

**Державний вищий навчальний заклад  
“Запорізький національний університет”  
Міністерства освіти і науки України**

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

**НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

до лабораторних робіт та самопідготовки  
( для студентів біологічного факультету спеціальності «хімія» )  
**ЧАСТИНА 1**

**ЗАПОРІЖЖЯ 2008**

**Державний вищий навчальний заклад  
“Запорізький національний університет”  
Міністерства освіти і науки України**

Н.П. Лашко, Д.С. Коваленко

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

**НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

до лабораторних робіт та самопідготовки  
( для студентів біологічного факультету спеціальності «хімія» )  
ЧАСТИНА 1

Затверджено  
вченою радою ЗНУ  
Протокол №  
від                      року

Запоріжжя  
2008

УДК: 547.1(076.5)

БК: 24.2я73

Н.П. Лашко, Д.С. Коваленко

Фізична хімія: Навчально-методичний посібник до лабораторних робіт та самопідготовки ( для студентів біологічного факультету спеціальності «хімія») – Запоріжжя: ЗНУ, 2008. – 102 с.

Навчально-методичний посібник містить рекомендації та навчальні завдання з підготовки до лабораторно – практичних занять з курсу фізичної хімії.

Призначений для студентів біологічного факультету спеціальності “Хімія”.

Рецензент

О. І. Панасенко

Відповідальний за випуск Л.О. Омелянчик

## Зміст

Вступ.....	4
Теплоти хімічних реакцій. Закон Гесса.....	5
Хімічна рівновага.....	37
Фазові рівноваги в гетерогенних системах.....	50
Фізичні властивості розбавлених розчинів електролітів та неелектролітів.....	71
Додаток.....	96

## ВСТУП

В пропонованому навчально-методичному посібнику, який являє собою першу частину курсу «Фізична хімія» для студентів спеціальності «хімія» розглянуті такі розділи: хімічна термодинаміка, фазові та хімічні рівноваги одно- та багатокомпонентних систем; і містить теоретичні, розрахункові та лабораторні розробки.

Теоретичний матеріал полегшує засвоєння курсу фізичної хімії, та супроводжується тематично підібраними розв'язаними задачами і задачами для самостійного рішення.

Кожна тема також включає лабораторні роботи, які сприяють опануванню практичних навичок та закріпленню набутих теоретичних знань.

Навчально-методичний посібник підготовлений для для студентів біологічного факультету спеціальності «хімія» з урахуванням їх хімічної та фізико-математичної підготовки.

## Тема 1. Теплоти хімічних реакцій. Закон Гесса

Всі хімічні процеси супроводжуються виділенням або поглинанням енергії у формі теплоти, а це спричиняє зміну внутрішньої енергії системи. Вивчення питання про зміни внутрішньої енергії при хімічних перетвореннях є визначальним для розвитку як теоретичних основ хімії, так і для термодинамічних розрахунків хімічних реакцій (визначення констант рівноваги, виходу продуктів реакції). Останні мають важливе значення для хімічних досліджень і в хіміко-технологічній практиці.

Розділ хімічної термодинаміки, завдання якого полягає у визначенні теплових ефектів хімічних процесів і встановленні закономірностей в їх величинах, називається **термохімією**.

Якщо процес протікає термодинамічно необоротно і при сталому об'ємі або тиску, а продукти, що отримуються, мають ту ж температуру, що і вихідні речовини, то теплоту, що виділяється чи поглинається при цьому процесі, називають **тепловим ефектом**.

Теплота реакції в загальному не є функцією стану і залежить від шляху, по якому протікає процес. Проте, щонайменше у двох найпростіших випадках незалежність від шляху розповсюджується і на теплоти процесу (в тому числі і хімічного процесу).

Якщо при хімічній взаємодії речовин не відбувається зміни об'єму і не виконується електрична чи іншого виду робота, то теплота реакції буде рівна різниці між внутрішньою енергією  $U_2$  продуктів реакції і внутрішньою енергією  $U_1$ , вихідних речовин:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (1)$$

Коли ж при хімічній взаємодії незмінним залишається тиск, то відповідний тепловий ефект буде рівний різниці ентальпій  $H_2$  продуктів реакції і  $H_1$  вихідних речовин:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2)$$

Таким чином, для цих двох випадків теплота процесу також є функцією стану, і тому вона не залежить від шляху процесу, а лише від початкового і кінцевого станів.

Тепловий ефект  $Q_p$  пов'язаний із тепловим ефектом  $Q_v$ :

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = Q_v + p(V_2 - V_1) \quad (2)$$
$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (3)$$

де  $\Delta n$  — приріст числа молів газоподібних речовин, розрахований на підставі стехіометричного рівняння. Це співвідношення встановлює зв'язок між теплотою реакції при сталому тиску ( $Q_p$  або  $\Delta H$ ) і теплотою реакції при сталому об'ємі ( $Q_v$  або  $\Delta U$ ).

Для реакцій, що протікають без зміни числа молів ( $n = 0$ ), буде справедливою рівність

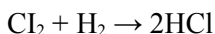
$$Q_p = Q_v$$

або

$$\Delta H = \Delta U \quad (5)$$

До таких реакцій, наприклад,

відноситься реакція синтезу газоподібного гідроген хлориду

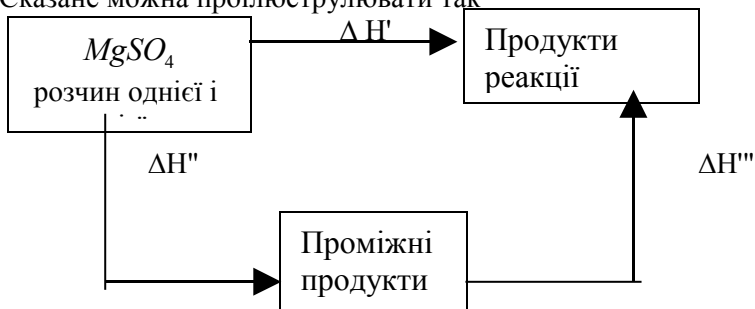


Щоб порівняти між собою теплоти різних реакцій, необхідно точно вказати при яких умовах вони протікають. Перш за все передбачають, що реагенти і продукти реакції взяті в стехіометричних кількостях. Фізичний стан кожного компонента реакції повинен бути точно заданий. Для цього вводять поняття так званого стандартного стану, який служить своєрідною точкою відліку. Для кожної чистої речовини це фізичний стан, в якому речовина найбільш стійка при тиску 101,3 кПа і певній температурі (частіше всього 298 К). Так, наприклад, для карбон диоксиду стандартна теплота утворення  $\Delta H(\text{CO}_2)$  при 298 К рівна -394,50 кДж/моль. Стандартні ентальпії утворення простих речовин прийнято рівними нулю, тобто  $\Delta H_{298}(\text{O}_2) = 0$ ,  $\Delta H_{298}(\text{C, графіт}) = 0$ .

Процеси, що протікають при сталих тиску і об'єму строго підкоряються закону Гесса.

**Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху переходу (проміжних реакцій), а залежить лише від виду і стану вихідних речовин і кінечних продуктів.**

Сказане можна проілюструвати так



Згідно з законом Гесса

$$\Delta H' = \Delta H'' + \Delta H''' \quad (6)$$

або в загальному випадку

$$\Delta H' = \sum \Delta H \quad (7)$$

Теплові ефекти  $\Delta H'$  і  $\Delta H''$  можна визначити експериментально. А знаючи їх, за рівнянням (6) можна розрахувати  $\Delta H''$ . Закон Гесса широко використовується для різних термохімічних розрахунків. Він дає можливість обчислювати теплові ефекти процесів, для яких експериментальні дані відсутні. А в багатьох випадках — і для таких, для яких вони не можуть бути виміряні в необхідних умовах, або коли процеси ще не здійснювались. Це відноситься як до хімічних реакцій, так і до процесів розчинення, випаровування, кристалізації, адсорбції та ін.

**Теплотою утворення речовини, або стандартною ентальпією утворення  $H_{298}$ , називається тепловий ефект реакції утворення хімічної сполуки із простих речовин, що стійкі при даних умовах.**

Ентальпії утворення прийнято відносити до 1 моль речовини. Наприклад,



Значення ентальпії утворення не завжди можна визначити безпосередньо. Однак, закон Гесса дає можливість обчислити  $\Delta H_{298}$  даної речовини із ентальпії інших процесів.

Із закону Гесса витікає також, що тепловий ефект реакції рівний різниці між сумою ентальпій утворення продуктів реакції і сумою ентальпій утворення вихідних речовин, з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.

$$\Delta H^\circ_x = \sum (v' \Delta H^\circ_{\text{утв}})_{\text{прод}} - \sum (v \Delta H^\circ_{\text{утв}})_{\text{вих}}, \quad (8)$$

$v'$  і  $v$  — стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Виходячи з рівняння (8), можна розрахувати не лише тепловий ефект реакції, але й теплоту утворення будь-якої сполуки, яка бере участь у даному процесі, якщо відомі ентальпії утворення інших речовин і тепловий ефект реакції.

