Енергія кристалічної ґратки й енергія сольвації іонів. Сильні й слабкі електроліти. Активність електролітів. Іонна сила розчину. Способи визначення коефіцієнтів активності електролітів. Питомі й еквівалентна електропровідності і їхня залежність від концентрації. Рухливість іонів. Закон Кольрауша. Числа переносу. Практичне використання виміру електропровідності. Виникнення різниці потенціалів на границях розділу фаз. Подвійний електричний шар. Термодинаміка гальванічного елементу. Типи електродів. Електродні потенціали. Стандартні потенціали. Ряд напруг. Типи гальванічних елементів: хімічні, концентраційні. Дифузійний потенціал. Визначення термодинамічних параметрів шляхом виміру електрорушійної сили. Кінетика електродних процесів. Електроліз. Концентраційна й хімічна поляризація, перенапруга.

Література [1, с. 127 –195; 2, с. 516 – 625].

### ***1.7 Поверхневі явища та адсорбція***

Основні визначення. Вплив поверхневого шару на загальні термодинамічні властивості гетерогенних систем. Адсорбція газів на твердих пове-

рхнях. Теорія адсорбції Лангмюра. Адсорбція із суміші газів. Адсорбція з розчинів. Молекулярна й активована адсорбція. Полімолекулярна адсорбція. Капілярна конденсація. Будова адсорбційних шарів. Теплота адсорбції. Адсорбція на поверхні рідини. Рівняння Гібса. Залежність поверхневого натягу від складу розчину. Рівняння Шишковського. Поняття про хроматографію. Поверхневі явища в металургії.

Література [1, с. 280 – 296; 2, с. 489 – 515].

### ***1.8 Хімічна кінетика та каталіз***

#### *Кінетика гомогенних реакцій*

Швидкість реакції. Молекулярність і порядок реакції. Закон дії мас і кінетичні рівняння реакції. Константа швидкості реакції. Реакції першого, другого й третього порядку. Методи визначення порядку реакції. Залежність швидкості реакції від температури. Рівняння Ареніуса. Енергія активації. Теорія активних зіткнень. Ланцюгові реакції.

Література [1, с. 196 – 237; 2, с. 626 – 680].

#### *Кінетика гетерогенних реакцій*

Гетерогенні реакції в металургійному виробництві. Багатостадійність процесів. Кінетика кристалізації. Сучасна теорія утворення зародка. Теорія флуктуації. Термодинамічні умови виникнення сферичного зародка.

Література [1, с. 237 – 271; 2, с. 681 – 699].

#### *Каталіз*

Загальні властивості каталізаторів. Гомогенний каталіз. Гетерогенний каталіз. Основні теорії каталізу.

Література: [1, с. 271 – 280; 2, с. 687 – 699].

## **2 ВКАЗІВКИ ЩОДО ВИВЧЕННЯ ОКРЕМИХ РОЗДІЛІВ**

### *Підрозділи 1.2 – 1.3*

Вивчаючи закони хімічної термодинаміки, засвойте основні поняття й визначення. До них відносяться: термодинамічна система (одно- і бага-

токомпонентна, гомогенна, гетерогенна, ізольована, відкрита, замкнута), зовнішнє середовище, термодинамічний процес. Система характеризується сукупністю кількісних хімічних і фізичних показників, які називаються термодинамічними параметрами стану системи (температура, тиск, внутрішня енергія, ентальпія, концентрація й ін.). Під час переходу системи від початкового до кінцевого стану зміна її параметрів стану не залежить від шляху процесу. Зміна будь-якого параметру стану, наприклад внутрішньої енергії  $U$ , є повним диференціалом, тобто інтеграл його не залежить від шляху інтегрування. Теплота й робота є формами передачі енергії між зовнішнім середовищем і системою, вони відносяться до певного процесу, залежать від умов перебігу процесу й не можуть бути функціями стану системи. Математичний вираз першого закону термодинаміки для нескінченно малої зміни стану системи має вигляд

$$\delta q = dU + \delta W = dU + P dV + \delta W', \quad (1)$$

де  $\delta W$  – сумарна робота проти зовнішнього тиску  $P dV$  та інших сил  $\delta W'$  (так називана корисна робота).

Необхідно знати, які процеси називають оборотними і які – необоротними. Оборотний процеси відбувається нескінченно повільно, при цьому система проходить через ряд рівноважних станів, зовнішні й внутрішні сили відрізняються на нескінченно малу величину й при поверненні системи у вихідний стан не залишається ніяких змін у зовнішньому середовищі; відсутні втрати енергії. Тому в оборотному процесі здійснюється максимальна робота, якщо вона виробляється системою над зовнішнім середовищем. Процеси, що не мають подібних властивостей, називають необоротними. Можна розрахувати зміни властивостей у необоротному процесі, складаючи рівняння для розрахунку параметрів стану системи в оборотному процесі, які відомі в кожному мить, якщо обидва процеси відбуваються від того самого початкового стану до того самого кінцевого стану.

Щоб зрозуміти, як впливають на систему різні фактори, потрібно знати, що входить до поняття внутрішньої енергії системи, а також ентальпії, пов'язаної із внутрішньою енергією простим рівнянням.

Другий закон термодинаміки застосовують до систем, що складаються із великої кількості часток, які підкоряються законам статистики. Другий закон розглядає питання можливості, напрямку й межі протікання

самодовільних процесів (стан рівноваги). При цьому як критерії, що визначають напрямок і межу протікання процесів, використовуються термодинамічні потенціали – енергія Гельмгольца  $A$  і енергія Гібса  $G$  (за умови сталості двох відповідних параметрів) і ентропія (в ізольованій системі).

Дуже важливо вивчити методи розрахунку константи рівноваги, що дає змогу визначати вихід продукту реакції. Константа рівноваги пов'язана зі зміною термодинамічного потенціалу рівнянням ізотерми. Так, для реакції

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3,$$

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p'_{\text{NH}_3}}{p'_{\text{N}_2} p'^3_{\text{H}_2}} - \ln K_p \right), \quad (2)$$

де  $\Delta G$  – енергія Гібса реакції;

$T$  – абсолютна температура;

$R$  – універсальна газова стала;

$p'$  – нерівноважний приведений парціальний тиск відповідного компонента;

$K_p$  – константа рівноваги, виражена через парціальні тиски.

В умовах, коли парціальний тиск кожного компонента дорівнює 1 атмосфері, зміна енергії Гібса (стандартна хімічна спорідненість) дорівнюватиме:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (3)$$

Якщо парціальні тиски й  $K_p$  виражати в паскалях, а  $R$  у джоулях на моль-Кельвін, то

$$\Delta G^0 = 95728 \Delta n - RT \ln K_p. \quad (4)$$

де  $\Delta n$  – зміна кількості молей газоподібних речовин внаслідок реакції.

Константа рівноваги може бути розрахована за рівняннями (3) і (4), якщо відома енергія Гібса реакції  $\Delta G^0$ .  $\Delta G^0$  реакції визначається за значеннями стандартних енергій Гібса речовин, що беруть участь у реакції (вони є в таблицях термодинамічних величин).

Розраховується за формулою

$$\Delta G^0 = \sum (\Delta G_{298})_{\text{кінц}} - \sum (\Delta G_{298})_{\text{поч}}. \quad (5)$$

Відповідно до рівнянь Гібса-Гельмгольца

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0. \quad (6)$$

Для наближеної оцінки значення  $\Delta G^0$  можна припустити, що теплоємність системи внаслідок реакції не змінюється ( $\Delta C_p = 0$ ), тобто  $\Delta H^0$  й  $\Delta S^0$  не залежать від температури. У цьому випадку розрахунок зводиться до визначення  $\Delta H^0$  й  $\Delta S^0$  за стандартним значенням цих функцій, узятих з таблиць. Якщо при цьому значення  $\Delta G^0$  є дуже негативним числом, то  $K_p$  повинна бути велика, тобто рівновага реакції практично повністю зміщена вбік утворення продуктів реакції (кінцевих речовин). Якщо ж обчислення зводять до великих позитивних значень  $\Delta G^0$ , то  $K_p$  буде мати малою величиною й рівновага реакції зміщена вбік утворення початкових речовин.

Точні розрахунки  $\Delta G^0$  і  $K_p$  проводяться за рівнянням (6), але враховується залежність  $\Delta G^0$  від температури. Розрахунок значно спрощується, якщо скористатися методом Тьомкіна – Шварцмана.

Розрахунок  $K_p$  статистичним методом робиться за рівняннями (3) і (4), де  $\Delta G^0$  розраховується за сумами станів кінцевих і початкових речовин. Якщо потрібно визначати константи рівноваги газових реакцій за високих температур, використовується термодинамічна функція

$$-\frac{G^0 - H_0^0}{T}, \quad (7)$$

яка називається приведеною вільною енергією. Вона пов'язана із  $K_p$  рівнянням

$$R \ln K_p = -\left[ \Delta \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right], \quad (8)$$

якщо  $K_p$  виражена в атмосферах, або

$$R \ln K_p = 95728 \Delta n - \left[ \Delta \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right], \quad (9)$$

якщо  $K_p$  виражена в паскалях. Тут  $\Delta H_0^0 = \Delta U_0$  – зміна внутрішньої енергії реагуючої системи при тиску  $1,01325 \cdot 10^5$  Па та абсолютному нулі температури (дорівнює алгебраїчній сумі енергій дисоціації учасників реакції на атоми);  $\Delta n$  – зміна кількості молей газоподібних речовин внаслідок реакції:  $\Delta n = n_{\text{кінц}} - n_{\text{поч}}$ .

Щоб розрахувати  $K_p$  за цими рівняннями, необхідно знати величини функції (7) для всіх реагуючих речовин даної хімічної реакції й значення

теплового ефекту цієї реакції при стандартному тиску й абсолютному нулі. Значення функції (7) визначають із сум станів, розрахованих на підставі спектроскопічних даних. Значення  $\Delta H_0$  визначають із калориметричних даних, сполучаючи їх зі спектроскопічними даними. Усі ці функції підраховані для багатьох газів при різних температурах і значення їх наведені в довідниках.

При рішенні завдань визначають за довідковими даними перший і другий члени правої частини рівняння 8 як різницю цих функцій для продуктів реакції й початкових речовин і потім розраховують  $K_p$  і  $K_c$  даної реакції.

### Розв'язання типових задач

**Задача 1.** Чому дорівнює робота при ізотермічному ( $T = 308\text{K}$ ) розширенні від  $P_1 = 5 \cdot 10^5$  до  $P_2 = 1 \cdot 10^5$  Па суміші, що складається з 48 грамів кисню  $O_2$  та 2 молей азоту  $N_2$ ?

Розв'язання

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 3,5 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 308 \lg \frac{5 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} = 14,29 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

де кількість молей суміші  $n = n_{O_2} + n_{N_2} = 48/32 + 2 = 3,5$  молей.

**Задача 2.** Газ стиснуто адіабатично від  $P_1 = 1,844 \cdot 10^5$  Па до  $P_2 = 84,60 \cdot 10^5$  Па, початкова температура  $T_1 = 291\text{K}$ . Обчислити кінцеву температуру  $T_2$  та роботу стискання одного моля газу, якщо  $\gamma = 1,4$ .

Тиск, об'єм й температура на початку та кінці адіабатичного процесу пов'язані співвідношеннями:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma, \quad (10)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad (11)$$

$$T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}. \quad (12)$$

Робота  $n$  молей ідеального газу може бути обчислена за рівняннями:

$$W = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right], \quad (13)$$

$$W = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right], \quad (14)$$

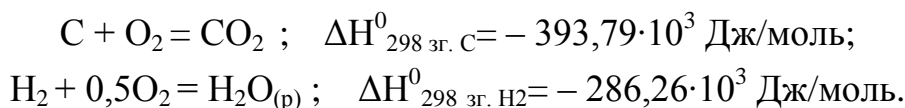
$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}. \quad (15)$$

Розв'язання

$$3 (12) \quad T_2 = 291 \left( \frac{184400}{8460000} \right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 869 \text{ К}.$$

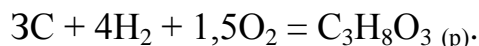
$$3 (14) \quad W = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 291}{1,4 - 1} \left[ 1 - \left( \frac{8460000}{184400} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} \right] = -11997 \text{ Дж}.$$

**Задача 3.** Обчислити стандартну ентальпію утворення гліцерину. Ентальпія згоряння гліцерину  $C_3H_8O_3$  у стандартних умовах дорівнює  $1662,24 \cdot 10^3$  Дж/моль; ентальпії згоряння простих речовин:



Розв'язання

Реакція утворення гліцерину із простих речовин відбувається за рівнянням

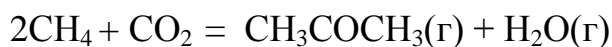


Із закону Гесса випливає, що ентальпія утворення сполуки дорівнює різниці між ентальпіями згоряння початкових речовин й ентальпіями згоряння кінцевих речовин з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції:

$$\Delta H_{298 \text{ гліц}}^0 = 3\Delta H_{298 \text{ зг. C}}^0 + 4\Delta H_{298 \text{ зг. H}_2}^0 - \Delta H_{298 \text{ зг. гліц}}^0,$$

$$\Delta H_{298 \text{ гліц}}^0 = [-3 \cdot 393,79 - 4 \cdot 286,26 - (-1662,24)] \cdot 10^3 = -664,17 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

**Задача 4.** Обчислити тепловий ефект реакції



при температурі 500К, якщо відомі тепловий ефект цієї реакції при температурі 298К і рівняння залежності теплоємності при температурі  $C_p = f(T)$ . Визначити, на яку величину відрізняється  $Q_p$  від  $Q_v$  (тепловий ефект реакції).