**Теплотою згорання називають теплоту, що виділяється при згоранні 1 моль простої речовини або сполуки до відповідних окисних форм елементів.** Останнє визначається умовами згорання речовин. Гідроген і Карбон окислюються до  $H_2O$  і  $CO_2$ , галогеновмісні речовини до вільного галогену або відповідної кислоти, Сульфур до  $SO_2$ , Нітроген до  $N_2$  або  $HNO_3$  тощо.

Теплоти згорання визначають за допомогою особливого приладу калориметричної бомби. Ці теплоти широко використовуються при розрахунках ентальпій органічних речовин.



За законом Гесса слідує, що тепловий ефект реакції рівний різниці між теплотами згорання речовин, що вказані в лівій частині хімічного рівняння, і теплотами згорання речовин, що вказані в правій частині його

$$\Delta H^{\circ}_x = \sum (v \Delta H^{\circ}_{\text{згор}})_{\text{вихід}} - \sum (v' \Delta H^{\circ}_{\text{згор}})_{\text{прод.}} \quad (9)$$

Знаючи теплоту згорання, легко розрахувати теплоти утворення і навпаки.

При змішуванні рідин і при розчиненні в рідинах твердих речовин і газів відбувається поглинання або виділення енергії у вигляді теплоти, яка нерідко досягає значних величин. Зміна ентальпії при переході твердої, рідкої або газоподібної речовин у розчин називають **теплотою або ентальпією розчинення**. Ця теплота визначається експериментально шляхом безпосереднього змішування компонентів у калориметрі, а також може бути обчислена з інших термодинамічних величин.

Теплота розчинення залежить від відносних кількостей змішуваних компонентів і від того, чи були вони на початку взяті в чистому вигляді, чи один з них вводився в розчин з деякою початковою концентрацією. Ця теплота буде більшою для розчинів меншої концентрації. При значних кількостях розчинника теплота розчинення для даної речовини буде сталою і певною. Ця сталість теплоти розчинення спостерігається тоді, коли на один моль розчиненої речовини припадає 300 і більше моль розчинника.

Тверда речовина, розчиняючись, переходить у рідкий стан, на що витрачається енергія (теплота плавлення ( $Q_1$ )). Поряд з цим протікає процес сольватації іонів цієї ж речовини, при якому тепло виділяється (теплота сольватації ( $Q_2$ )). Тож теплота розчинення буде визначатись рівнянням

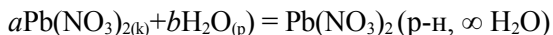
$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (10)$$

Знак величини теплового ефекту розчинення залежить від значень складових правої частини цього рівняння.

Визначають інтегральну і диференціальну теплоти розчинення.

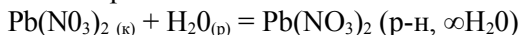
**Інтегральною теплотою або ентальпією розчинення** називають зміну ентальпії при розчиненні 1 моль речовини в деякій кількості чистого розчинника. Концентрацію розчинника в термохімії зазвичай виражають величиною розведення, тобто числом молей розчинника, що припадає на один моль розчиненої речовини, а процес розчинення подають термохімічним рівнянням. Наприклад, процес розчинення а

моль  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в  $b$  моль води можна подати рівнянням



Інтегральні теплоти розчинення залежать від концентрації одержаного розчину і від температури. Оскільки можна одержати розчини різної концентрації, то число інтегральних теплот розчинення може бути будь-яким великим. Особливий інтерес мають **перша і повна інтегральні теплоти розчинення**.

**Першою інтегральною теплою** розчинення називають зміну ентальпії при розчиненні 1 моль речовини в безкінечно великій кількості чистого розчинника. В результаті цього утворюється безкінечно розбавлений розчин



**Повною інтегральною теплою** розчинення називається зміна ентальпії при розчиненні 1 моль речовини в такій кількості чистого розчинника, яка необхідна для утворення насиченого розчину.

**Диференціальною або парціальною теплою** розчинення називається  $\Delta H_{\text{диф}}$  при розчиненні 1 моль речовини в безкінечно великій кількості розчину даної концентрації. В цьому процесі концентрація розчину залишається незмінною або, точніше, зростає на безкінечно малу величину, якою можна знехтувати. Диференціальна теплота розчинення 1 моль речовини в безкінечно великій кількості безкінечно розбавленого розчину співпадає з першою інтегральною теплою розчинення. Диференціальна теплота розчинення 1 моль речовини в безкінечно великій кількості насиченого розчину називається **останньою теплою розчинення**.

Розчини різної концентрації можна одержати, розчиняючи тверді, рідкі або газоподібні речовини в розчиннику або розбавляючи концентрований розчин. Тепловий ефект взаємодії розчину даної концентрації з чистим розчинником називається **ентальпією розведення або розбавлення**. Якщо розчин, що містить 1 моль розчиненої речовини, розводиться від даної вихідної концентрації до певної кінечної (але не безкінечно малої) концентрації, тепловий ефект називається **проміжною ентальпією або просто ентальпією розбавлення**. Якщо кінечним станом при розбавленні є безкінечно розбавлений розчин, **ентальпія розбавлення називається інтегральною**. Якщо до безкінечно великої кількості розчину добавляється 1 моль чистого розчинника, то тепловий ефект називається **диференціальною теплою розведення**.

За експериментальними даними ентальпій розчинення і розбавлення можна розрахувати ентальпії утворення розчинів.

## Приклади розв'язання задач

### Термодинамічні процеси

1. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії гелію (одноатомний ідеальний газ) при ізобарному розширенні від 5 К 10 л під тиском 196 кПа.

*Рішення.*  $p_1 = p_2 = 196$  кПа,  $V_1 = 5$  л,  $V_2 = 10$  л. Початкова й кінцева температури:  $T_1 = p_1 V_1 / n$ ,  $T_2 = p_2 V_2 / n$ . Зміна внутрішньої енергії ідеального газу визначається тільки початковою й кінцевою температурами ( $C_V = 3/2 \cdot n$  - ідеальний одноатомний газ):

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_V (T_2 - T_1) = 3/2 n (T_2 - T_1) = \\ &= 3/2 (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 3/2 \cdot (19610^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^3 = 1470 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

*Відповідь.* 1470 Дж.

2. Один моль ксенону, що перебуває при 25 °С и 2 атм, розширюється адіабатично:

а) оборотне К 1 атм,

б) проти тиску 1 атм.

Якою буде кінцева температура в кожному випадку?

*Рішення.* а) Вихідний об'єм ксенону ( $n = 1$ ):

$$V_1 = nRT_1 / p_1 = 0,082 \cdot 298 / 2 = 12,2 \text{ л.}$$

Кінцевий об'єм можна знайти з рівняння адіабати (для одноатомного ідеального газу  $\gamma = C_p / C_V = 5/3$ ):

$$\begin{aligned} p_1 V_1^{5/3} &= p_2 V_2^{5/3} \\ V_2 &= V_1 \cdot (p_1 / p_2)^{3/5} = 12,2 \cdot 2^{3/5} = 18,5 \text{ л.} \end{aligned}$$

Кінцеву температуру знаходимо по рівнянню стану ідеального газу ( $p_2 = 1$  атм):

$$T_2 = p_2 V_2 / n = 18,5 / 0,082 = 225 \text{ К.}$$

б) При необоротному розширенні проти постійного зовнішнього тиску рівняння адіабати не застосовно, тому треба скористатися першим законом термодинаміки. Робота відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії:

$$-W = -\Delta U = nC_V (T_1 - T_2),$$

де  $n = 1$ ,  $C_V = 3/2 R$  (одноатомний ідеальний газ).

Робота розширення проти постійного зовнішнього тиску  $p_2$

Кривнює:

$$-W = p_2 (V_2 - V_1) = nRT_2 - p_2V_1.$$

Крівнюючи останні два вираження, знаходимо температуру  $T_2$ :

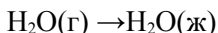
$$T_2 = (nC_V T_1 + p_2 V_1) / (nC_V + n) = 238 \text{ K}.$$

Температура вище, ніж при оборотному розширенні, тому що в оборотному випадку відбувається більша робота, витрачається більше внутрішньої енергії й температура знижується на більшу величину.

*Відповідь.* а) 225 К; б) 238 К.

**3.** Один моль водяної пари зворотно й ізотермічно сконденсували в рідину при 100 °С. Розрахуйте роботу, теплоту, зміну внутрішньої енергії й ентальпії в цьому процесі. Питома теплота випару води при 100 °С дорівнює 2260 Дж·г<sup>-1</sup>.

*Рішення.* У процесі



відбувся оборотний стиск газу при постійному тиску  $p = 1 \text{ атм}$  від об'єму

$$V_1 = nRT/p = 0,082 \cdot 373 = 30,6 \text{ л}$$

К об'єму одного моля рідкої води  $V_2 \approx 0.018 \text{ л}$ . Робота стиску при постійному тиску Крівнює:

$$W = -p (V_2 - V_1) - p_1 = 101,3 \text{ кПа} \cdot 30,6 \text{ л} = 3100 \text{ Дж}.$$

При випарі одного моля води затрачається теплота

$$2260 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 18 \text{ г} = 40700 \text{ Дж},$$

тому при конденсації одного моля води ця теплота, навпроти, виділяється в навколишнє середовище:

$$Q = -40700 \text{ Дж}.$$

Зміна внутрішньої енергії можна розрахувати по першому законі:

$$\Delta U = Q + W = -40700 + 3100 = -37600 \text{ Дж},$$

а зміна ентальпії - через зміну внутрішньої енергії:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U - W = Q = -40700 \text{ Дж}.$$

Зміна ентальпії Крівнює теплоті, тому що процес відбувається при постійному тиску.

*Відповідь.*  $W = 3100 \text{ Дж}$ ,  $Q = \Delta H = -40700 \text{ Дж}$ ,  $\Delta U = -37600 \text{ Дж}$ .

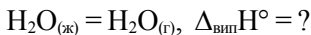
## **I Початок термодинаміки. Термохімія.**

**1.** Стандартні ентальпії утворення рідкої й газоподібної води при 298 К рівні -285,8 й -241,8 кдж·моль<sup>-1</sup> відповідно. Розрахуйте ентальпію випару води при цій температурі.

*Рішення.* Ентальпії утворення відповідають наступним реакціям:



Другу реакцію можна провести у дві стадії: спочатку спалити водень із утворенням рідкої води по першій реакції, а потім випарувати воду:



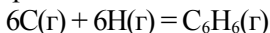
Тоді, відповідно К закону Гесса,

$$\Delta\text{H}_1^\circ + \Delta_{\text{вип}}\text{H}^\circ = \Delta\text{H}_2^\circ, \text{ звідки}$$

$$\Delta_{\text{вип}}\text{H}^\circ = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

*Відповідь* . 44,0 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**2. Розрахуйте ентальпію реакції**



а) по ентальпіям утворення;

б) по енергіях зв'язку, у припущенні, що подвійні зв'язки в молекулі  $\text{C}_6\text{H}_6$  фіксовані.

*Рішення.* а) Ентальпії утворення (у кДж·моль<sup>-1</sup>) знаходимо в Кдатку:

$$\Delta_f\text{H}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{r})) = 82,93, \quad \Delta_f\text{H}^\circ(\text{C}(\text{r})) = 716,68, \quad \Delta_f\text{H}^\circ(\text{H}(\text{r})) = 217,97.$$

Ентальпія реакції Крівнює:

$$\Delta_r\text{H}^\circ = 82,93 - 6 \cdot 716,68 - 6 \cdot 217,97 = -5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

б) У даній реакції хімічні зв'язки не розриваються, а тільки утворюються. У наближенні фіксованих подвійних зв'язків молекула  $\text{C}_6\text{H}_6$  містить 6 зв'язків С-Н, 3 зв'язку С-С й 3 зв'язку С=C. Енергії зв'язків (у кДж·моль<sup>-1</sup>) (додаток):

$$E(\text{C}-\text{H}) = 412, \quad E(\text{C}-\text{C}) = 348, \quad E(\text{C}=\text{C}) = 612.$$

Ентальпія реакції Крівнює:

$$\Delta_r\text{H}^\circ = -(6 \cdot 412 + 3 \cdot 348 + 3 \cdot 612) = -5352 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Різниця з точним результатом  $-5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  обумовлен тим, що в молекулі бензолу немає одинарних зв'язків С-С і подвійних зв'язків С=C, а є 6 ароматичних зв'язків С÷С.

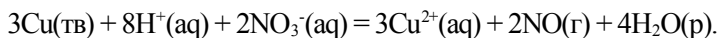
*Відповідь* . а)  $-5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; б)  $-5352 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**3. Користуючись Квідковими даними, розрахуйте ентальпію реакції**



при 298 К.

*Рішення.* Скорочене іонне рівняння реакції має вигляд:



За законом Гесса, Ентальпія реакції Крівнюєс:

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{р})) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{NO}(\text{г})) + 3 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{Cu}^{2+}(\text{aq})) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{NO}_3^-(\text{aq}))$$

(ентальпії утворення міді й іона  $\text{H}^+$  рівні, по визначенню, 0).

Підставляючи значення ентальпій утворення (Кдаток), знаходимо:

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot (-285,8) + 2 \cdot 90,25 + 3 \cdot 64,77 - 2 \cdot (-205,0) = -358,4 \text{ кДж}$$

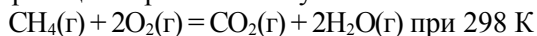
(розраховуючи на три молі міді). *Відповідь.* -358,4 кДж.

**4.** Розрахуйте ентальпію згоряння метану при 1000 К, якщо дані ентальпії утворення при 298 К:  $\Delta_f H^\circ (\text{CH}_4) = -17,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) = -94,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -57,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Теплоємності газів (у кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) в інтервалі від 298 К 1000 К рівні:

$$C_p(\text{CH}_4) = 3,422 + 0,0178 \cdot T, \quad C_p(\text{O}_2) = 6,095 + 0,0033 \cdot T, \quad C_p(\text{CO}_2) = 6,396 + 0,0102 \cdot T, \quad C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = 7,188 + 0,0024 \cdot T.$$

*Рішення.* Ентальпія реакції згоряння метану



Крівнюєс:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -94,1 + 2 \cdot (-57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Знайдемо різницю теплоємностей як функцію температури:

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{O}_2) = 5,16 - 0,0094T$$

(кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).

Ентальпію реакції при 1000 К розрахуємо по рівнянню Кирхгофа:

$$\Delta_r H^\circ_{1000} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} (5,16 - 0,0094 \cdot T) dT =$$

$$= -191800 + 5,16 \cdot (1000 - 298) - 0,0094 \cdot (1000^2 - 298^2)/2 = -192500$$

кал·моль<sup>-1</sup>. *Відповідь.* -192,5 ккал·моль<sup>-1</sup>.

**5.** Використовуючи інкрементну схему, розрахуйте значення ізобарної теплоємності ізобутилацетату при 293 К.

*Рішення.* Виходячи зі структурних даних і величин атомно-групових внесків, наведених у табл. 3.2:

$$\text{Порівн} = 3C_p(-\text{CH}_3) + C_p(-\text{COO}^-) + C_p(-\text{CH}_2-) + C_p(-\text{CH}=\text{CH}_2) = 3 \cdot 41,32 + 60,75 + 26,45 + 22,69 = 233,85 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Досвідчене значення 222,88 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, тобто помилка не

перевищує 5%.

Відповідь. 233,85 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

**Задача 1** Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 20 г спирту при температурі його кипіння, якщо питома теплота пароутворення спирту  $858,95 \text{ Дж/г}$ , питомий об'єм пару  $607 \text{ см}^3/\text{г}$  (об'ємом рідини знехтувати).

**Розв'язок:** використовуємо рівняння першого закону термодинаміки:

$$Q = \Delta U + A$$

Теплота, що підводиться до системи, дорівнює теплоті пароутворення  $Q_{\text{Дж/г}} = 858 \text{ Дж/г}$ . Спирт кипить, отже, пружність його пару дорівнює атмосферному тиску  $P = 101325 \text{ Н/м}^2$ . Тут необхідно врахувати кількість спирту в грамах, роботу розширення виразити в джоулях, а об'єм в  $\text{м}^3/\text{г}$ . Процес протікає ізобарично ( $P = \text{const}$ ).

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

$$A = 101325 \cdot 0,607 \cdot 10^{-3} = 61,48 \text{ Дж} = 20 \cdot (858,95 - 61,48) = 15949 \text{ Дж} = 15,95 \text{ кДж}$$

У цьому випадку  $\Delta U$  позитивно. Отже, при випаровуванні теплота, яка поглинає, збільшує внутрішню енергію системи.

$$\Delta U = U_1 - U_2 \quad U_2 > U_1$$

Відповідь: 15,95 кДж.

**Задача 2** Яка кількість виділиться теплоти при ізотермічному стиску 10 л ідеального газу, узятото при 27°C і нормальному атмосферному тиску, якщо його об'єм зменшити в 10 разів?

**Розв'язок:** виділена кількість теплоти розраховуємо по формулі першого початку термодинаміки в додатку до ізотермічного процесу:

$$\Delta U = 0, Q = A = 2,303RT \lg \frac{V_2}{V_1} \quad \text{або} \quad A = 2,303RT \lg \frac{P_1}{P_2}$$

$$A = 2,303n \lg \frac{V_2}{V_1}$$

з урахуванням числа молей газу:

Число молей визначаємо з рівняння стану ідеального газу;

$$PV = nRT; \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{101,325 \cdot 10 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 300} = 0,4061$$

$$Q = 2,303 \cdot 0,4061 \cdot 8,314 \cdot 300 \lg \frac{1}{10} = -2332 \text{ Дж}$$

Відповідь : -2332 Дж.