ції при сталому тиску від теплового ефекту при сталому об'ємі ) при температурі 500К.

Розв'язання

Залежність теплового ефекту реакції від температури виражається рівнянням Кірхгофа

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T^3 - \frac{\Delta a_{-2}}{T}. \quad (16)$$

Для визначення  $\Delta H_0$  необхідно знати ентальпію реакції при температурі  $T = 298\text{K}$ , яку звичайно знаходять зі стандартних ентальпій утворення сполук.

Постійні  $\Delta a_0$ ,  $\Delta a_1$ ,  $\Delta a_2$  й  $\Delta a_{-2}$  визначаються з рівнянь залежності теплоємностей речовин-учасників реакції від температури з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2} \quad (17)$$

для початкових речовин і продуктів реакції.

З таблиці А.1 додатка А беремо необхідні для рішення задачі дані й заносимо їх до таблиці 2.

Таблиця 2 – Вихідні дані для обчислення теплового ефекту реакції

Речовина	$\Delta H_{298}^0 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль	$a_0$	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$	$a_{-2} \cdot 10^{-5}$	Температурний інтервал, К
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	- 241,84	30,00	10,71	—	0,33	273 – 2000
$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{г})$	- 216,84	22,47	201,8	- 63,5	—	298 – 1500
$\text{CO}_2$	- 393,51	44,14	9,04	—	- 8,53	298 – 2500
$\text{CH}_4$	- 74,90	17,45	60,46	-1,12	—	240 – 1500

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{кінц.}} - \sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{поч.}} = (-241,84 - 216,84 + 383,51 + 2 \cdot 74,90) \times 10^3 = 74,63 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

$$\Delta a_0 = \sum a_{0\text{кінц.}} - \sum a_{0\text{поч.}} = (30,00 + 22,47 - 44,14 - 2 \cdot 17,45) = - 26,57.$$

$$\frac{1}{2} \Delta a_1 = \frac{1}{2} (10,71 + 201,8 - 9,04 - 2 \cdot 60,46) \times 10^{-3} = 41,27 \times 10^{-3}.$$

$$\frac{1}{3} \Delta a_2 = \frac{1}{3} [- 63,5 - (-2 \cdot 1,12)] \cdot 10^{-6} = - 20,42 \cdot 10^{-6}.$$

$$\Delta a_{-2} = [0,33 - (-8,53)] \cdot 10^5 = 8,86 \cdot 10^5.$$

З рівняння (16) визначаємо  $\Delta H_0$ :

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \Delta a_0 T - \frac{\Delta a_1}{2} T^2 - \frac{\Delta a_2}{3} T^3 + \frac{\Delta a_{-2}}{T} = 74,63 \cdot 10^3 - (-26,57 \cdot 298) - 41,27 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - (-20,42 \cdot 10^{-6} \cdot 298^3) + 8,86 \cdot 10^5 / 298 = 82,4 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Таким чином, залежність теплового ефекту реакції від температури виразиться:

$$\Delta H_T = 82,4 \cdot 10^3 - 26,57 \cdot T + 41,26 \cdot 10^{-3} T^2 - 20,42 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 8,86 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Визначимо тепловий ефект реакції при температурі 500К:

$$\Delta H_{500} = 82,4 \cdot 10^3 - 26,57 \cdot 500 + 41,26 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 - 20,42 \cdot 10^{-6} \cdot 500^3 + 8,86 \cdot 10^5 \cdot 500^{-1} = 78,65 \cdot 10^3 \text{ Дж, або } 78,65 \text{ кДж.}$$

Тепловий ефект при сталому тиску пов'язаний з тепловим ефектом при сталому об'ємі рівнянням

$$Q_p - Q_v = \Delta n R T, \quad (18)$$

де  $\Delta n$  – різниця числа молей газоподібних кінцевих речовин і газоподібних початкових речовин, для даної реакції  $\Delta n = 2 - 3 = -1$ .

$$Q_p - Q_v = -1 \cdot 8,314 \cdot 500 = -4157 \text{ Дж.}$$

**Задача 5.** Залежність теплоємності алюмінію від температури відображається рівнянням  $C_p = 20,670 + 12,39 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К). Температура плавлення алюмінію  $T_{пл} = 931,5$  К, його  $\Delta H_{пл} = 387000$  Дж/кг. Обчислити: 1) кількість теплоти, що необхідна для плавлення 3 кг алюмінію, який знаходиться при температурі  $T = 298$  К; 2) зміну ентропії у цьому процесі.

Розв'язання

$$1) \text{ Шукана теплота } q \text{ дорівнює сумі теплот } q = q_1 + q_2, \quad (19)$$

де  $q_1$  – теплота, необхідна для нагрівання алюмінію від  $T$  до  $T_{пл}$ ;

$q_2$  – теплота, необхідна для плавлення алюмінію:

$$q_1 = m \bar{c}_p \Delta T; \quad (20)$$

$$q_2 = m \Delta H_{пл}, \quad (21)$$

де  $m$  – маса алюмінію;

$\bar{c}_p$  – середня питома теплоємність алюмінію;

$\Delta T$  – зміна температури;

$\Delta H_{пл}$  – питома теплота плавлення алюмінію.

Середня мольна теплоємність алюмінію.

$$\bar{N}_p = \frac{1}{T_{іє} - T_0} \int_{T_0}^{T_{іє}} C_p dT = \frac{1}{T_{іє} - T_0} \left[ 20,670 (T_{іє} - T_0) + \frac{12,4 \cdot 10^{-3}}{2} (T_{іє}^2 - T_0^2) \right] =$$

$$= 20,670 + 6,2 \cdot 10^{-3} (931,5 + 298) = 28,318 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Середня питома теплоємність алюмінію

$$\bar{c}_p = \frac{28,318 \cdot 1000}{26,99} = 1048,3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}, \text{ де } 26,99 - \text{ мольна маса алюмі-}$$

нію.

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T = 931,5 - 298 = 633,5 \text{ K}.$$

$$3 (20) \quad q_1 = m \bar{c}_p \Delta T = 3 \cdot 1048,3 \cdot 633,5 = 1992 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

$$3 (21) \quad q_2 m \Delta H_{\text{пл}} = 3 \cdot 387000 = 1161 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

$$3 (19) \quad q = q_1 + q_2 = (1992 + 1161) \cdot 10^3 = 3153 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

2) Загальна зміна ентропії  $\Delta S$  дорівнює сумі двох її змін:

у процесі нагрівання алюмінію від  $T$  до  $T_{\text{пл}}$ :

$$\Delta S_1 = m \bar{c}_p \ln \frac{T_{\text{іє}}}{T} = 3 \cdot 1048,3 \cdot \ln \frac{931,5}{298} = 3586,7 \text{ Дж/K};$$

у процесі плавлення алюмінію:

$$\Delta S_2 = \frac{q_2}{T_{\text{іє}}} = \frac{1161 \cdot 10^3}{931,5} = 1249,1 \text{ Дж/K}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 3586,7 + 1249,1 = 4831,1 \text{ Дж/K}.$$

**Задача 6.** Питома теплота плавлення нафталіну при температурі його плавлення  $T = 353,3 \text{ K}$  дорівнює  $148,639 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ . Обчислити зміну точки плавлення при збільшенні тиску на  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , якщо різниця питомих об'ємів  $\Delta V = V_{(\text{ж})} - V_{(\text{тв})} = 0,146 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Розв'язання

За рівнянням Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V},$$

$$\text{звідки } \Delta T = \frac{\Delta P T \Delta V}{\Delta H_{\text{іє}}} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 353,3 \cdot 0,146 \cdot 10^{-3}}{148,639 \cdot 10^6} = 0,0351 \text{ K}.$$

**Задача 7.** Обчислити зміну ентальпії  $\Delta H$ , внутрішньої енергії  $\Delta U$ , ентропії  $\Delta S$ , енергії Гібса  $\Delta G$  і енергії Гельмгольца  $\Delta A$ , роботу розширення  $W$  при переході 2,7 кг води в пару при температурі кипіння  $T_{\text{кип.н}} = 373 \text{ K}$  і стандартному тиску. Мольна теплота випаровування  $\Delta H_{\text{вип}}$  дорівнює  $40700 \text{ Дж/моль}$ . Вважати пару ідеальним газом.

### Розв'язання

$$\text{Зміна ентальпії } \Delta H = n \Delta H_{\text{аєї}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta H_{\text{аєї}} = \frac{2700}{18} 40700 = 6,105 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V = \Delta H - P(V_{\text{п}} - V_{\text{р}}).$$

Об'єм пари значно більше, ніж об'єм рідини і тому можна вважати  $V_{\text{п}} - V_{\text{р}} \approx V_{\text{п}}$ , а якщо пару вважати ідеальним газом, то за формулою Менделєєва-Клапейрона

$$PV_{\text{п}} = nRT, \text{ тоді}$$

$$\Delta U = \Delta H - PV_{\text{п}} = \Delta H - nRT = 6,105 \cdot 10^6 - (2700/18) \cdot 8,314 \cdot 373 = 5,64 \cdot 10^3 \text{ Дж,}$$

де кількість молів  $n = m/M = 2700/18$  (18 г/моль – мольна маса води;)

Зміна ентропії:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6,105 \cdot 10^6}{373} = 16,37 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

Зміна енергії Гібса  $dG = VdP - S dT$ ; в умовах сталості тиску й температури  $dG = 0$  і  $\Delta G = 0$ .

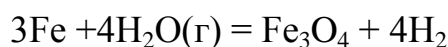
Зміна енергії Гельмгольца  $dA = -PdV - SdT$ ; в умовах сталості тиску і температури відповідно

$$dA = -PdV, \text{ і таким чином } \Delta A = -P\Delta V = -PV_{\text{п}} = -nRT.$$

$$\Delta A = - (2700/18) \cdot 8,314 \cdot 373 = -465,2 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

$$\text{Робота розширення } W = -\Delta A = 465,3 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

### Задача 8. Гетерогенна реакція



відбувається у посудині об'ємом 2 літра. Після досягнення рівноваги при температурі 500К парціальний тиск водню, що утворився, дорівнює  $1,35 \cdot 10^5$  Па. Визначити: 1)  $K_p$  і  $K_c$ ; 2) вихід водню, якщо початковий тиск водяної пари дорівнює  $1,4 \cdot 10^5$  Па. Об'ємом твердої фази знехтувати.

### Розв'язання

1) Парціальні тиски конденсованих фаз не входять до рівняння константи рівноваги як сталі величини, тому

$$K_p' = \frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{H}_2\text{O}}^4} \text{ а } K_p = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (22)$$

За хімічним рівнянням реакція йде без зміни об'єму й кількості молів газоподібних речовин, тому при досягненні рівноваги

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = (1,4 - 1,35) \cdot 10^5 = 0,05 \cdot 10^5 \text{ Па}; P_{\text{H}_2} = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

$$3 \quad (22) \quad K_p = \frac{1,35 \cdot 10^5}{0,05 \cdot 10^5} = 27,0; \quad K_c = K_p(RT)^{-\Delta n},$$

де  $\Delta n$  – кількість молей газоподібних продуктів реакції мінус кількість молей газоподібних початкових речовин,

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 4 - 4 = 0, \text{ звідси } K_c = K_p = 27,0.$$

Кількість молей водню, що утворився

$$n = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT} = \frac{1,35 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 500} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль, або}$$

$$6,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 1,3 \cdot 10^{-1} = 0,13 \text{ г, где } 2 - \text{ мольна маса водню.}$$

**Задача 9.** Константа рівноваги  $K_p$  реакції  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  при температурі 1000К дорівнює  $2,02 \cdot 10^5$  Па, а при температурі 1200К –  $6,26 \cdot 10^6$  Па. Визначити середнє значення ентальпії цієї реакції в позначеному температурному інтервалі.

Розв'язання

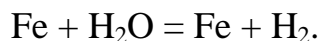
Знайдемо середнє значення ентальпії ефекту за рівнянням

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (23)$$

звідки

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{8,314 \cdot 1000 \cdot 1200}{1200 - 1000} \ln \frac{6,26 \cdot 10^6}{2,02 \cdot 10^5} = 171,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

**Задача 10.** Залізо й водяна пара реагують за рівнянням



Розрахувати за температури  $T = 950 \text{ К}$ : 1) стандартну зміну енергії Гібса для цієї реакції; 2) константи рівноваги  $K_p$  і  $K_c$ ; 3) зміну енергії Гібса, віднесену до початку реакції, якщо початкові тиски водяної пари і водню відповідно дорівнюють  $P_1$  і  $P_2$ .