**Задача 3** Підрахувати ентальпію  $100 \text{ кг}$  рідкого алюмінію при  $800^\circ \text{C}$  якщо:

схована теплота плавлення алюмінію  $l_{\text{пл.}} = 361 \text{ Дж/кг}$  ;

питома теплоємність рідкого алюмінію дорівнює  $C_{\text{жид.}} = 1,19 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$  ;

температура плавлення алюмінію  $659^\circ \text{C}$  ;

істинна теплоємність твердого алюмінію в інтервалі від  $0$  до  $659^\circ \text{C}$  ;

$$C_{\text{тв.}} = 0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4} t$$

**Розв'язок:** Ентальпію рідкого алюмінію при  $800^\circ \text{C}$  знаходимо підсумовуванням.

ентальпії  $H_1$  при нагріванні твердого алюмінію від  $0^\circ$  до

температури плавлення  $659^\circ \text{C}$  ;

схованої теплоти плавлення ( $W$ ) ;

ентальпії  $H_2$  при нагріванні алюмінію від температури плавлення до  $800^\circ \text{C}$  (з урахуванням кілограмів алюмінію)

$$H_{\text{Al}} = H_1 + l_{\text{пл.}} = H_2$$

$$H_1 = 100 \int_0^{659} (0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4} t) dt = 100 \left[ 0,887 \cdot 659 + \frac{5,18 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 659^2 \right] = 69700 \text{ кДж}$$

$$l_{\text{пл.}} = 100 \cdot 361 = 36100 \text{ кДж}$$

$$H_2 = 100 \cdot 1,19 \cdot (800 - 659) = 16779 \text{ кДж}$$

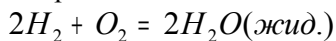
$$H_{\text{Al}} = 69700 + 36100 + 16779 = 122579 \text{ кДж}$$

Відповідь : 122579 кДж.



**Задача 4** Визначити різницю між  $Q_p$  і  $Q_v$  при  $25^\circ C$  для реакції горіння водню з утворенням води в рідкому стані.

**Розв'язок:** визначаємо зміну числа молей у газоподібних речовинах для реакції



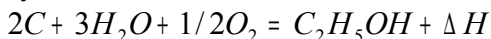
$$\Delta n = 0 - 3 = -3$$

Співвідношення між  $Q_p$  і  $Q_v$  визначаємо по рівнянню:

$$Q_p = Q_v - \Delta nRT = 3 \cdot 8.314 \cdot 298 = 7432 \text{ Дж}$$

Відповідь : 7432 Дж.

**Задача 5** Обчислити теплоту утворення етилового спирту при  $18^\circ C$  і нормальному тиску



Теплота згорання вуглецю дорівнює:  $395.23 \text{ кДж/моль}$

Теплота згорання водню до води:  $285.95 \text{ кДж/моль}$

Теплота згорання етилового спирту з утворенням двоокису вуглецю і води  $1368 \text{ кДж/моль}$  (вода утвориться в рідкому стані).

**Розв'язок:** використовуючи наслідок закону Гесса, враховуючи стехіо-метричні коефіцієнти:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{згор.вих.реч.}} - \sum \Delta H_{\text{згор.прод.}}$$

$$\Delta H = 2 \cdot 395.25 + 3 \cdot 285.95 - 1368.0 = 280.31 \text{ кДж/моль}$$

Відповідь : 280,31 кДж/моль.

**Задача 6** Обчислити інтегральну теплоту розчинення  $NH_4Cl$ , якщо при розчиненні  $1.473 \text{ г}$  цієї солі у  $528.5 \text{ г}$  води температура знизилася на  $0.174^\circ C$ . Питома теплоємність отриманого розчину  $4,109 \text{ Дж/г град}$ . Теплоємність калориметра  $181.4 \text{ Дж/град}$ .

**Розв'язок:**  $\Delta H_{\text{роз.}}$  розраховуємо по формулі:

$$\Delta H_{\text{роз.}} = \frac{(C_p \cdot m + C_{\text{калор.}}) \Delta t \cdot M}{g}$$

$m$  – маса розчину,  $m = G + g$ ,

$M$  – молекулярна маса речовини, що розчиняє,  
 $C_p$  і  $C_{\text{калор.}}$  – теплоємності розчину і калориметру.

$$m = 528.5 + 1.473 = 530\text{г} \quad \Delta t = 0,174$$

$$\Delta H_{\text{роз.}} NH_4Cl = \frac{(4.109 \cdot 530 + 181.4) \cdot (-1.174) \cdot 53.5}{1.473} = -15110 \text{ Дж/моль}$$

Відповідь : -15110 Дж/моль.

**Задача 7** Обчислити тепловий ефект гідратації солі по рівнянню

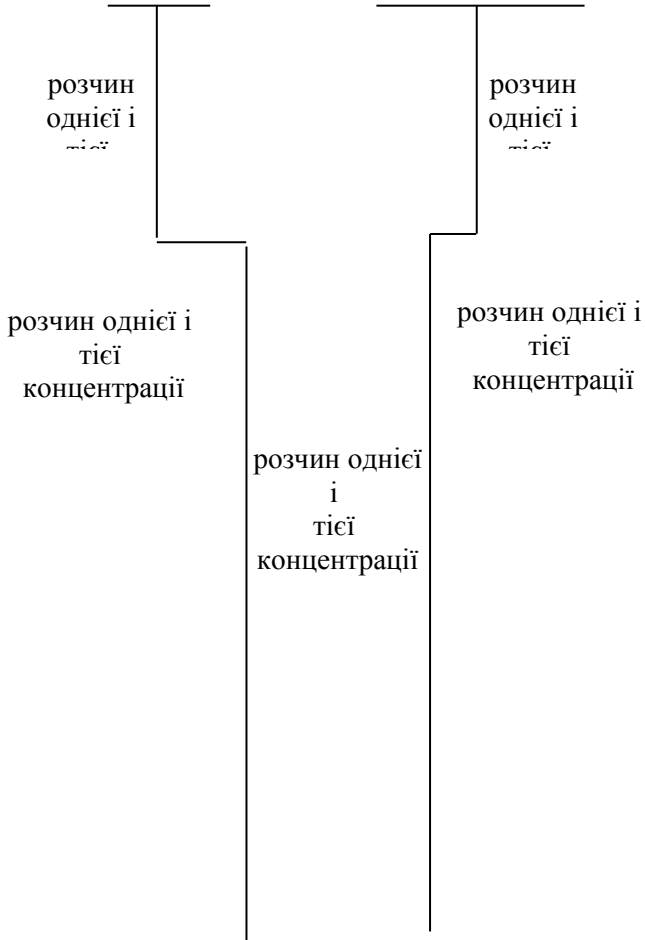


Інтегральна теплота розчинення при концентрації солі

$$0,14 \text{ моль/1000г } H_2O \text{ для } MgSO_4 \text{ становить } 85.06 \text{ кДж/моль,}$$

$$\text{а для } MgSO_4 \cdot 7H_2O \quad \Delta H_{\text{раств.}} = -16.14 \text{ кДж/моль}$$

**Розв'язок:** теплоту гідратації визначають із інтегральних теплот розчинення безводної солі і кристалогідрату в таких кількостях води, щоб отриманий розчин в обох випадках мав однакову концентрацію. Всі процеси представлені на схемі:



Відповідно до закону Гесса запишемо:

$$\Delta H_{\text{рзр. безводн. солі}} = \Delta H_{\text{гидр.}} + \Delta H_{\text{роз. кристалогидр.}}$$

$$H_{\text{гидр.}} = \Delta H_{\text{роз. безводн. солі}} - \Delta H_{\text{роз. кристалогидр.}}$$

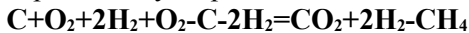
$$H_{\text{зідр.}} \text{MgSO}_4 = 85.06 - (-16.14) = 101.2 \text{ кДж / моль}$$

Відповідь : 101,2 кДж/моль.

**Задача 8** Виходячи з наступних термохімічних рівнянь розрахувати стандартну зміну ентальпії реакції горіння метану.

1.  $\text{C}_{(\text{граф})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -393,5 \text{ кДж}$
2.  $\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -241,8 \text{ кДж}$
3.  $\text{C}_{(\text{граф})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -74,9 \text{ кДж}$

**Розв'язок:** Додати рівняння 1 до подвоєного рівняння 2 і відняти від отриманої суми рівняння 3.



З цього рівняння отримуємо:  $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$

Такі ж самі дії проводимо і з тепловими ефектами термохімічних рівнянь:

$$\Delta H \text{ х.р.} = [-393,5 + 2(-241,8)] - (-74,9) = -802,2 \text{ кДж}$$

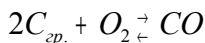
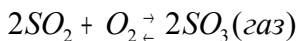
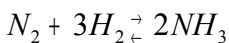
Відповідь : -802,2 кДж.

### Задачі для самостійного рішення.

1. Знайти зміни внутрішньої енергії при випаровування  $90 \text{ г}$  води при температурі її кипіння. Схована теплота пароутворення води  $40714,2 \text{ Дж / моль}$ , питомий об'єм водяної пари  $1,699 \text{ л / г}$ . Тиск нормальний, об'ємом рідини знехтувати.
2. Яка робота (Дж) буде зроблена, якщо  $50 \text{ г}$  аміаку, що займав при  $27^\circ \text{C}$  об'єм  $25 \text{ л}$ , розширюється при постійній температурі до  $75 \text{ л}$ ?
3. Підрахувати ентальпію  $1 \text{ т}$  металургійних шлаків при  $1500^\circ \text{C}$ , якщо схована теплота плавлення шлаків  $I_{\text{пл.}} = 190 \text{ кДж / кг}$ , питома теплоємність рідких шлаків  $1,2 \text{ кДж / кг град}$ , температура плавлення металургійних шлаків  $1400^\circ \text{C}$ , істина питома теплоємність твердих металургійних шлаків в інтервалі від  $0^\circ \text{C}$  до температури плавлення

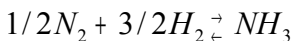
$$C_{\text{тв.}} = 0,777 + 2,62 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

4. Визначити різниця між  $Q_p$  і  $Q_v$  при  $25^\circ C$  для реакцій:



5. Визначити різницю між  $Q_p$  і  $Q_v$  при  $25^\circ C$  в реакціях повного згорання з утворенням двоокису вуглецю й води (у рідкому стані) бензолу  $C_6H_6$ , нафталіну  $C_{10}H_8$  і етилену  $C_2H_4$ .