Розв'язання

Задачу варто розв'язувати за методом Тьомкіна-Шварцмана, відповідно до якого стандартна зміна енергії Гібса розраховується за рівнянням

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T(M_0\Delta a_0 + M_1\Delta a_1 + M_2\Delta a_2 + M_{-2}\Delta a_{-2}), \quad (24)$$

де  $\Delta H_{298} = \sum(\Delta H_{298})_{\text{кінц}} - \sum(\Delta H_{298})_{\text{поч}}$ ;

$$\Delta S_{298} = \sum(S_{298})_{\text{кінц}} - \sum(S_{298})_{\text{поч}};$$

$$\Delta a_0 \text{ (відповідно } \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2} \text{)} = \sum a_{\text{кінц}} - \sum a_{\text{поч}}.$$

Величини  $M_n$  обчислені для різних температур і наведені в таблиці Б.1 додатка Б. Необхідні для рішення задачі дані беремо з таблиць додатків А і Б (стор.50–53) і заносимо до таблиці 3.

*Таблиця 3 – Вихідні дані для розв'язання задачі 10*

Речовина	$\Delta H_{298} \cdot 10^{-3}$ Дж/моль	$S_{298}$ Дж/(моль·К)	$a_0$	$a_1 \cdot 10^3$	$a_{-2} \times 10^{-5}$	T = 950 K			
						$M_0$	$M_1 \times 10^3$	$M_2 \times 10^6$	$M_{-2} \times 10^{-5}$
Fe	-263,68	58,79	52,80	6,24	-3,19	0,4725	0,2238	0,1157	0,265
H <sub>2</sub>	0	130,6	27,28	3,26	0,50				
Fe	0	27,15	19,23	21,0	–				
H <sub>2</sub> O(г)	-241,84	188,74	30,00	10,71	0,33				

Стандартна зміна енергії Гібса  $\Delta G^0_{298}$  розраховується за рівнянням (24) на підставі даних таблиці Б.

$K_p$  визначається зі співвідношення  $\Delta G_{950} = 95728\Delta n - RT\ln K_p$ ;

$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$ . Для даної реакції  $\Delta n = 1 - 1 = 0$ ,  $K_c = K_p$ .

Зміна енергії Гібса, віднесена до початку реакції, обчислюється за рівнянням ізотерми Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{950} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} - RT \ln K_p \quad (25)$$

### *Підрозділи 1.4 – 1.5*

Під поняттям «розчини» у широкому сенсі маються на увазі не тільки рідкі системи, але також газоподібні (суміші газів) і тверді (тверді розчини або змішані кристали). Розчини дуже поширені в металургії. Це розплави чавуну й сталі, рідкі шлаки, водні розчини солей, кислот і основ, що застосовуються в гідрометалургії, тверді розчини металів.

Кількісний склад розчину, тобто концентрація його компонентів, може бути виражена різними способами, найчастіше у фізичній хімії кон-

центрацію виражають у мольних частках.

Великий вплив на властивості розчину мають міжмолекулярні сили взаємодії його компонентів, які мають як хімічну, так і фізичну природу. Термодинамічні властивості розчинів характеризуються тими ж параметрами ( $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$ ), що й чисті речовини, але тут необхідно враховувати частку, внесену кожним компонентом до тієї або іншої властивості розчину. Ця характеристика називається парціальною мольною величиною і виражається як частинна похідна від екстенсивної властивості фази за масою даного компонента за умови сталості відповідних параметрів і маси інших компонентів. Наприклад, парціальний мольний об'єм першого компонента (якщо система містить  $i$  компонентів) при сталості тиску і температурі відобразиться рівнянням

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, n_3, \dots, n_i} \quad (26)$$

Парціальна мольна енергія Гібса називається хімічним потенціалом і позначається  $\mu$ .

Потрібно вміти виводити рівняння Гібса-Дюгема, які встановлюють зв'язок парціальних мольних величин зі складом розчину.

При розгляді розчинності газів у рідинах зверніть увагу на особливості процесу розчинення газів у металах і його залежність від температури й тиску.

Треба добре знати закони ідеальних розчинів (розведених і довершених), тому що в металургії в ряді випадків розплави металів і шлаків бувають близькі за властивостями до ідеальних розчинів, і хімічні реакції, що відбуваються у них, можна у певних межах розглядати, застосовуючи закони ідеальних розчинів.

На практиці найчастіше зустрічаються реальні розчини, властивості яких значно відхиляються від властивостей ідеальних розчинів. Вивчите причини цих відхилень, а також методи, які застосовуються для розрахунку властивостей реальних розчинів; усвідомте сутність поняття термодинамічної активності, введення якої замість концентрації компонента розчину в рівняння для ідеальних систем робить їх придатними до розглянутих реальних розчинів; засвойте поняття летючості (фугітивності), що також уводиться замість парціального тиску газу (пари) компонента в рів-

няння найпростіших систем, щоб розраховувати за ними властивості реальних розчинів. Ознайомтеся зі способами визначення активності компонентів розчину.

При вивченні фазової рівноваги в багатокомпонентних системах особливу увагу зверніть на закон розподілу даної речовини між двома фазами. Якщо ця речовина (третій компонент) розчиняється в обох фазах, то розподіл його за досягненням рівноваги підкоряється певному закону: відношення концентрацій його в 1- й 2-й фазах є величиною сталою і не залежить від кількості речовини і від присутності в розчині інших речовин. Так, якщо молярна маса розчиненої речовини однакова в обох фазах, то

$$K = \frac{C_1}{C_2}, \quad (27)$$

де  $K$  – коефіцієнт розподілу, він залежить від природи всіх трьох компонентів і від температури;  $C_1$  – концентрація третього компонента в першій фазі;  $C_2$  – концентрація третього компонента в другій фазі.

Закон розподілу має для металургійних процесів велике значення, як теоретичне, так і практичне. Чавун і шлаки, сталь і шлаки являють собою рідкі фази, що не змішуються, між якими розподілені різні речовини, що розчиняються в них. На цьому законі заснований процес позбавлення розплавлених металів від шкідливих домішок, які витягаються з металу й переводяться в розплавлені шлаки. Процес зонної плавки також заснований на законі розподілу.

Вивчення рівноваг у складних гетерогенних системах ґрунтується на методі фізико-хімічного аналізу, коли досліджується залежність фізичних властивостей системи від її хімічного складу й умов існування. При цьому широко застосовується графічне зображення залежності «склад-властивість».

Перш ніж ознайомитися із правилом фаз – основним правилом, якому підкоряються рівноважні гетерогенні системи – засвойте поняття «фаза», «компонент», «ступінь вільності»; зверніть увагу на те, що фаза не є поняттям, адекватним поняттю агрегатного стану. В однокомпонентних системах можуть перебувати у рівновазі дві фази однакового агрегатного стану, наприклад сірка моноклінічна – сірка ромбічна, вода – бензол. При виведенні правила фаз потрібно пам'ятати, що умовою хімічної рівноваги

багатокомпонентної багатофазної системи є рівність хімічного потенціалу для кожного компонента в кожній фазі. Число ступенів вільності  $C$  визначається кількістю незалежних компонентів  $K$ , кількістю фаз  $\Phi$  і кількістю зовнішніх факторів  $n$ , що впливають на рівновагу системи:

$$C = K - \Phi + n. \quad (28)$$

Для неконденсованої системи, на яку із зовнішніх факторів впливають тиск і температура,  $n = 2$ . Більшість металургійних процесів відбувається в конденсованих системах в ізобарних умовах, тобто  $n = 1$ , тоді  $C = K - \Phi + 1$ .

Вивчите за підручником [1] всі типи діаграм рівноваги двокомпонентних систем, які при кристалізації утворюють просту евтектику, утворюють стійкі й нестійкі хімічні сполуки, тверді розчини з необмеженою й обмеженою розчинністю. Потрібно чітко уявляти собі, як відбувається процес кристалізації евтектичного сплаву (гетерогенна система) і твердих розчинів або змішаних кристалів (гомогенна система). Хімічна сполука утворюється не на основі валентностей вхідних до нього елементів, формула його розраховується, виходячи зі складу, при якому відбувається його кристалізація.

Треба навчитися читати діаграми плавкості різних бінарних систем, уміти визначати в будь-якій точці на діаграмі кількість компонентів, кількість й склад фаз, вагове відношення фаз (за правилом важеля); число ступенів вільності (за правилом фаз). При цьому в кожному окремому випадку:  $C = 0$  (система нонваріантна),  $C = 1$  (система моноваріантна),  $C = 2$  (система біваріантна), зробіть відповідний висновок про можливості зміни якого-небудь параметру без порушення рівноваги системи.

Потрібно вміти визначати на діаграмі стану металевої системи температуру початку й кінця рівноважної кристалізації або плавлення, будувати криві охолодження для будь-якого складу системи. Треба також знати, на підставі яких експериментальних даних будуються різні діаграми.

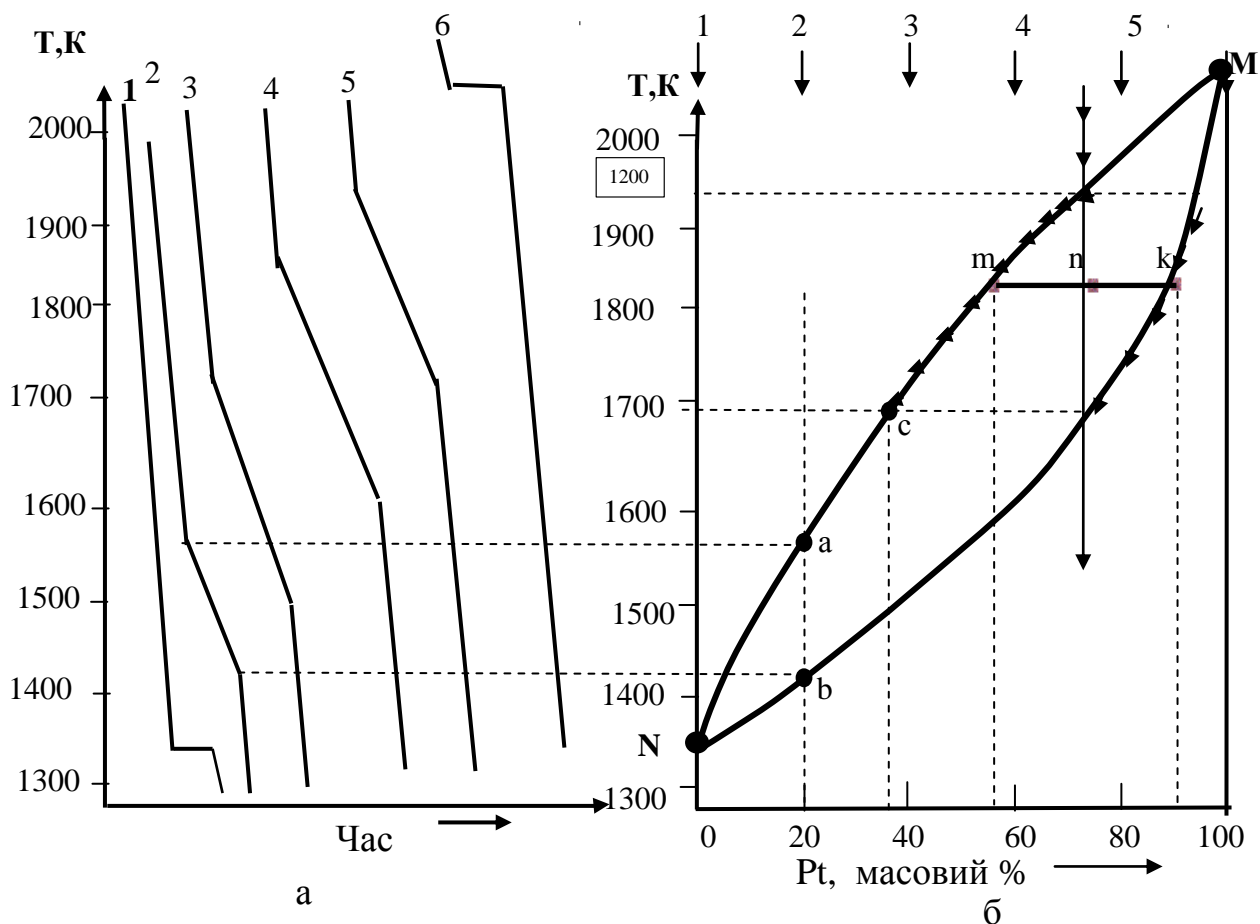
#### Розв'язання типових задач

**Задача 11.** За кривими охолодження для системи «золото-платина» (рис. 1) побудувати діаграму «склад-температура» і визначити: 1) при якій температурі почне кристалізуватися рідка система, що містить 75% платини; 2) при якій температурі система затвердіє повністю (при дуже повіль-

ному охолодженні); 3) який склад перших кристалів, що утворилися; 4) яка кількість золота й платини буде у твердому й рідкому станах при охолодженні 3 кг цього сплаву до температури 1830K; 5) якого складу буде остання крапля рідкого розплаву.

Розв'язання

На підставі кривих охолодження будуємо діаграму плавкості (рис. 1).



*а – Криві охолодження*

*б – Діаграма плавкості*

*Рисунок 1 – Система «золото - платина»*

Крива 1 (див. рис. 1,а) відповідає охолодженню чистого золота. При температурі 1337K на кривій спостерігається температурна зупинка, що відповідає температурі плавлення (кристалізації). Чисті речовини кристалізуються при сталій температурі, поки вся рідка фаза не перетвориться на тверду. На осі ординат (рис. 1,б), що відповідає чистому золоту, відзначаємо цю точку (N).

Крива 2 (див. рис. 1,а) відповідає охолодженню системи, що складається з 20% Pt і 80% Au. При температурі 1567K спостерігається зменшення швидкості охолодження, що пояснюється виділенням теплоти плавлення при кристалізації змішаних кристалів. Однак на тій же кривій при тем-

пературі 1405К спостерігається знову збільшення швидкості охолодження. При цій температурі закінчується кристалізація і подальше зниження температури відповідає охолодженню твердого розчину.

На осі ординат, що відповідає складу 20% Pt (див. рис. 1, б), відкладаємо Т 1567К (точка а), тобто температуру початку кристалізації і Т 1405К (точка б) – температуру кінця кристалізації. Аналогічно знаходимо точки, що відповідають іншим складам. З'єднавши спочатку всі точки початку кристалізації, потім всі точки кінця кристалізації, одержимо дві криві, що сходяться в точках плавлення чистих речовин.

На отриманому графіку вище лінії NmM система перебуває в рідкому стані, нижче лінії NkM – у твердому, між кривими NmM і NkM частина системи перейшла у твердий стан, а частина залишилася рідкою. Кількість речовин, що перебувають у рідкому й твердому станах, визначається за правилом важеля.

1 Кристалізація розплаву, що містить 75% Pt, почнеться при температурі 1935К (див. рис.1,б, перетинання лінії складу 75% платини із кривою NmM).

2 Кристалізація закінчиться, коли склад твердої фази буде дорівнювати складу вихідної рідкої фази, тобто при температурі 1688К (див. рис. 1,б, перетинання лінії складу 75% платини із кривою NkM).

3 Склад першого кристалу визначаємо за точкою перетинання ізотерми початку кристалізації із кривою NkM (точка k). Перший кристал містить 90% платини.

4 При охолодженні системи, що містить 75% платини, до температури 1833К маса твердої речовини так відноситься до маси рідкої речовини, як плече mn відноситься до плеча nk. Знаючи, що загальна маса системи 3 кг та позначивши масу кристалічної речовини як x, складемо пропорцію й одержимо масу розплаву:

$$\frac{x}{3-x} = \frac{mk}{mn}; \quad x = 1,57 \text{ кг},$$

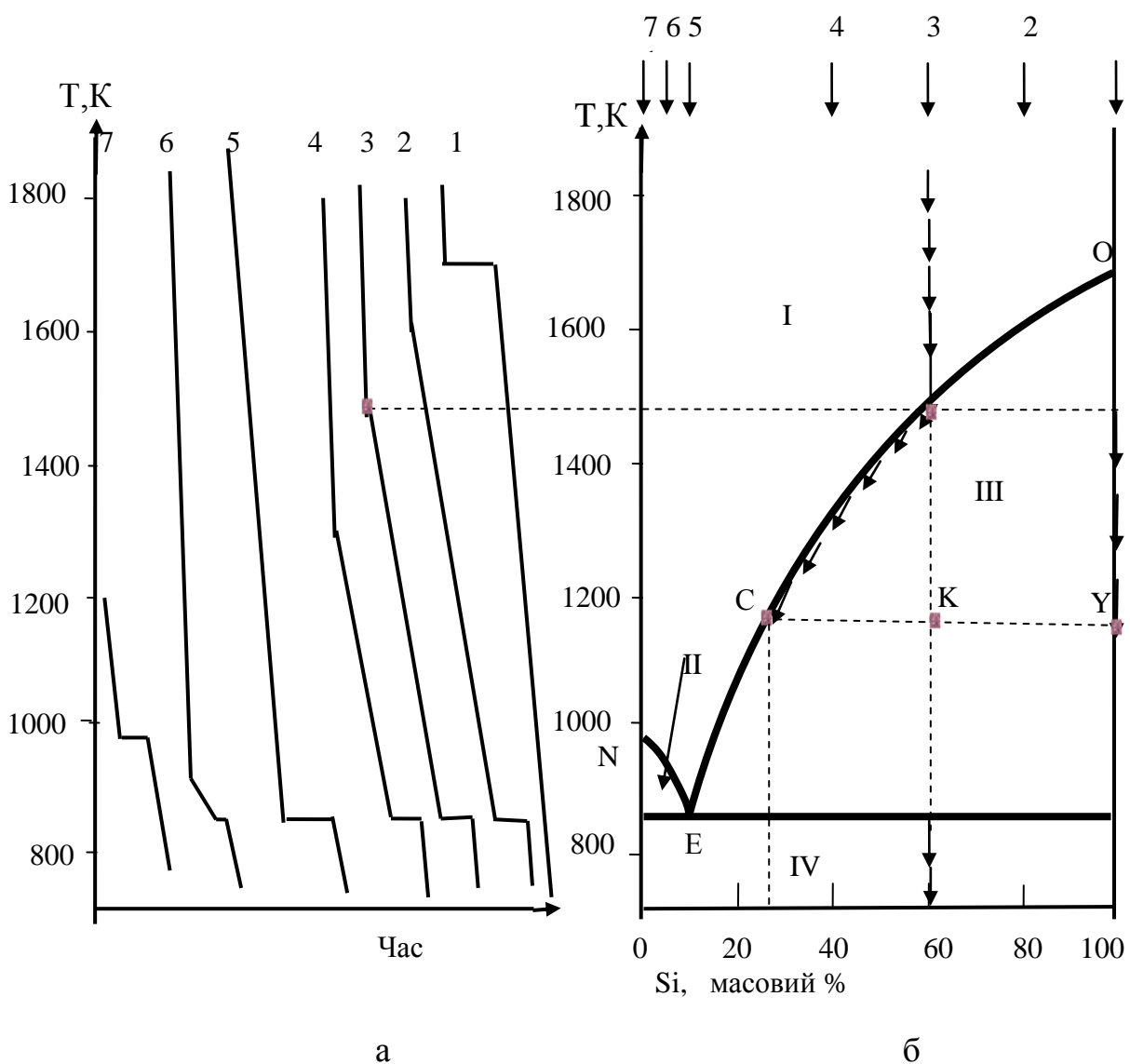
тобто вага твердої фази дорівнює 1,57 кг.

До складу твердої фази входить 90% платини, отже, кількість металів у твердому розчині складе:  $1,57 \cdot 0,90 = 1,413$  кг Pt і  $1,57 \cdot 0,10 = 0,157$  кг Au.

У рідкому стані залишаться  $3 - 1,57 = 1,43$  кг сплаву. До складу рідкої фази входить 55% платини, отже,  $1,43 \cdot 0,55 = 0,787$  кг Pt і  $1,43 \cdot 0,45 = 0,643$  кг Au.

5 Склад останніх залишків рідкого розплаву знаходимо за перетинанням ізотерми кінця кристалізації із кривою NmM (точка с). Він містить 36% платини. Весь процес кристалізації на рисунку 1, б відзначено стрілками.

**Задача 12.** На основі кривих охолодження системи «алюміній-кремній» (рис. 2,а) побудуйте діаграму «склад-температура». За діаграмою визначте: 1) температуру початку кристалізації системи, що містить 60% кремнію; 2) яка кількість твердої фази утвориться при охолодженні 2 кг системи, що містить 60% кремнію до температури 1173K; 3) який компонент буде переходити у тверду фазу; 4) температуру закінчення кристалізації; 5) який склад останніх залишків рідкого розплаву.



Криві охолодження

Діаграма плавкості

Рисунок 2 – Система «алюміній - кремній»

## Розв'язання

На основі кривих охолодження будуємо діаграму «склад – температура» системи «алюміній-кремній» (рис. 2, б). При кристалізації чистого кремнію (крива охолодження 1) спостерігається температурна зупинка при температурі 1693K (температура плавлення кремнію). Цю температуру, що відповідає чистому кремнію, відкладаємо на осі ординат (див. рис. 2, б). На кривій охолодження, що відповідає системі, яка містить 80% кремнію, (див. рис. 2, а, крива 2) при температурі 1605K спостерігається зменшення швидкості охолодження. При цьому із системи починає випадати у вигляді кристалів чистий кремній, а рідка фаза збагачується алюмінієм. При збільшенні змісту алюмінію температура плавлення системи зменшується. При охолодженні до температури 845K на кривій 2 спостерігається температурна зупинка (горизонтальна площадка), під час якої вся система переходить у твердий стан, утворюючи дві фази у вигляді суміші кристалів алюмінію й кремнію. Це кристалізується евтектика. Обидві різновиди кристалів добре помітні під мікроскопом.

При охолодженні системи, що містить 40% кремнію (крива 4), зміна швидкості охолодження спостерігається вже при температурі 1300K, а горизонтальна площадка утворюється при тій же температурі, як і на кривій 2, тобто при температурі 845K. У цьому випадку із системи також кристалізується евтектика. За інших рівних умов довжина горизонтальної площадки пропорційна кількості теплоти, що виділяється при кристалізації евтектики, а оскільки склад евтектики сталий, то довжина горизонтальної площадки пропорційна кількості евтектики, що кристалізується.

При охолодженні системи, що містить 10% кремнію (крива охолодження 5) спостерігається температурна зупинка при температурі 845K, як й у попередніх випадках; при цьому довжина площадки максимальна, тому що ця система відповідає евтектичному складу. При охолодженні чистого алюмінію спостерігається температурна зупинка при температурі 952K, що відповідає температурі плавлення чистого алюмінію (крива 7).

Продовжуючи побудову діаграми «склад – температура» (див. рис. 2, б) за всіма кривими охолодження, з'єднавши точки початку кристалізації, одержимо дві криві; точки кінця кристалізації всіх систем лежать на прямій, паралельній осі абсцис, яка відповідає евтектичній температурі. Лінії початку кристалізації називаються лініями ліквідусу, лінія кінця кри-

сталізації – лінія солідуса. Три лінії перетинаються в одній так званій евтектичній точці Е. Вище кривих ліквідусу у зоні I система перебуває в рідкому стані. У зоні II співіснують кристали алюмінію й розплав, склад якого при кожній температурі визначається точкою перетинання даної ізотерми із кривою NE (точка перетинання проектується на вісь складу). У зоні III також співіснують дві фази: кристали кремнію й розплав обох металів. У зоні IV система перебуває у твердому стані і складається з кристалів кремнію та кристалів алюмінію. Охолодження суміші показано на діаграмі стрілками.

Відповімо на поставлені в умові питання послідовно.

1 Кристалізація суміші, що містить 60% кремнію (крива охолодження 3), почнеться при температурі 1475K.

2 При охолодженні системи, що містить 60% кремнію, до температури 1173K деяка кількість кремнію виділяється у вигляді кристалів. Для визначення кількості твердої й рідкої фаз застосовується правило важеля: вага кристалів кремнію так відноситься до ваги рідкої фази, як відрізок СК відноситься до відрізка КУ. Якщо вага системи 2 кг, а вага кристалів кремнію  $x$  кг, то (вимірюючи довжину відрізків СК та КУ у масштабі осі абсцис):

$$\frac{x}{2-x} = \frac{34}{40} = 0,85; \quad x = 0,92 \text{ кг.}$$

Таким чином система складається з 0,92 кг кристалічного кремнію та  $2 - 0,92 = 1,08$  кг розплаву обох металів.

3 У тверду фазу переходить кремній (як компонент, надлишковий відносно евтектичного складу), і розплав буде збагачуватися алюмінієм.

4 Кристалізація закінчиться за евтектичної температури, тобто 845K.

5 Склад останніх залишків рідкого розплаву відповідає точці С ( $\approx 26\%$  кремнію).

**Задача 13.** Розчинність йоду в сірковуглеці (при температурі 298K)  $C_1=200,6$  г/л, а в воді –  $C_2 = 0,340$  г/л. 4 літра водяного розчину з концентрацією 0,3г/л йоду збовтується з 2 літрами сірковуглецю. Скільки йоду перейшло в сірковуглець?

Розв'язання

Коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем і водою

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{200,6}{0,340} = 590.$$

Нехай у сірковуглець перейшло  $x$  г йоду, тоді його рівноважна концентрація у сірковуглеці:

$$C'_1 = \frac{x}{2} \text{ г/л},$$

У воді містилося йоду до екстракції  $0,3 \cdot 4 = 1,2$  г йоду, після екстракції залишилося  $(1,2 - x)$  г йоду, а його рівноважна концентрація у воді дорівнює:

$$C'_2 = \frac{1,2 - \tilde{x}}{4} \text{ г/л}.$$

$$\text{Тоді } \hat{E} = \frac{C'_1}{C'_2} = \frac{4 \times \tilde{x}}{2(1,2 - \tilde{x})} = 590,$$

звідки  $x = 1,194$  г. Таким чином сірководнем екстраговано  $1,194$  г йоду, а воді залишилось  $1,2 - 1,194 = 0,006$  г йоду.