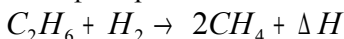
6. Тепловий ефект реакції:



при постійному тиску  $Q_p = 46.26 \text{ кДж / моль}$  при  $25^\circ C$ .

Визначити  $Q_v$  для тієї ж реакції в зазначених умовах.

7. Обчислити тепловий ефект реакції:

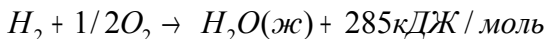
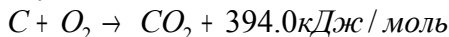


якщо теплота згорання етану, метану і водню відповідно рівні (кДж / моль) 1562; 891.2; 268.3.

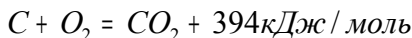
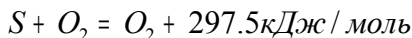
8. Визначити теплоту згорання спирту



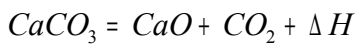
виходячи з наступних даних:



9. Визначити теплоту утворення сірковуглецю, використовуючи наступні дані

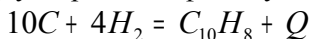


10. Визначити тепловий ефект реакції розкладання карбонату кальцію

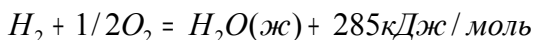
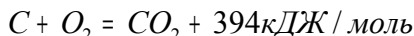
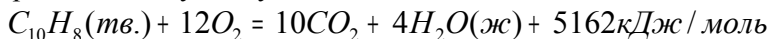


якщо теплоти утворення оксиду кальцію, диоксиду вуглецю і вуглекислого кальцію із простих речовин відповідно рівні (кДж/моль) 636.7; 394; 1208.6

11. Визначити теплоту утворення нафталіну:

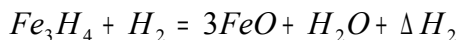
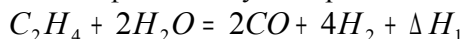


при постійному тиску й  $18^\circ\text{C}$ , якщо



Теплота згорання нафталіну дана при постійному об'ємі і  $18^\circ\text{C}$ , теплоти утворення  $\text{CO}_2$  й  $\text{H}_2\text{O}$  при постійному тиску і тій же температурі.

12. Обчислити теплові ефекти наступних реакцій:



використовуючи величини  $\Delta H^\circ$  речовин при стандартних умовах

$$\Delta H_{\text{H}_2}^0(\text{г}) = 0$$

$$\Delta H_{\text{CO}}^0(\text{г}) = -26.416\text{ккал/моль}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0(\text{г}) = 57.798\text{ккал/моль}$$

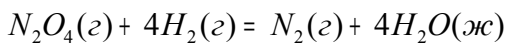
перерахування: 1 кал = 4,19 Дж

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4}^0(\text{г}) = -60.977\text{кДж/моль}$$

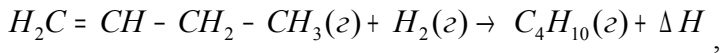
$$\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0(\text{тв}) = 819.8\text{кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{FeO}}^0(\text{тв}) = 265,912\text{кДж/моль}$$

13. Стандартні теплоти утворення оксиду азоту (II)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$  і води рівні  $9,667\text{кДж/моль}$  й  $-286,04\text{кДж/моль}$ . Чому дорівнює тепловий ефект реакції в стандартних умовах, рівняння якої:



14. Стандартні теплоти згорання бутену-1 і бутану рівні відповідно  $(-2719,0) \text{ кДж/моль}$  й  $(-2879,2) \text{ кДж/моль}$ . Обчисліть тепловий ефект реакції гідратування бутену



якщо стандартна теплота утворення води дорівнює  $-286,04 \text{ кДж/моль}$ .

15. Обчисліть інтегральну теплоту розчинення хлориду калію у воді, якщо в результаті розчинення навіски  $9,3411 \text{ г}$  у  $445,35 \text{ г}$  води температура понизилася на  $1,115^\circ \text{C}$ . Питома теплоємність отриманого розчину  $4,068 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$ , а теплоємність калориметра  $122,7 \text{ Дж/град}$ .

## II Початок термодинаміки. Ентропія. Енергії Гіббса, Гельмгольца.

### Приклади розв'язку задач.

1. Визначите залежність ентропії від об'єму для термодинамічної системи, що описується рівнянням стану (для одного моля):

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

*Рішення.*

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b}$$

Інтегруючи цю рівність, знаходимо залежність ентропії від об'єму:

$$S(V) = \int \frac{R}{V - b} dV = R \ln(V - b) + \text{const},$$

де const залежить від температури.

2. Розрахуйте зміну ентропії при нагріванні  $0,7$  моль моноклінної сірки від  $25$  до  $200^\circ \text{C}$  при тиску  $1$  атм. Мольна теплоємність сірки дорівнює:

$$C_p(S_{(тв)}) = 23,64 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$C_p(S_{(ж)}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Температура плавлення моноклінної сірки  $119 \text{ }^\circ\text{C}$ , питома теплота плавлення  $45,2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ .

*Рішення.* Загальна зміна ентропії складається із трьох складових:

- 1) нагрівання твердої сірки від  $25$  до  $119 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- 2) плавлення,
- 3) нагрівання рідкої сірки від  $119$  до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(S_{(тв)})}{T} dT = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{пл} H}{T_{пл}} = \frac{117,452 \cdot 32}{392} = 9,58 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_m}^{T_n} \frac{C_p(S_{(ж)})}{T} dT = 0,7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot (473 - 392) + 0,7 \cdot 35,73 \cdot \ln \frac{473}{392} = 4,76 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11,88 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

*Відповідь.*  $11,88 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ .

**3.** Знайдіть зміну ентропії газу й навколишнього середовища, якщо  $n$  молей ідеального газу розширюються ізотермічно від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ :

- а) зворотньо;
- б) проти зовнішнього тиску  $p$ .

*Рішення.* а) Зміна ентропії газу при оборотному ізотермічному розширенні можна знайти за допомогою термодинамічного визначення ентропії з розрахунком теплоти розширення по першому законі:

$$\Delta S_{г} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{г}}{T} = \frac{Q_{г}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Тому що розширення оборотне, та загальна зміна ентропії Всесені дорівнює  $0$ , тому зміна ентропії навколишнього середовища дорівнює зміні ентропії газу зі зворотним знаком:

$$\Delta S_{нп} = -\Delta S_{г} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$



б) Ентропія - функція стану, тому зміна ентропії системи не залежить від того, як відбувався процес - оборотне або не оборотне. Зміна ентропії газу при необоротному розширенні проти зовнішнього тиску буде таким же, як і при оборотному розширенні. Інша справа - ентропія навколишнього середовища, яку можна знайти, розрахувавши за допомогою першого закону теплоту, передану системі:

$$\Delta S_{\text{нав}} = \frac{Q_{\text{вп}}}{T} = -\frac{W}{T} = \frac{p(V_2 - V_1)}{T}.$$

У цьому висновку ми використали той факт, що  $\Delta U = 0$  (температура постійна). Робота, чинена системою проти постійного зовнішнього тиску, дорівнює:

$$-W = p(V_2 - V_1),$$

а теплота, прийнята навколишнім середовищем, дорівнює роботі, зробленою системою, зі зворотним знаком.

Загальна зміна ентропії газу й навколишнього середовища більше 0:

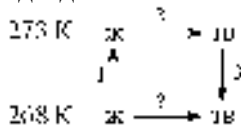
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_2 - V_1)}{T} > 0,$$

як і годиться для необоротного процесу.

4. Розрахуйте зміну ентропії 1000 м води в результаті її замерзання при  $-5^\circ\text{C}$ . Теплота плавлення льоду при  $0^\circ\text{C}$  дорівнює  $6008 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Теплоємності льоду й води рівні  $34,7$  й  $75,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ , відповідно. Поясніть, чому ентропія при замерзанні зменшується, хоча процес - мимовільний.

*Рішення.* Необоротний процес кристалізації води при температурі  $-5^\circ\text{C}$  можна представити у вигляді послідовності оборотних процесів:

- 1) нагрівання води від  $-5^\circ\text{C}$  до температури кристалізації ( $0^\circ\text{C}$ );
- 2) кристалізація води при  $0^\circ\text{C}$ ;
- 3) охолодження льоду від  $0$  до  $-5^\circ\text{C}$ :



Зміна ентропії в першому й третьому процесах (при зміні температури) розраховується по формулі:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{ж(л)}}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_{\text{л(т)}}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 34,7 \cdot \ln \frac{268}{273} = -35,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Зміна ентропії в другому процесі розраховується як для звичайного фазового переходу. Необхідно тільки мати у виді, що теплота при кристалізації виділяється:

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta_{\text{кр}} H}{T_{\text{кр}}} = - \frac{1000/18 \cdot 6008}{273} = -1223 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Тому що ентропія - функція стану, загальна зміна ентропії дорівнює сумі по цим трьох процесах:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1181 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Ентропія при кристалізації убуває, хоча процес мимовільний. Це пов'язане з тим, що в навколишнє середовище виділяється теплота й ентропія навколишнього середовища збільшується, причому це збільшення більше, ніж  $1181 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ , тому ентропія Всесвіту при кристалізації води зростає, як і годиться в необоротному процесі.