### Підрозділ 1.6

Щоб зрозуміти сутність процесу розчинення й утворення іонів у розчині, потрібно знати, що цей процес завжди супроводжується сольватацією або гідратацією, якщо розчинником є вода. Розчинення ж твердих речовин, крім того, супроводжується також процесом руйнування кристалічних ґраток.

Зверніть увагу на знаки енергії сольватації й енергії кристалічних ґраток. Щоб мати уяву про величини цих енергетичних ефектів, порівняйте їх з величинами теплових ефектів реакцій.

Вивчаючи питому й еквівалентну електропровідності, вплив на них різних факторів, усвідомте, що величину питомої й еквівалентної електропровідностей різних електролітів визначають: валентність іонів, їхня абсолютна швидкість і кількість іонів в одиниці об'єму (у випадку питомої електропровідності) і в об'ємі, що містить еквівалент електроліту, (у випадку еквівалентної електропровідності). Тоді стане зрозумілим вплив на питому й еквівалентну електропровідності: розміру радіуса іона, ступеня сольва-

тації, природи розчинника, температури, концентрації електроліту, в'язкості розчину і (особливо у випадку сильних електролітів) наявності електростатичної взаємодії між іонами, що призводить до утворення іонних атмосфер. Усвідомте поняття рухливості іонів, чисел переносу й зв'язку між ними.

Необхідно пам'ятати, що в розплавлених солях і шлаках явище гідратації відсутнє, тому радіуси різних іонів, а отже, і їхні рухливості, помітно відрізняються один від одного, у той час як у водяних розчинах це розходження в рухомостях іонів мале (за винятком іонів  $H^+$  і  $OH^-$ ), оскільки всі іони гідратовані й розміри їх приблизно однакові. Це пов'язано з тим, що ступінь гідратації тим більше, чим менше радіус іона, і, отже, чим сильніше напруженість його електростатичного поля.

При вивченні гальванічних елементів зверніть увагу на те, що різниця потенціалів завжди виникає на межі розподілу двох провідників того самого або різного роду.

Усвідомте розходження між поняттями «потенціал на межі метал-розчин» (абсолютне значення потенціалу) і «електродний потенціал» – потенціал, вимірюваний відносно стандартного водневого електроду. Використовуйте формулу Нерста

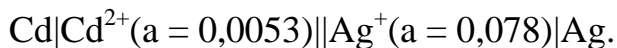
$$\varphi = \varphi_{298}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{n+}} \approx \varphi_{298}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{Me^{n+}} . \quad (29)$$

Необхідно ознайомитися із прийнятою класифікацією електродів і різних типів гальванічних елементів.

Потрібно зрозуміти, що в основі роботи гальванічного елемента лежить реакція окислення-відновлення, але вона просторово розділена так, що процес окислення відбувається на одному електроді (аноді), а процес відновлення – на іншому (катоді). Виведенню рівняння для розрахунків електродних потенціалів і електрорушійної сили (ЕРС) будь-якого гальванічного елемента повинен передувати запис рівняння хімічної реакції, що відбувається в ньому.

Необхідно знати метод і схему виміру електропровідності й ЕРС гальванічних елементів, а також застосування потенціометричних методів для визначення рН-розчинів, активності іонів розчинів, визначення термодинамічних параметрів хімічних реакцій.

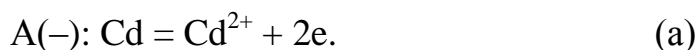
**Задача 14.** Обчислити електрорушійну силу елемента



Написати рівняння реакції, що відбувається в гальванічному елементі, визначити зміну енергії Гібса при цій реакції в умовах повної оборотності та за умови сталості тиску й температури ( $T = 298 \text{ K}$ ). Стандартні електродні потенціали срібного й кадмієвого електродів дорівнюють відповідно:  $\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = +0,799 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,402 \text{ В}$ .

Розв'язання

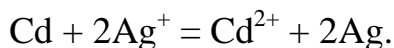
Виходячи зі значень стандартних електродних потенціалів, вважаємо, що негативним електродом (анодом) буде кадмієвий електрод, на ньому відбувається процес окислення й перехід іонів кадмію у розчин:



На позитивному срібному електроді (катоді) будуть відновлюватися іони срібла:



Помноживши рівняння (б) на 2 і склавши його з рівнянням (а), одержимо рівняння реакції, що відбувається в гальванічному елементі:



Електрорушійну силу  $E$  елемента розрахуємо за рівнянням

$$E = \left( \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} 2,303 \lg a_{\text{Ag}^+} \right) - \left( \varphi_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,303 \lg a_{\text{Cd}^{2+}} \right) =$$

$$= (0,799 + 0,059 \lg 0,078) - (-0,402 + 0,059/2 \lg 0,0053) = 1,1992 \text{ В}.$$

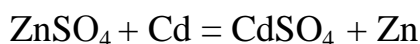
Позитивний знак ЕРС відповідає негативній зміні енергії Гібса, яку розрахуємо за формулою

$$\Delta G = -zFE = -2 \cdot 96,5 \cdot 10^3 \cdot 1,1992 = 231,4 \times 10^3 \text{ Дж/моль},$$

де  $F$  – стала Фарадея;  $F = 96,5 \times 10^3 \text{ Кл/экв}$ ;

$z$  – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі.

**Задача 15.** Обчислити константу рівноваги реакції



при температурі  $298 \text{ K}$ , якщо стандартні електродні потенціали дорівню-

ють:  $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,762\text{В}$ ;  $\varphi_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}^0 = -0,402\text{В}$ .

Розв'язання

Така реакція відбувається в гальванічному елементі



Обчислимо ЕРС цього елементу в стандартних умовах:

$$E = \varphi_{\text{Cd}} - \varphi_{\text{Zn}} = -0,402 - (-0,762) = 0,360 \text{ В}.$$

Константа рівноваги пов'язана з ЕРС гальванічного елемента співвідношенням

$$\ln K_a = \frac{nFE}{RT} = \frac{2 \cdot 96,5 \cdot 10^3 \cdot 0,360}{8,314 \cdot 298} = 28,1042; K_a = e^{28,1042} = 1,597 \cdot 10^{12}.$$

### *Підрозділ 1.7*

Поверхневі явища відіграють більшу роль у різних процесах, що відбуваються у гетерогенних системах, які часто зустрічаються в металургії. Вивчаючи цей розділ, засвойте сутність понять «поверхневий натяг», «адсорбція». Поверхневий натяг визначається роботою створення 1 м<sup>2</sup> поверхні даної фази, що обумовлено особливими умовами існування молекул поверхневого шару, які зазнають притягання з боку молекул внутрішніх шарів сильніше (наприклад, молекули рідкої фази в системі «рідина – газ»), ніж з боку молекул фази, що межує (наприклад, повітря).

Поверхневий натяг спостерігається не тільки на межі рідкої й газоподібної фаз, але й на поверхнях розподілу твердих тіл з газом і рідиною. Так, у процесах кристалізації саме наявністю великої поверхневої енергії в зародку нової фази можна пояснити його термодинамічну нестійкість і робота, пов'язана з виникненням зародка, залежить від поверхневого натягу на межі «зародок кристалу-середовище».

Адсорбція – це підвищення концентрації даного компонента в поверхневому шарі в порівнянні з його концентрацією в об'ємі розчину. Розгляньте залежність поверхневого натягу від властивостей розчиненої речовини, що може мати більший або менший поверхневий натяг у порівнянні з розчинником і залежно від цього буде підвищувати або знижувати поверхневий натяг на межі фаз.

За підручником [1] вивчіть: рівняння Гібса, яке встановлює залеж-

ність адсорбції від концентрації розчину й поверхневої активності і є одним з основних рівнянь в області вчення про поверхневі явища; рівняння Лангмюра для мономолекулярної адсорбції на твердому адсорбенті; рівняння Шишковського, що встановлює зв'язок поверхневого натягу розчину з концентрацією й поверхневим натягом розчинника. Великий вплив на властивості твердих тіл і процеси, що відбуваються у них, мають поверхневі явища. У металах існує не тільки зовнішня поверхня, але й внутрішня – межі між зернами. На цих межах можуть адсорбуватися невеликі кількості наявних домішок, що істотно впливає на властивості металу або сплаву: так, адсорбція тисячних часток відсотка олова різко знижує міцність жароміцних сплавів при високій температурі.

#### Розв'язання типових задач

**Задача 16.** Визначити площу, що припадає на одну молекулу ізомасляної кислоти на поверхні розподілу «водяний розчин ізомасляної кислоти – повітря», якщо гранична адсорбція  $\Gamma_{\infty} = 5,42 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

Розв'язання

Площа, що припадає на одну молекулу кислоти:

$$S_0 = \frac{1}{\tilde{A}_{\infty} \cdot N_A} = \frac{1}{5,42 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 3,06 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2,$$

де  $N_A$  – число Авогадро;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

**Задача 17.** Визначити пористість  $W$  цеоліту марки 4А, якщо відомо, що при адсорбції на ньому CO<sub>2</sub> при температурі 290К отримані такі дані залежності адсорбції  $\Gamma$  від тиску  $P$ :

$\Gamma \cdot 10^3$ , моль/г	3,64	3,83	3,94	4,10	4,19	4,27
$P \cdot 10^{-3}$ , Па	3,32	6,65	13,33	26,66	40,00	66,50

Тиск насиченої пари  $P_s = 2,37 \cdot 10^6$  Па. Мольний об'єм адсорбованої речовини  $V = 35,4$  л/моль.

Розв'язання

Для визначення пористості використаємо рівняння Дубініна

$$\tilde{A} = \frac{W \times e^{-RT \lg \frac{P_s}{P}}}{V}.$$

Після логарифмування рівняння набуває лінійної форми:

$$\ln \tilde{A} = \lg \frac{W}{V} - RT \lg \frac{P_s}{P}.$$

Для побудови графіка знаходимо необхідні дані, які заносимо до таблиці 4.

Таблиця 4 – Вихідні дані для побудови графіка

$\frac{P_s}{P}$	713	356	177	89,0	59,3	35,6
$\lg \frac{P_s}{P}$	2,85	2,55	2,50	1,95	1,77	1,55
$\lg \Gamma$	-2,44	-2,42	-2,41	-2,39	-2,38	-2,37

Будуємо графік залежності  $\lg \Gamma$  від  $\lg P_s/P$ , відкладаючи величини  $\lg \Gamma$  и  $\lg P_s/P$  від нуля. Із графіка знаходимо величину  $\lg \frac{W}{V}$ , яка дорівнює відрізка, що відтинає пряму на осі ординат:

$$\lg \frac{W}{V} = -2,26; \quad \frac{W}{V} = 5,5 \cdot 10^{-3};$$

$$W = V \cdot 5,5 \cdot 10^{-3} = 35,4 \cdot 5,5 \cdot 10^{-3} = 0,195 \text{ л/кг.}$$

**Задача 18.** Відомі константи рівняння Шишковського для водяного розчину валеріанової кислоти при температурі 273 К:  $a = 14,72 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 10,4$ . При якій концентрації  $C$  поверхневий натяг  $\sigma$  розчину буде становити  $52,1 \cdot 10^{-3}$  Н/м, якщо поверхневий натяг води при 273К  $\sigma_0 = 75,49 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

Рівняння Шишковського відображає залежність поверхневого натягу від концентрації розчину:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1+bC).$$

Розв'язання

З рівняння Шишковського знайдемо:

$$\ln(1+bC) = \frac{\sigma_0 - \sigma}{a} = \frac{(75,49 - 52,1) \cdot 10^{-3}}{14,72 \cdot 10^{-3}} = 1,589, \text{ звідки}$$

$$1+bC = e^{1,589} = 4,899.$$

$$\text{Тоді } \tilde{N} = \frac{4,899 - 1}{b} = \frac{4,899 - 1}{10,4} = 0,375 \text{ моль/л.}$$

**Задача 19.** Знайти поверхневу активність масляної кислоти на межі водяного розчину з повітрям при температурі 293К і концентрації  $C = 0,15$  моль/л, використовуючи експериментальні дані залежності поверхневого натягу від концентрації (табл. 5). Визначити адсорбцію масляної кислоти на поверхні «розчин-повітря».

Таблиця 5 – Залежність поверхневого натягу від концентрації

$\sigma \times 10^3, \text{ Н/м}$	74,01	69,51	64,30	59,85	51,09	44,00
$C, \text{ моль/л}$	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246	0,489

Розв'язання

Поверхневу активність  $\frac{d\sigma}{dC}$  можна визначити графічним методом.

Будуємо графік залежності  $\sigma$  від  $C$  (рис. 3).