*Відповідь.*  $-1181 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$

**Задача 1.** Визначити максимально ймовірний термічний К.К.Д. для паротурбінної установки, якщо найбільша температура нагріву пару  $550^\circ \text{C}$ , а мінімальна температура пару, що виходить із турбіни,  $25^\circ \text{C}$ .

**Розв'язок:** Використовуємо формулу

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$T_1 = 550 + 273 = 823^\circ \text{K} \quad T_2 = 25 + 273 = 298^\circ \text{K}$$

$$\eta_t = \frac{823 - 298}{823} = 0,6379$$

або 63,79%.

Відповідь: 63,79%.

**Задача 2.** При охолодженні 12л кисню від  $200^\circ \text{C}$  до  $-40^\circ \text{C}$  тиск

підвищується від  $10^5$  до  $6,0 \cdot 10^6$  н/м<sup>2</sup>. Розрахувати змінення ентропії, якщо  $C_p$  кисню дорівнює 29,2 Дж/моль град. Вважати кисень ідеальним газом.

**Розв'язок:** Знаходимо число молей кисню з рівняння стану ідеального газу

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10^5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 473} = 0,3052$$

Переводимо температуру в шкалу Кельвіна

$$T_1 = 200 + 273 = 473^{\circ}\text{K} \quad T_2 = 273 - 40 = 233^{\circ}\text{K}$$

$$S_1 - S_2 = 0,3052 \cdot 2,303 \cdot \left( 8,314 \cdot \frac{10^5}{6 \cdot 10^6} + 29,2 \cdot \frac{233}{473} \right) = -16,77 \text{ Дж / град}$$

при охолодженні газу ентропія зменшується.

Відповідь: -16,77 Дж/град.

**Задача 3.** Визначити сумарне змінення ентропії  $\Delta S$  при нагріванні 30г льодової оцтової кислоти від температури плавлення до  $60^{\circ}\text{C}$ . Нормальна температура плавлення оцтової кислоти  $16,6^{\circ}\text{C}$ , теплота плавлення 194 Дж/г. Питома теплоємність оцтової кислоти в межах  $0 - 80^{\circ}\text{C}$  виражається формулою  $C = 1,96 + 0,0039 t$  (Дж/г · град.).

**Розв'язок:** Загальне змінення ентропії дорівнює сумі змінень ентропії при плавленні  $\Delta S_1$  і при нагріванні рідкої оцтової кислоти від температури плавлення до  $60^{\circ}\text{C}$  -  $\Delta S_2$ .

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Визначаємо змінення температури при плавленні

$$\Delta S_1 = \frac{L}{T}; \quad L = l \cdot M = 194 \cdot 60 = 11640 \text{ Дж / моль}$$

$$T_{пл.} = 16,6 + 273 = 289,6^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S_1 = \frac{11640}{289,6} = 40,20 \text{ Дж / град} \cdot \text{ моль}$$

Для 30г (0,5 моль)  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\Delta S_1 = 20,10$  Дж/град. Для визначення  $\Delta S_2$  знаходимо питому теплоємність при  $60^{\circ}\text{C}$ .

$$C_{60^{\circ}} = 1,96 + 0,0039 \cdot 60 = 2,19 \text{ Дж / г} \cdot \text{ град}$$

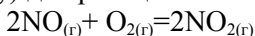
$$\Delta S_2 = 2,303 \cdot 30 \cdot 2,1941 \text{г} \frac{273 + 60}{273 + 16,6} = 9,2 \text{ Дж / град.}$$

Розраховуємо

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 20,10 + 9,2 = 29,30 \text{ Дж / град}$$

Відповідь: 29,3 Дж/град.

**Задача 4.** Визначити стандартне змінення енергії Гіббса (ізобарно – ізотермічного потенціалу) для реакції:



**Розв'язок:** Згідно закону Гесса

$$\Delta G_{x.p.} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{NO}_2} - 2 \cdot \Delta G^0_{\text{NO}}$$

Знаходимо довідникові данні енергії Гіббса для речовин, що приймають участь у реакції:

$$\Delta G^0_{\text{NO}} = 86,7 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta G^0_{\text{NO}_2} = 51,8 \text{ кДж / моль}$$

Тоді

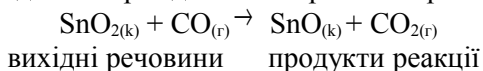
$$\Delta G_{x.p.} = 2 \cdot 51,8 - 2 \cdot 86,7 = -69,8 \text{ (кДж)}$$

Реакція йде самочинно у стандартних умовах.

Відповідь: -69,8 кДж.

**Задача 5.** Розрахувати тепловий ефект реакції  $\text{SnO}_2 + \text{CO} = \text{SnO} + \text{CO}_2$  в стандартних умовах. Визначити температуру рівноваги та можливість самовільного перебігу реакції в прямому напрямку: а) в стандартних умовах; б) при температурі рівноваги; в) при температурі вищій від рівноваги на  $100^\circ$ .

**Розв'язок:** Складаємо термодинамічне рівняння реакції:



$$\Delta H^0_{x.p.} - ? \Delta S^0_{x.p.} - ? \Delta G^0_{x.p.} - ? \Delta T_p - ?$$

Ентальпію, ентропію та енергію Гіббса знаходимо, користуючись законом Гесса та висновками із цього закону:

$$\Delta H^0_{x.p.} = \sum \Delta H^0_{298} \text{ утв. прод. р-ції} - \sum \Delta H^0_{298} \text{ вихідн. речовин}$$

(кДж). При  $\Delta H^0_{x.p.} < 0$  реакція екзотермічна, при  $\Delta H^0_{x.p.} > 0$  -

ендотермічна.

$$\Delta S^0_{x.p.} = \sum S^0_{298} \text{ утв. прод. р-ції} - \sum S^0_{298} \text{ вихідн. речовин (Дж)}.$$

$$\Delta G^0_{x.p.} = \sum \Delta G^0_{298} \text{ утв. прод. р-ції} - \sum \Delta G^0_{298} \text{ вихідн. речовин (кДж)}.$$

При  $\Delta G^0_{x.p.} < 0$  реакція іде самовільно в прямому напрямку; при  $\Delta G^0_{x.p.} > 0$  реакція не іде; якщо  $\Delta G^0 = 0$  - встановлюється рівновага.

$\Delta G^0_T$  - зміна енергії Гіббса при різних температурах. Цю величину знаходимо по формулі:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{x.p.} - \Delta S^0_{x.p.} \cdot T;$$

При рівновазі  $\Delta G^0_{x.p.} = 0$ . Тоді:  $\Delta S^0_{x.p.} \cdot T = \Delta H^0_{x.p.}$

$$T = \frac{\Delta H^0_{x.p.}}{\Delta S^0_{x.p.}}$$

а) розрахуємо тепловий ефект реакції, тобто зміну ентальпії (значення  $\Delta H^0_{утв.}$  речовин,  $\Delta S^0$  і  $\Delta G^0$  беремо із таблиці):

$$\Delta H^0_{x.p.} = [\Delta H^0_{298} SnO_{(k)} + \Delta H^0_{298} CO_{2(e)}] - [\Delta H^0_{298} SnO_{2(k)} + \Delta H^0_{298} CO_{(e)}]$$
$$\Delta H^0_{x.p.} = [(286,0) + (393,51)] - [(-580,8) + (-110,5)] = -679,51 - (-691,3) = 11,79 \text{ кДж}.$$

б) Розрахуємо зміну ентропії реакції:

$$\Delta S^0_{x.p.} = [S^0_{298} SnO_{(k)} + S^0_{298} CO_{2(e)}] - [S^0_{298} SnO_{2(k)} + S^0_{298} CO_{(e)}]$$
$$\Delta S^0_{x.p.} = [(56,74 + 213,6) - (52,34 + 197,4)] = 270,34 - 249,73 = 20,60 \text{ Дж} = 0,0206 \text{ кДж}$$

в) Розрахуємо зміну енергії Гіббса, тобто напрямок реакції в стандартних умовах:

$$\Delta G^0_{x.p.} = [\Delta G^0_{298} SnO_{(k)} + \Delta G^0_{298} CO_{2(e)}] - [\Delta G^0_{298} SnO_{2(k)} + \Delta G^0_{298} CO_{(e)}]$$
$$\Delta G^0_{x.p.} = [(-257,32) + (-394,38)] - [(-519,65) + (-137,27)] = (-651,7) - (-656,92) = 5,22 \text{ кДж}.$$

г) Розрахуємо зміну енергії Гіббса в стандартних умовах по формулі:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{x.p.} - \Delta S^0_{x.p.} \cdot T = 11,79 - 0,0206 \cdot 298 = 5,45 \text{ кДж}.$$

д) Визначаємо температуру рівноваги (при  $\Delta G^0_{x.p.} = 0$ ):

$$T = \frac{\Delta H^0_{x.p.}}{\Delta S^0_{x.p.}} = \frac{11,79}{0,0206} = 572,3K$$

Визначаємо зміну енергії Гіббса при  $T = T_p + 100 = 672K$ .

$$\Delta G^0_{672} = \Delta H^0_{x.p.} + S^0_{x.p.} \cdot 672 = 11,79 + 0,0206 \cdot 672 = 22,53 \text{ кДж}$$

Відповідь:

1)  $\Delta H^0_{x.p.} = 11,79 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H^0_{x.p.} > 0$ , тепло поглинається, реакція ендотермічна.