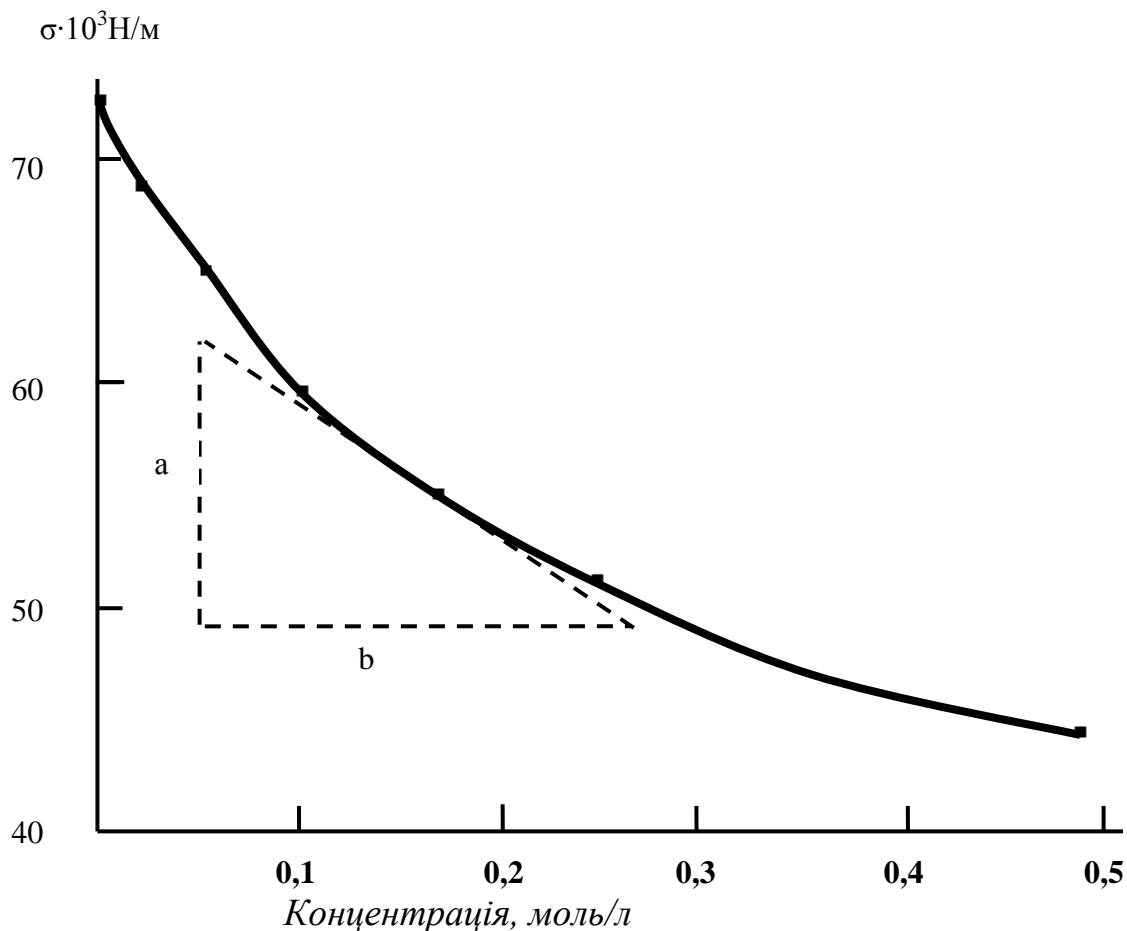


Рисунок 3 – Графік залежності поверхневого натягу від концентрації масляної кислоти

До отриманої кривої проводимо дотичну в точці заданої концентрації  $C = 0,15$  кмоль/м<sup>3</sup>. Поверхнева активність буде дорівнювати тангенсу кута нахилу цієї дотичній до осі абсцис:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{a}{b} = -\frac{(62-49) \cdot 10^{-3}}{0,27-0,05} = -5,9 \cdot 10^{-4}.$$

Адсорбцію знайдемо за рівнянням Гібса:

$$\tilde{A} = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{0,15}{8,314 \cdot 293} (-5,9 \cdot 10^{-4}) = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ Дж / м}^2.$$

### Підрозділ 1.8

На відміну від хімічної термодинаміки, що вивчає стан рівноваги, хімічна кінетика розглядає швидкість хімічних реакцій і вплив на неї різних факторів. Ці питання має важливе практичне значення для хімічної технології й металургії, тому що відкриває можливість інтенсифікації виробництва.

Ознайомтеся з основними поняттями кінетики (швидкість реакції, константа швидкості, молекулярність і порядок реакції), із класифікацією хімічних реакцій (реакції першого, другого, третього порядку). Розгляньте основні положення теорій хімічної кінетики – теорії Ареніуса, теорії перехідного стану, кількісної теорії ланцюгових реакцій Семенова. Особливу увагу зверніть на кінетику гетерогенних процесів. Усі реакції, що відбуваються у процесі виробництва металів і сплавів, а також при їх термічній і механічній обробці, є гетерогенними. У гетерогенних реакціях, що відбуваються на поверхні твердих тіл, швидкість реакції відносять до одиниці маси або об'єму твердої фази, а у випадку рідких або твердих фаз при відомій поверхні – до одиниці поверхні розподілу.

Відмінна риса гетерогенних процесів – їх багатостадійність. Вивчите стадії гетерогенних процесів, усвідомте сутність понять «масопередача», «коефіцієнт масопередачі». Оскільки механізм і швидкість гетерогенної реакції визначається найбільш повільною (лімітуючою) стадією, то дуже важливо знати, на підставі яких експериментальних даних можна визначити лімітуючу стадію гетерогенної реакції. Це дозволить знаходити дійові заходи для прискорення процесу. При вивченні гетерогенних реакцій важливе місце повинні посісти топохімічні реакції, які характеризуються тим,

що хімічні перетворення пов'язані з фазовими перетвореннями у твердому стані. За підручником познайомтеся з дослідженнями в цій галузі (роботи Чернова, Курдюмова й ін.).

Розгляньте питання кінетики кристалізації, які відіграють важливу роль при виготовленні сталі. Якість сталі в значній мірі визначається характером і швидкістю кристалізації рідкої сталі.

З огляду на те, що в більшості хімічних виробництв реакції відбуваються у присутності каталізаторів, розгляньте навчання про каталіз, вплив каталізаторів на енергію активації й на рівновагу.

#### Розв'язання типових задач

**Задача 20.** Розкладання  $\text{N}_2\text{O}_5$  – реакція першого порядку, константа швидкості якої дорівнює  $0,002 \text{ хв}^{-1}$  при температурі 300 К. Визначити, скільки відсотків  $\text{N}_2\text{O}_5$  розкладеться за дві години.

Розв'язання

Константа швидкості реакції першого порядку, як видно з рівняння

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (30)$$

не залежить від способу виразу концентрації. Прийmemo початкову концентрацію  $C_0 = 100\%$ , тоді кінцева концентрація  $C = (100-x)$ , де  $x$  – кількість відсотків  $\text{N}_2\text{O}_5$ , що розкладеться за час  $t = 120 \text{ хв}$ .

$$\text{З рівняння (30)} \quad \ln \frac{C_0}{C} = kt = \ln \frac{100}{100 - \tilde{o}} = 0,002 \cdot 120 = 0,24,$$

$$\text{тобто} \quad \frac{100}{100 - \tilde{o}} = e^{0,24} = 1,271;$$

звідки  $x = 21,38\%$ .

**Задача 21.** У скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури від  $T_1 = 298\text{K}$  до  $T_2 = 373 \text{ K}$ , якщо енергія активації реакції дорівнює  $125,61 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ ?

Розв'язання

Швидкість реакції зростає з підвищенням температури в стільки ж разів, у скільки разів зростає константа швидкості. Отже, для відповіді на питання потрібно знайти відношення  $k_2/k_1$  з рівняння Ареніуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{125,61 \cdot 10^3 \cdot (373 - 298)}{8,314 \cdot 298 \cdot 373} = 10,194,$$

тобто  $k_2/k_1 = e^{10,194} = 2,67 \cdot 10^4$ .

Швидкість реакції зросте в 26700 разів.

### 3 ЗАВДАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ

#### ЗАВДАННЯ 1

**Варіант 1.** 2 г повітря нагріваються від 273К до 300К при тиску  $1,0133 \cdot 10^5$  Па. Густина повітря за нормальних умов дорівнює 1,29 г/л. Обчислити роботу розширення.

**Варіант 2.** 28 г азоту, взятого при початковому тиску  $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, стискають ізотермічно (температура 313 К) до об'єму  $V_2 = 13$  літрів. Знайти кінцевий тиск  $P_2$  і роботу стискування.

**Варіант 3.** До якої температури охолоне повітря, що перебуває при температурі 273 К, якщо адіабатично збільшити об'єм удвічі?  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 4.** Газ займає об'єм  $V_1 = 5$  л при  $T_1 = 300$  К. Після адіабатичного розширення  $V_2 = 6,02$  л. Обчислити кінцеву температуру  $T_2$  і роботу, здійснену одним молем газу, якщо  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 5.** Яка кількість теплоти виділилася при ізотермічному ( $T = 300$  К) стискуванні  $1 \text{ м}^3$  ідеального газу, взятого при тиску  $P = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, якщо об'єм його зменшився у 10 разів?

**Варіант 6.** Повітря, узате при  $T_1 = 313$  К, стискується адіабатично від  $1,0133 \cdot 10^5$  до  $35 \cdot 10^5$  Па. Визначити кінцеву температуру  $T_2$ , якщо  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 7.**  $15 \text{ м}^3$  повітря стискають адіабатично від  $9,4 \cdot 10^4$  до  $6,1 \cdot 10^5$  Па. Обчислити об'єм повітря після стискування й здійснену роботу, якщо  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 8.** 12 кг азоту ізотермічно ( $T = 273$  К) розширюються від  $5,07 \cdot 10^5$  до  $2,53 \cdot 10^5$  Па. Знайти роботу, здійснену газом.

**Варіант 9.**  $1 \text{ м}^3$  газу, взятого при  $T_1 = 300$  К и  $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, адіабатично стискають до  $1/10$  частки його первісного об'єму. Знайти кінцеву температуру  $T_2$  і здійснену роботу.  $\gamma = 1,66$ .

**Варіант 10.** 4 кг кисню, узятото при  $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, ізотермічно ( $T = 293$  К) розширюються до 5,5-кратного об'єму. Обчислити кінцевий тиск  $P_2$  і роботу, здійснену газом.

**Варіант 11.**  $20 \text{ м}^3$  ідеального газу стискають адіабатично від  $0,9 \cdot 10^5$  до  $8,2 \cdot 10^5$  Па. Визначити об'єм після стискування й витрачену роботу.  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 12.**  $8 \text{ м}^3$  повітря стискають ізотермічно ( $T = 298$  К) від  $1,2 \cdot 10^5$  до  $8,1 \cdot 10^5$  Па. Визначити об'єм після стискування й здійснену роботу.

**Варіант 13.** 1 кг повітря, узятото при  $T_1 = 303$  К и  $P_1 = 1,52 \cdot 10^5$  Па, розширюється адіабатично до  $P_2 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па. Знайти кінцеву температуру  $T_2$  і ступінь розширення, якщо  $\gamma = 1,4$ , а молярна маса повітря дорівнює  $28,9$  г/моль.

**Варіант 14.** Газ займає об'єм  $V_1 = 1 \text{ м}^3$  при тиску  $P_1 = 10,13 \cdot 10^5$  Па. Після адіабатичного розширення  $P_2 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па. Обчислити кінцевий об'єм  $V_2$  і роботу, здійснену газом.  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 15.** 2 г кисню, узятото при  $T_1 = 273$  К и  $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, стискають до об'єму 0,75 л. Визначити роботу стискування, якщо кисень, стискується: 1) ізотермічно; 2) адіабатично,  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 16.** 10 літрів повітря, узятото при  $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, стискають адіабатично до  $P_2 = 5,065 \cdot 10^5$  Па. Обчислити кінцевий об'єм  $V_2$  і витрачену роботу, якщо  $\gamma = 1,4$ .

**Варіант 17.**  $1 \text{ м}^3$  гелію, узятото при тиску  $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, розширюється ізотермічно до  $P_2 = 10^4$  Па ( $T = 273$  К). Знайти здійснену роботу й кількість підведеної до газу теплоти.

**Варіант 18.** Визначити: 1) роботу, необхідну для ізотермічного ( $T = 288$  К) стискування 6 г кисню від об'єму  $V_1 = 20$  л до об'єму  $V_2 = 1$  л; 2) роботу, здійснену газом, якщо він адіабатично розширюється від об'єму  $V_2$  до об'єму  $V_1$ .

## ЗАВДАННЯ 2

Обчислити тепловий ефект реакції (табл. 6) при температурі  $T$ , якщо відомі стандартні ентальпії утворення речовин, що беруть участь у реакції і рівняння залежності теплоємності від температури  $C_p = f(T)$  (див. табл. додатка А). Визначити, наскільки при цій температурі відрізняється  $Q_p$  від  $Q_v$  (тепловий ефект реакції при сталому тиску від теплового ефекту при сталому об'ємі).

Таблиця 6 – Вихідні дані для завдання 2

Варіант	Реакція	T, K
1	2	3
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$	500
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2$	600
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр}) = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	500
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1200
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	800
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	500
7	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	400
8	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	700
9	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	350
11	$\frac{1}{2}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	900
12	$\frac{1}{2}\text{S}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	800
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3(\text{г})$	600
14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$	400
15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	900
16	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2(\text{г}) + 4\text{CO}_2$	700
17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2(\text{г})$	400
18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	900
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	800
20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	500

### ЗАВДАННЯ 3

Температура плавлення речовини  $T_{\text{пл}}$  і його питома теплота плавлення  $\Delta H_{\text{пл}}$  наведені в таблиці 7. Обчислити: 1) кількість теплоти, необхідної для плавлення  $m$  кг речовини, що перебуває при температурі  $T$ ; 2) зміну ентропії в процесі нагрівання й плавлення. Коефіцієнти в рівнянні залежності теплоємності від температури наведені в таблиці А.1 додатка А).

Таблиця 7 – Вихідні дані для завдання 3

Варіант	Речовина	m, кг	T, К	T <sub>пл</sub> , К	$\Delta H_{пл}$ , кДж/кг
1	Zn (кр)	10,0	293	692,5	113,1
2	Mg (кр)	2,0	298	923	194,8
3	Ag (кр)	0,05	291	1234	104,5
4	Bi (кр)	0,7	300	544	54,5
5	Cu (кр)	1,0	298	1356	214,0
6	Pb (кр)	5,0	273	600	23,5
7	Sn (білий)	0,06	290	505	60,7
8	I <sub>2</sub> (кр)	0,02	298	386	15,9
9	Cd (кр)	2,0	298	594	57,4
10	Cr (кр)	12,0	300	1823	418,0
11	Au (кр)	0,01	298	1336	66,6
12	Sb (кр)	0,25	296	903	163,0
13	Fe- $\alpha$	5,0	298	1806	270,0
14	Pt (кр)	0,05	288	2042	114,0
15	S (монокл)	1,5	293	392	45,3
16	NaCl (кр)	20,0	298	1073	517,0
17	NaOH(кр)	15,0	300	595	160,0
18	H <sub>2</sub> O (кр)	30,0	253	273	345,0
19	Co (кр)	0,5	291	1723	281,8

#### ЗАВДАННЯ 4

1 На підставі даних про температуру початку кристалізації двокомпонентної системи (табл. 8) побудуйте діаграму фазового стану (діаграму плавкості) системи А – Б.

2 Визначите тип отриманої діаграми.

3 Укажіть фазові склади в кожній зоні діаграми.

4 Накресліть всі типи кривих охолодження, можливі у даній системі. Укажіть, яким складам на діаграмі ці криві відповідають.

5 При якій температурі почне кристалізуватися розплав, що містить 90% речовини Б? При якій температурі він закристалізується повністю? Який склад перших кристалів, що утворилися?

6 При якій температурі почне плавитися сплав, що містить 20% речовини Б? При якій температурі він розплавиться повністю? Який склад перших крапель розплаву?

Таблиця 8 – Вихідні дані для завдання 4

Варіант	Система	Параметри	Залежність температури початку кристалізації Т від вмісту компонента В (вагові відсотки)								
1	А – Si В – Mg	В, %	0	15	27	42	55	63	85	96	100
		Т, К	1693	1510	1473	1223	1323	1373	1173	918	923
2	А – Mg В – Ni	В, %	0	10	34	45	60	82	89	95	100
		Т, К	923	893	785	1043	1210	1418	1355	1573	1725
3	А – Ni В – Al	В, %	0	16	32	40	58	65	73	90	100
		Т, К	1725	1643	1913	1873	1423	1333	1133	903	932
4	А – Mg В – Pb	В, %	0	20	30	66	75	82	90	97	100
		Т, К	923	900	850	733	798	823	673	523	600
5	А – Mn В – Si	В, %	0	5	11	21	30	40	51	80	100
		Т, К	1523	1473	1348	1589	1553	1493	1409	1623	1693
6	А – Cu В – Mg	В, %	0	8	9	18	25	43	70	90	100
		Т, К	1358	1173	1003	1070	828	843	758	853	923
7	А – Zn В – Sb	В, %	0	1,7	20	40	54	68	72	80	100
		Т, К	692	673	773	813	836	810	793	778	903
8	А – Mo В – Ca	В, %	0	10	19	40	54	65	79	90	100
		Т, К	923	873	791	943	993	903	718	983	1123
9	А – Zn В – Mg	В, %	0	3,3	10	15	20	49	60	80	100
		Т, К	692	641	838	868	843	619	703	858	923
10	А – Sb В – Mg	В, %	0	4	15	23	40	50	61	85	100
		Т, К	903	867	1123	1234	1093	1005	899	903	923
11	А – Al В – Mg	В, %	0	21	35	45	55	63	67	85	100
		Т, К	932	823	728	732	736	725	714	848	923
12	А – Sb В – Ni	В, %	0	3	12	32	47	56	65	80	100
		Т, ДО	903	885	1173	1333	1345	1443	1373	1575	1725
13	А – Al В – Th	В, %	0	10	20	27	40	55	70	85	100
		Т, К	932	925	917	909	1150	1392	1634	1876	2118
14	А – Co В – Si	В, %	0	15	20	26	33	54	59	62	100
		Т, К	1765	1473	1600	1523	1668	1486	1583	1509	1693
15	А – Cd В – Sb	В, %	0	7,6	26	43	54	65	75	85	100
		Т, К	595	563	672	728	724	718	771	823	903

Продовження таблиці 8

Варіант	Система	Параметри	Залежність температури початку кристалізації Т від вмісту компонента В (вагові відсотки)								
16	A – Cu	B, %	0	10	15	29	40	50	73	85	100
	B – Ce	T, K	1356	1173	1028	1208	1191	1073	873	688	913
17	A – Al	B, %	0	7,6	15	28	50	65	76	90	100
	B – Ce	T, K	932	815	1273	1733	1473	1323	1173	893	913
18	A – Mg	B, %	0	10	20	39	57	72	88	98	100
	B – Sn	T, K	923	913	880	838	973	1058	723	483	505
19	A – Ca <sub>2</sub>	B, %	0	10	25	35	40	55	67	90	100
	B – KCl	T, K	1043	978	780	1022	1027	961	873	1021	1049

## ЗАВДАННЯ 5

**Варіанти 1 – 10** (табл. 9). Коефіцієнт розподілу йоду між чотирьохлористим вуглецем і водою дорівнює 85,5 (298 K). Який об'єм чотирьохлористого вуглецю необхідно використати, щоби шляхом однократного екстрагування витягти з 0,5 м<sup>3</sup> водяного розчину а% всього йоду, що міститься в ньому?

Таблиця 9 – Вихідні дані для завдання 5 (варіанти 1 – 10)

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
а, %	99,9	99	95	90	85	80	76	71	66	60

**Варіанти 11 – 20** (табл. 10). Коефіцієнт розподілу лимонної кислоти між водою й ефіром дорівнює 155 (298 K). Який об'єм води необхідно використати, щоб шляхом однократного екстрагування витягти з 1 м<sup>3</sup> ефірного розчину а% всієї кислоти, що міститься в ньому?

Таблиця 10 – Вихідні дані для завдання 5 (варіанти 11 – 20)

Варіант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
а, %	27	36	45	50	61	74	84	92	98	99,5

## ЗАВДАННЯ 6

Питомий опір розчину речовини А, що має концентрацію С при температурі 298 К, дорівнює  $\rho$ . Рухливості іонів дорівнюють  $\lambda_+$  й  $\lambda_-$ . Визначити еквівалентну електропровідність розчину при заданому й нескінченно-му розведенні. Числа переносу іонів наведені в таблиці 11.

Таблиця 11 – Вихідні дані для завдання 6

Варіант	Речовина А	$\lambda_+$	$\lambda_-$	С, моль/л	$\rho$ , Ом×м
		Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>2</sup> /кекв			
1	HF	35,0	5,4	0,1	3,53
2	HCl	35,0	7,55	0,05	0,501
1	2	3	4	5	6
3	HI	35,0	7,69	0,02	1,22
4	HCN	35,0	7,8	0,03	5840
5	HNO <sub>2</sub>	35,0	6,2	0,01	13,4
6	HNO <sub>3</sub>	35,0	7,05	0,005	4,90
7	HOCl	35,0	5,0	0,1	927
8	HCOOH	35,0	1,2	0,03	10,3
9	CH <sub>3</sub> COOH	35,0	4,1	0,05	27,6
10	CH <sub>3</sub> COONa	5,1	4,1	0,02	6,18
11	KBrO <sub>3</sub>	7,35	5,6	0,1	0,98
12	KCNS	7,45	6,55	0,02	7,46
13	CH <sub>3</sub> COOK	7,45	4,1	0,01	9,22
14	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> COOH	35,0	3,3	0,01	10,4
15	NaBrO <sub>3</sub>	5,01	5,6	0,05	2,21
16	HIO <sub>3</sub>	35,0	4,2	0,01	2,78
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	35,0	3,3	0,1	19,8
18	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OH	35,0	3,3	0,03	14500
19	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OH	35,0	3,1	0,05	1 670

## ЗАВДАННЯ 7

Обчисліть ЕРС гальванічного елемента при температурі 298 К. Напишіть рівняння реакції, що відбувається в гальванічному елементі (табл. 12). Визначте зміну енергії Гібса при протіканні цієї реакції в умовах

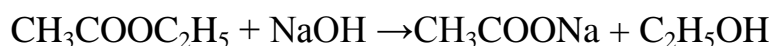
повної оборотності при сталому тиску й температурі 298 К. Обчисліть константу рівноваги реакції, що відбувається в гальванічному елементі. Значення стандартних потенціалів наведені в додатку Г.

Таблиця 12 – Вихідні дані для завдання 7

Варіант	Гальванічний елемент
1	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (a = 0,0005) // \text{Cu}^{2+} (a = 0,5) / \text{Cu}$
2	$\text{Ag} / \text{Ag}^+ (a = 0,017) // \text{Ag}^+ (a = 0,128) / \text{Ag}$
3	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (a = 0,009) // \text{Pb}^{2+} (a = 0,38) / \text{Pb}$
4	$\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} (a = 0,024) // \text{Cu}^{2+} (a = 0,072) / \text{Cu}$
5	$\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (a = 0,015) // \text{Sn}^{2+} (a = 0,046) / \text{Sn}$
6	$\text{Pb} / \text{Pb}^{2+} (a = 0,008) // \text{Cu}^{2+} (a = 0,039) / \text{Cu}$
7	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (a = 0,004) // \text{Zn}^{2+} (a = 0,022) / \text{Zn}$
8	$\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (a = 0,018) // \text{Cu}^{2+} (a = 0,004) / \text{Cu}$
9	$\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (a = 0,025) // \text{Pb}^{2+} (a = 0,012) / \text{Pb}$
10	$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (a = 0,081) // \text{Cu}^{2+} (a = 0,24) / \text{Cu}$
11	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (a = 0,015) // \text{Cd}^{2+} (a = 0,035) / \text{Cd}$
12	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (a = 0,031) // \text{Ag}^+ (a = 0,017) / \text{Ag}$
13	$\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (a = 0,008) // \text{Ag}^+ (a = 0,038) / \text{Ag}$
14	$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (a = 0,006) // \text{Cu}^{2+} (a = 0,021) / \text{Cu}$
15	$\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} (a = 0,004) // \text{Cd}^{2+} (a = 0,020) / \text{Cd}$
16	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (a = 0,018) // \text{Zn}^{2+} (a = 0,031) / \text{Zn}$
17	$\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} (a = 0,015) // \text{Ni}^{2+} (a = 0,042) / \text{Ni}$
18	$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (a = 0,003) // \text{Sn}^{2+} (a = 0,023) / \text{Sn}$
19	$\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} (a = 0,035) // \text{Ag}^+ (a = 0,073) / \text{Ag}$
20	$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (a = 0,014) // \text{Ag}^+ (a = 0,131) / \text{Ag}$
21	$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (a = 0,016) // \text{Ag}^+ (a = 0,395) / \text{Ag}$

## ЗАВДАННЯ 8

**Варіанти 1 —10** (табл. 13). Константа швидкості реакції другого порядку



дорівнює 0,09 л/(моль·с). Скільки відсотків початкового ефіру прореагує за

час  $t$ , якщо початкові концентрації гідроксиду натрію та ефіру однакові і дорівнюють  $C$ ?

Таблиця 13 – Вихідні дані для завдання 8 (варіанти 1 – 10)

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t$ , с	30	400	60	90	600	300	150	500	700	100
$C$ , моль/л	0,1	0,5	0,6	0,8	0,02	0,07	0,4	0,2	0,03	0,09

**Варіанти 11 –22** (табл. 14). Константа швидкості деякої реакції першого порядку дорівнює  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за час  $t$  і скільки буде потрібно часу для розкладання 95% вихідної речовини?

Таблиця 14 – Вихідні дані для завдання 5(варіанти 11 – 22)

Варіант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$t$ , с	40	50	75	65	97	120	190	230	285	315	350	450

## ЗАВДАННЯ 9

У таблиці 15 наведені значення константи швидкості  $k_1$  й  $k_2$  реакції при температурах  $T_1$  і  $T_2$  відповідно. Обчисліть енергію активації цієї реакції, знайти константу швидкості при температурі  $T_3$ .