2)  $\Delta G^0_{x.p.} = 5,22 \text{ кДж}$  (в стандартних умовах);  $\Delta G^0_{x.p.} > 0$ , в прямому напрямку самовільно реакція не іде.

$\Delta G^0_{298} = 5,45 \text{ кДж}$  (по формулі), стандартні умови; самовільно реакція не іде.

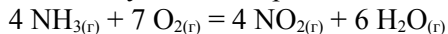
3)  $\Delta G = 0$  - рівновага;  $T_{\text{рівноваги}} = 572 \text{ K}$ .

4)  $\Delta G^0_{672} = 22,53 \text{ кДж}$ ;  $\Delta G^0_{672} > 0$ , в прямому напрямку самовільно реакція не іде.

### Задачі для самостійного рішення

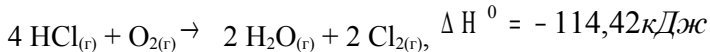
1. Максимальна температура у двигуні внутрішнього згорання  $18000^\circ\text{C}$ , а мінімальна, з якою гази виходять з циліндру машини,  $300^\circ\text{C}$ . Визначити максимально можливий термічний К.К.Д., якщо двигун буде працювати по циклу Карно.
2. Визначити різницю ентропії 1 г води при  $0^\circ\text{C}$  і  $100^\circ\text{C}$  (тиск нормальний), вважати теплоємність води сталою і рівною  $4,19 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$ .
3. Розрахувати сумарне змінення ентропії при нагріванні 1 моль бензолу від температури плавлення ( $5,49^\circ\text{C}$ ) до повного випаровування при температурі кипіння ( $80,2^\circ\text{C}$ ). Теплота плавлення бензолу  $126,54 \text{ Дж/г}$ , теплота пароутворення  $396 \text{ Дж/г}$ , питома теплоємність бензолу  $1,94 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$ .

4. На основі стандартних теплот утворення і абсолютних стандартних ентропій відповідних речовин обчислити енергію Гіббса реакції, яка відбувається за рівнянням:

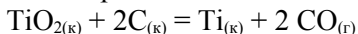


Чи можлива ця реакція при стандартних умовах? Чи зміниться тенденція протікання реакції при підвищенні температури?

5. При якій температурі наступить рівновага у системі:

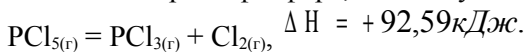


6. Обчислити змінення ентальпії, ентропії і енергії Гіббса при стандартних умовах для реакції:

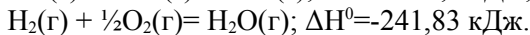
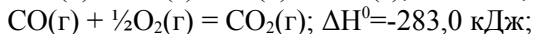
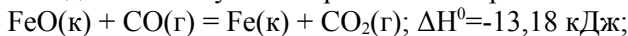


Чи можлива реакція відновлення  $\text{TiO}_2$  вуглецем при температурах  $1000^\circ\text{K}$  і  $3000^\circ\text{K}$ ?

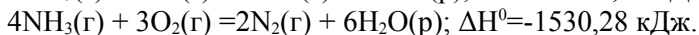
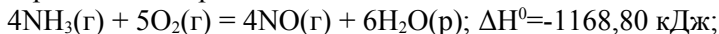
7. Обчислити, при якій температурі почнеться дисоціація пентахлорида фосфора, яка відбувається за рівнянням:



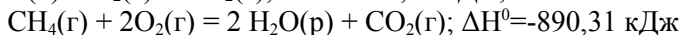
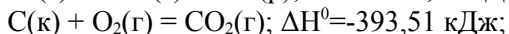
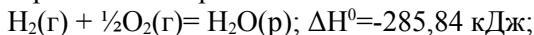
8. Обчислити тепловий ефект відновлення оксида заліза (II)воднем, виходячи із наступних термохімічних рівнянь:



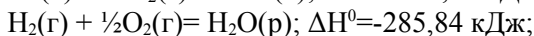
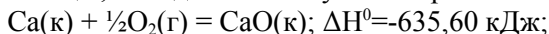
9. Тепловий ефект якої реакції дорівнює теплоті утворення  $\text{NO}$ ? Обчислити теплоту утворення  $\text{NO}$ , виходячи із наступних термохімічних рівнянь:



10. Тепловий ефект якої реакції дорівнює теплоті утворення метана? Обчислити теплоту утворення метану, виходячи із наступних термохімічних рівнянь:



11. Тепловий ефект якої реакції дорівнює теплоті утворення гідроксида кальція? Обчислити теплоту утворення гідроксида кальція, виходячи із наступних термохімічних рівнянь:



12. Обчислити, скільки теплоти виділиться при згорянні 165л (н.у.) ацетилену  $C_2H_2$ , якщо продуктами згорання є діоксид вуглецю і пари води?
13. Реакція згорання аміаку виражається термохімічним рівнянням:  
 $4NH_3(g) + 3O_2(g) = 2N_2(g) + 6H_2O(p)$ ;  $\Delta H^0 = -1530,28$  кДж  
 Обчислити теплоту утворення  $NH_3(g)$ .
14. При здобуванні еквівалентної маси гідроксиду кальцію із  $CaO(k)$  та  $H_2O(p)$  виділяється 32,53 кДж теплоти. Напишіть термохімічне рівняння цієї реакції і розрахуйте теплоту утворення оксиду кальцію.
15. Визначити стандартну ентальпію утворення  $PH_3$ , виходячи з рівняння:  
 $2PH_3(g) + 4O_2(g) = P_2O_5(k) + 3H_2O(p)$ ;  $\Delta H^0 = -2360$  кДж
16. Виходячи з теплового ефекту реакції  
 $3CaO(k) + P_2O_5(k) = Ca_3(PO_4)_2(k)$ ;  $\Delta H^0 = -739$  кДж  
 визначити  $\Delta H^0$  утворення ортофосфату кальцію.
17. Визначити  $\Delta H^0$  утворення етилену, використавши такі дані:  
 $C_2H_4(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$ ;  $\Delta H^0 = -1323$  кДж  
 $C(\text{графіт}) + O_2(g) = CO(g)$ ;  $\Delta H^0 = -393,5$  кДж  
 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$ ;  $\Delta H^0 = -241,83$  кДж
18. Обчислити  $\Delta H^0$  утворення  $MgCO_3$ , використавши наступні дані:  
 $C(\text{графіт}) + O_2(g) = CO(g)$ ;  $\Delta H^0 = -393,5$  кДж  
 $2Mg(k) + O_2(g) = 2MgO(k)$ ;  $\Delta H^0 = -1203,6$  кДж  
 $MgO(k) + CO_2(g) = MgCO_3(k)$ ;  $\Delta H^0 = -117,7$  кДж
19. Виходячи з  $\Delta H^0$  утворення  $H_2O(g)$  і наступних даних  
 $FeO(k) + CO(g) = Fe(k) + CO_2(g)$ ;  $\Delta H^0 = -18,2$  кДж  
 $CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$ ;  $\Delta H^0 = -566,0$  кДж  
 Розрахуйте  $\Delta H^0$  реакції  
 $FeO(k) + H_2(g) = Fe(k) + H_2O(g)$
20. Обчислити значення  $\Delta H^0$  реакцій:  
 А)  $2Li(k) + 2H_2O(p) = 2Li^+(\text{водн}) + 2OH^-(\text{водн}) + H_2(g)$   
 Б)  $2Na(k) + 2H_2O(p) = 2Na^+(\text{водн}) + 2OH^-(\text{водн}) + H_2(g)$   
 Стандартні значення ентальпії утворення (водн)  $Li^+$ ,  $Na^+(\text{водн})$  і  $OH^-(\text{водн})$  прийняти відповідно рівними  $-278,5$ ,  $-239,7$  і  $-228,9$  кДж/моль
21. Обчислити значення  $\Delta H^0$  для реакцій перетворення глюкози, які протікають в організмі:  
 А)  $C_6H_{12}O_6(k) = 2C_2H_5OH(p) + 2CO_2(g)$   
 Б)  $C_6H_{12}O_6(k) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(p)$



- Яка з цих реакцій поставляє організму більше енергії?
22. Реакція відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  воднем відбувається за рівнянням :  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}); \Delta\text{H}^0 = +96,61 \text{ КДж}$   
 Чи можлива ця реакція в стандартних умовах, якщо зміна ентропії  $\Delta\text{S}^0 = 0,1387 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$ ? При якій температурі почнеться відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?
23. Обчислити  $\Delta\text{H}^0$ ,  $\Delta\text{S}^0$  і  $\Delta\text{G}^0$  реакції, що відбувається за рівнянням:  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C}(\text{графіт}) = 2\text{Fe}(\text{р}) + 3\text{CO}(\text{г})$   
 Чи можлива ця реакція відновлення при температурах 500 і 1000К?
24. Обчислити  $\Delta\text{G}^0$  наступних реакцій:  
 а)  $2\text{NaF}(\text{к}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NaCl}(\text{к}) + \text{F}_2(\text{г})$   
 б)  $\text{PbO}_2(\text{к}) + 2\text{Zn}(\text{к}) = \text{Pb}(\text{к}) + 2\text{ZnO}(\text{к})$  Чи можливо здобути фтор з реакції (а) і відновити  $\text{PbO}_2$  цинком з реакції (б)? При якій температурі ці реакції можливі?
25. Відновлення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидом вуглецю йде за рівнянням:  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ . Обчислити  $\Delta\text{G}^0$  та зробити висновок про можливість самовільного протікання цієї реакції в стандартних умовах.