Таблиця 15 – Вихідні дані для завдання 5

Варіант	Реакція	$T_1$ , К	$k_1$	$T_2$ , К	$k_2$	$T_3$ , К
1	2	3	4	5	6	7
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	574	0,0856	497	0,00036	483
2	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	550	0,0159	524	0,0026	568
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	599	0,00146	679	0,0568	648

Продовження таблиці 15

4	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	683	0,0659	716	0,375	693
5	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	456	$9,42 \times 10^{-7}$	700	0,0031	923
6	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	628	$8,09 \times 10^{-5}$	780	0,1059	976
7	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1525	47058	1251	1073	1423
8	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	986	6,72	1165	977	1053
9	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	298	0,0203	288	0,00475	388
10	$\text{PH}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{P}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	953	0,0183	918	0,0038	988
11	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552	$6,09 \times 10^{-5}$	593	0,00132	688
12	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	288	0,00031	313	0,00815	303
13	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	655	0,0053	745	0,0676	698
14	$(\text{CH}_2)_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	833	0,00687	923	0,146	956
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$	273	0,0336	303	2,125	288
16	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$	353	$2,22 \times 10^{-5}$	403	0,00273	423
17	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	298	0,765	328	35,5	313

# ДОДАТКИ

## Додаток А

Таблиця А.1 – Основні термодинамічні константи речовин  
у стандартних умовах

Речовина	$\Delta H^0_{298}$ $\times 10^{-3}$ , Дж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль/К)	Теплоємність, Дж/(моль·К), коефіцієнти рівняння $C_p=f(T)$				Темпера- турний ін- тервал, К
			$a_0$	$a_1 \cdot 10^{-3}$	$a_2 \cdot 10^6$	$a_{-2}$ $\times 10^{-5}$	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Al <sub>(кр)</sub>	0	28,31	20,67	12,39	–	–	298-933
Ag <sub>(кр)</sub>	0	42,69	23,97	5,28	–0,25	–	273-1234
Au <sub>(кр)</sub>	0	47,45	23,67	5,19	–	–	273 1200
Bi <sub>(кр)</sub>	0	56,90	18,79	22,59	–	–	298-544
C <sub>(графіт)</sub>	0	5,74	17,15	4,27	–8,79	–	298-2300
CaO <sub>(кр)</sub>	–635,1	39,70	49,63	4,52	–6,95	–	298-1800
CaCO <sub>3(кр)</sub>	–1206	92,90	104,5	21,92	–25,94	–	298-1200
Ca(OH) <sub>2(кр)</sub>	–986,2	83,40	105,2	12,0	–19,0	–	298-600
Cd <sub>α</sub>	0	51,76	22,22	12,30	–	–	273-594
Cl <sub>2(г)</sub>	0	223,10	36,72	1,05	–2,52	–	273-1500
Co	0	–	19,76	18,00	–	–	–
CO <sub>(г)</sub>	–110,5	197,40	28,41	4,10	–0,46	–	298-2500
CO <sub>2(г)</sub>	–393,51	213,60	44,14	9,04	–8,53	–	298-2500
COCl <sub>2(г)</sub>	–223,0	289,20	67,16	12,121	–9,03	–	298-1000
COS <sub>(г)</sub>	–137,2	231,50	48,12	8,45	–8,20	–	298-1800
Cr <sub>(кр)</sub>	0	23,76	24,43	9,87	–	–	298-1823
Cu <sub>(кр)</sub>	0	33,30	22,64	6,28	–	–	298-1356
CuCl <sub>(кр)</sub>	–134,7	91,60	43,90	40,60	–	–	273-695
Fe <sub>(α)</sub>	0	27,15	19,25	21,10	–	–	298-700
H <sub>2(г)</sub>	0	130,60	27,28	3,26	0,502	–	298-300
HCl <sub>(г)</sub>	–92,30	188,70	26,43	4,60	1,09	–	298-2000
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	–241,84	188,74	30,00	10,71	0,33	–	298-2500
H <sub>2</sub> O <sub>(рід)</sub>	–285,84	69,96	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O <sub>(кр)</sub>	–291,85	39,33	–0,197	140,16	–	–	273

Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	-20,15	205,64	29,37	15,40	—	—	298-1800
$\text{I}_{2(\text{кр})}$	0	116,73	40,12	49,79	—	—	298-387
$\text{Mg}_{(\text{кр})}$	0	32,55	22,30	10,64	-0,42	—	298-923
$\text{Mg}_{(\text{кр})}$	-601,24	26,94	42,59	7,28	-6,19	—	298-1100
$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-924,66	63,14	54,56	66,11	—	—	298-600
$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	191,50	27,84	4,27	—	—	298-2500
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-46,19	192,50	29,80	25,48	-1,67	—	298-1800
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кр})}$	-315,39	94,56	49,37	133,9	—	—	298-458
$\text{NO}_{(\text{г})}$	90,37	210,62	29,58	3,85	-0,59	—	298-2500
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	33,89	240,45	42,93	8,54	-6,74	—	298-2000
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$	9,37	304,30	83,89	39,75	-14,90	—	298-1000
$\text{NaCl}_{(\text{кр})}$	-410,90	72,36	45,94	16,32	—	—	289-1073
$\text{NaOH}$	-426,6	64,18	7,34	125,0	13,38	—	298-566
$\text{PPO}_{2(\text{г})}$	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	—	298-3000
$\text{Pb}_{(\text{кр})}$	0	64,9	23,93	8,70	—	—	273-600
$\text{PbCl}_{2(\text{кр})}$	-359,1	136,40	66,78	33,47	—	—	298-700
$\text{Pb}_{(\text{кр})}$	-94,28	91,20	37,32	16,79	—	—	298-900
$\text{Pt}_{(\text{кр})}$	0	41,80	24,02	5,61	—	—	298-1800
$\text{S}_{2(\text{г})}$	129,1	227,70	36,11	1,09	-3,52	—	273-2000
$\text{S}_{(\text{ромб})}$	0	31,88	14,98	26,11	—	—	273-368
$\text{S}_{(\text{монок})}$	0,3	32,55	14,90	29,08	—	—	368-392
$\text{Sb}_{(\text{кр})}$	0	45,69	23,10	7,28	—	—	298-903
$\text{Sn}_{(\text{білий})}$	0	51,40	18,49	26,36	—	—	273-505
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-296,9	248,10	47,73	7,17	-8,54	—	298-1800
$\text{SO}_{3(\text{г})}$	-395,46	256,41	57,36	26,88	-13,06	—	273-900
$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$	-343,50	312,35	53,76	79,55	—	—	298-500
$\text{Sn}_{2(\text{кр})}$	-581,15	52,33	73,94	10,05	-21,06	—	273-1373
$\text{Sn}_{(\text{кр})}$	-77,87	98,81	50,66	6,91	—	—	273-1153
$\text{Zn}_{(\text{кр})}$	0	41,59	22,38	10,04	—	—	273-693

*Продовження таблиці А.1*

1	2	3	4	5	6	7	8
CH <sub>4</sub> (г)	-74,90	186,32	17,46	60,46	–	-1,12	298-1500
CH <sub>3</sub> ВН(г)	-295,47	282,22	20,43	103,75	–	-24,66	300-700
CH <sub>3</sub> СОН(г)	-166,47	265,87	31,07	121,54	–	-36,60	298-1500
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,32	219,61	4,20	154,70	–	-31,15	298-1500
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН(г)	-235,48	282,20	20,71	205,53	–	-99,88	300-1500
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,73	229,65	4,49	182,39	–	-74,91	298-1500

**Додаток Б**

*Таблиця Б.1 – Величини М для обчислення термодинамічних функцій за методом Тьомкина - Шварцмана*

Т	M <sub>0</sub>	M <sub>1</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>2</sub> ·10 <sup>-6</sup>	M <sub>2</sub> ·10 <sup>5</sup>
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,8360	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	,03484
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610

## Додаток В

*Таблиця В.1 – Значення функцій  $-\frac{G^0 - H_0^0}{T}$  і  $\Delta f_0^0$  для обчислення констант рівноваги газових реакцій при температурах 298 – 1500 К*

Речовина	$-\frac{G^0 - H_0^0}{T}, \text{Дж}/(\text{моль} \times \text{К})$					$\Delta f_0^0 \times 10^{-3}, \text{Дж}/\text{моль}$
	298	500	800	1000	1500	
1	2	3	4	5	6	7
Cr	212,76	230,07	246,45	254,40	269,08	0
C <sub>(графіт)</sub>	2,11	4,61	8,71	11,34	17,23	0
Cl <sub>2</sub>	192,20	208,57	224,25	231,94	246,27	0
F <sub>2</sub>	173,08	188,71	203,64	211,05	224,05	0
H <sub>2</sub>	102,18	116,92	130,48	136,96	148,90	0
I <sub>2</sub>	226,68	244,57	261,37	269,47	284,40	0
N <sub>2</sub>	162,42	177,47	191,28	197,93	210,39	0
PRO <sub>2</sub>	175,93	191,06	205,17	212,09	225,11	0
S	201,83	216,20	230,60	237,81	251,48	0
3	168,47	183,53	197,37	204,08	216,64	-113,88
3 <sub>2</sub>	182,26	199,44	217,16	226,41	244,69	-393,26
COCl <sub>2</sub>	240,43	264,33	290,82	304,40	330,91	-215,93
CS <sub>2</sub>	202,02	221,89	242,49	253,11	273,67	-16,19
HBr	169,58	184,61	198,36	204,99	217,37	-51,58
HCl	157,81	172,82	186,52	193,11	205,35	-92,14
HF	144,84	159,78	173,42	179,93	191,90	-268,57
HI	177,45	192,48	206,30	213,00	225,55	-4,15
H <sub>2</sub> PO	155,51	172,77	188,84	196,74	211,85	-238,91
H <sub>2</sub> S	172,71	198,78	206,35	214,65	230,82	-82,06
NH <sub>3</sub>	158,97	176,82	194,45	203,65	222,17	-39,22
NO	179,82	195,63	210,02	216,97	229,93	89,97
NO <sub>2</sub>	205,68	224,19	242,43	251,83	270,21	36,26
SO <sub>2</sub>	212,71	231,76	250,87	260,67	279,66	-358,94
SO <sub>3</sub>	217,78	240,06	264,06	276,84	302,17	-453,95
CCl <sub>4</sub>	252,12	285,56	321,75	340,62	377,10	-101,28
CHCl <sub>3</sub>	248,24	275,52	305,43	321,41	353,09	-99,41

Продовження таблиці В.1

1	2	3	4	5	6	7
HCHO	185,16	203,09	220,96	230,54	250,25	-112,14
CH <sub>3</sub> Cl	199,45	218,66	239,53	251,04	275,18	-78,45
CH <sub>4</sub>	152,59	170,53	189,11	199,31	220,94	-66,96
CH <sub>3</sub> OH	201,37	222,34	244,97	257,65	—	-190,38
c <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	167,25	186,26	206,91	218,03	240,75	227,14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	183,98	203,79	226,32	239,18	266,77	59,61
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	221,54	248,19	280,49	299,45	230,70	35,14
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	220,62	250,24	287,61	310,03	359,24	-79,55
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	227,86	258,95	298,07	321,00	370,37	125,95
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	247,90	282,50	325,60	351,16	406,96	21,65
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	244,93	284,14	333,17	362,33	426,95	-97,98
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	221,46	252,04	294,30	320,37	378,44	99,91
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	298,23	373,37	483,88	383,21	690,79	-84,31

Додаток Г

Додаток Г – Стандартні електродні потенціали у водних розчинах при температурі 298 К

Електрод	Електродна реакція	$E_{298}^0$ , В
Електроди, оборотні щодо катіона		
Rb <sup>+</sup> /Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2. 925
K <sup>+</sup> /K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
Ba <sup>2+</sup> /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906
Ca <sup>2+</sup> /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na <sup>+</sup> /Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Al <sup>3+</sup> /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Mn <sup>2+</sup> /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
Zn <sup>2+</sup> /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Fe <sup>2+</sup> /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250

Продовження таблиці Г.1

Електрод	Електродна реакція	$E_{298}^0$ , В
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})$	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521
$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,798
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,19
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50

Електроди, оборотні щодо аніона

$\text{S}/\text{S}^{2-}$	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,447
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+ 1,227
$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359

## ЛІТЕРАТУРА

### Основна

1 Скорочений курс лекцій з фізичної хімії / О. Є. Поляков, А. А. Кузнецов, А.П. Авдєєнко – Краматорськ : ДДМА, 2002. – 312 с. : ISBN 5-7763-1840-8.

2 **Киреев, В. А.** Курс физической химии / В.А. Киреев. – М. : Химия, 1975.– 688 с.

3 **Жуховицкий, А. А.** Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Металлургия, 1987. – 775 с.

4 **Філенко, О. Г.** Збірник задач з фізичної хімії / О.Г. Філенко. – Київ : Вища школа, 1973.– 178 с.

6 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – М. : Химия, 1974.– 216 с.

*Навчальне видання*

**Фізична хімія**  
**Методичні вказівки**  
до виконання контрольних робіт  
для студентів заочної форми навчання

**ПОЛЯКОВ Олександр Єлисейович**  
**КУЗНЄЦОВ Андрій Андрійович**

Комп'ютерна верстка      О.П.Ордіна

86/2008. Підп. до друку	Формат 60x84/16.	
Папір офсетний.	Ум. друк. арк.	Обл.-вид. арк.
Тираж	прим.	Зам. №

Видавець і виготівник  
«Донбаська державна машинобудівна академія»  
84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72  
Свідоцтво про внесення до державного реєстру  
серія ДК № 1633 від 24.12.2003