### Лабораторне заняття №1

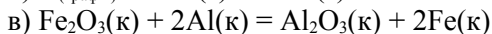
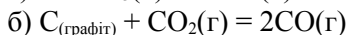
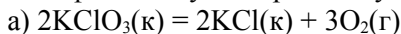
#### Тема: Тепловий ефект хімічної реакції. Теплоти розчинення, гідратації і нейтралізації.

**Мета:** навчитися експериментально визначати теплові ефекти хімічних реакцій калориметричним методом і вести розрахунки по термохімічним рівнянням за законом Гесса.

Контрольні запитання і вправи:

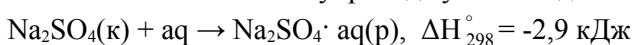
- а) Чому хімічні і фазові перетворення супроводжуються виділенням чи поглинанням енергії?  
 б) Які зміни в системі визначають тепловий ефект реакції (фазового перетворення), що протікає відповідно при сталому об'ємі (ізохорний процес) та при сталому тиску (ізобарний процес)?
- Сформулюйте закон Гесса на прикладі теплового ефекту реакції утворення стибій пентахлориду ( $\text{SbCl}_5$ ) безпосередньо з простих речовин і у дві послідовні стадії – утворення з простих речовин стибій три хлориду ( $\text{SbCl}_3$ ) і наступне його окислення хлором.

3. Використовуючи теплоти утворення, розрахуйте тепловий ефект наступних реакцій у стандартних умовах:

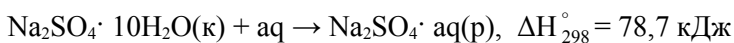


4. Які процеси відбуваються при розчинення солі у воді? Що таке теплота гідратації?

5. Розчинення  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  супроводжується виділенням теплоти:



В той же час при розчиненні кристалогідрату відбувається поглинання теплоти:



а) Розрахуйте теплоту гідратації  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

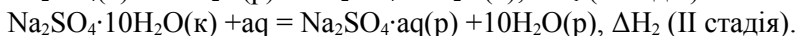
б) Чим пояснити, що розчинення одних речовин супроводжується виділенням теплоти, а інших – поглинанням?

6. При розчиненні 10 г  $\text{CaCl}_2$  у 200 мл води температура розчину піднялась на  $7,7^\circ\text{К}$ . Розрахуйте теплоту гідратації  $\text{CaCl}_2$ , якщо теплота розчинення  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  дорівнює  $19,08 \text{ кДж/моль}$ . Питому теплоємність розчину можна прийняти рівною питомій теплоємності води ( $4,18 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$ ).

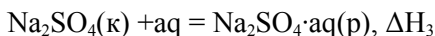
### **Експериментальна частина**

#### **Дослід 1. Визначення теплоти гідратації натрію сульфату.**

Процес розчинення у воді натрію сульфату можна розділити на 2 стадії:



**I стадія** – процес гідратації, **II** – розчинення одержаного кристалогідрату у воді. Сумарний тепловий ефект процесу ( $\Delta H_1 + \Delta H_2$ ) дорівнює теплоті розчинення безводної солі ( $\Delta H_3$ ) згідно з законом Гесса:



Вимірявши за допомогою калориметру теплові ефекти процесів розчинення  $\Delta H_2$  і  $\Delta H_3$ , можна розрахувати теплоту гідратації  $\Delta H_1$ :

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$$

Для проведення дослідів використовуйте спрощений калориметр, який складається з двох стаканів: зовнішнього місткістю

750-1000 мл та внутрішнього місткістю 250-300 мл, укладених один в один і накритих кришкою з отворами для термометра і мішалки.

Зважте внутрішній стакан калориметра і налейте в нього 100 г дистильованої води і виміряйте її температуру з точністю до  $0,1^{\circ}\text{C}$  ( $T_1$ ).

Відважте з точністю до 0,01 г близько 3-4 безводного натрію сульфату, подрібненого у порошок. Швидко висипте наважку солі у воду і, обережно помішуючи розчин мішалкою, зафіксуйте найвищу температуру розчину з точністю до  $0,1^{\circ}\text{C}$  ( $T_2$ ). Після охолодження розчину до кімнатної температури зважте внутрішній стакан з розчином.

Проробіть те саме, взявши замість безводного натрію сульфату близько 4-5г гексогідрату натрію сульфату – глауберова сіль – з точністю до 0,01г.

Дані дослідіть запишіть у таблицю:

Вид солі	$T_1$ , К	$T_2$ , К	$\Delta T$ , К	$m_{\text{стак.}}$ , г	$m_{\text{стак.} + \text{розчин.}}$ , г	$m_{\text{розчину.}}$ , г	$m_{\text{солі.}}$ , г

На основі експериментальних даних обчисліть теплоту гідратації натрію сульфату.

## Обчислення

**Теплоту розчинення** розраховуємо по формулі:

$$\Delta H_{\text{роз}} = - \frac{q \cdot M}{m} \cdot 10^{-3} \text{ (кДж/моль)}$$

де  $q$  – теплота, що виділилась (поглинулась) у калориметрі, кДж;

$M$  – мольна маса речовини, г/моль

$m$  – маса наважки речовини, г

$$q = (m_{\text{стак.}} \cdot C_{\text{стак.}} + m_{\text{розчину}} \cdot C_{\text{розчину}}) \cdot \Delta T,$$

$m_{\text{стак.}}$  – маса стакана, г;

$m_{\text{розчин.}}$  – маса розчину, г;

$C_{\text{стак.}}$  – питома теплоємність скла  $0,753 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$

$C_{\text{розчину}}$  – питома теплоємність розчину (води)  $4,184 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$ ;

$\Delta T$  – різниця температур  $T_2$  і  $T_1$

**Теплоту гідратації** розраховуємо по формулі:

$$\Delta H_{\text{гидр.}} = \Delta H_{\text{роз. Na}_2\text{SO}_4(\text{к})} - \Delta H_{\text{розч. Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})}$$

Теоретичне значення цього ефекту дорівнює 81,6 кДж.

Обчисліть відносну похибку в % за формулою:

$$K = \frac{\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{експер.}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

## **Дослід 2. Визначення теплоти розчинення амонію нітрату (V).**

Дослід і розрахунки до нього теплоти розчинення проводять по методиці, описаній у досліді 1. Наважка амонію нітрату повинна складати близько 5 г з точністю до 0,01 г на 100 г дистильованої води. Слід пам'ятати, що солі нітратної кислоти розчиняються у воді зі зниженням температури. У зв'язку з цим, потрібно зафіксувати найнижчу температуру розчину для розрахунку теплоти розчинення амонію нітрату (V).

Обчисліть відносну похибку досліді в %, знаючи що теоретичне значення теплоти розчинення амонію нітрату дорівнює 26,54 кДж.

## **Дослід 3. Визначення теплоти нейтралізації сильної основи сильною кислотою і розрахунок енергії Гіббса реакції.**

Приготуйте по 50 мл 1М розчинів NaOH (KOH) і HCl (HNO<sub>3</sub>). Зважте внутрішній стакан калориметру з точністю до 0,1 г. Вилийте 50 мл розчину лугу в нього і виміряйте температуру з точністю до 0,1°C. Виміряйте температуру приготовленого розчину кислоти з тією ж точністю. Потім вилийте розчин кислоти у калориметричний стакан, де знаходиться розчин лугу. Обережно помішуючи отриманий розчин мішалкою, зафіксуйте його найвищу температуру з точністю до 0,1°C. Після охолодження розчину до кімнатної температури зважте внутрішній стакан калориметру з розчином.

На основі експериментальних даних обчисліть кількість тепла, що виділилась під час реакції нейтралізації. Можна вважати, що початкова температура (T<sub>1</sub>) – це середнє арифметичне значення температури кислоти і лугу, а кінцева (T<sub>2</sub>) – це найвища температура після зливання розчинників. Маса

розчину ( $m_{\text{розч.}}$ ) дорівнює:  $m_{\text{розч}} = m_{\text{стак} + \text{роз}} - m_{\text{стак}}$ .

Дані досліду запишіть у таблицю:

$T_{1\text{лугу}}$	$T_{1\text{кислоти}}$	$T_{1\text{середн.}}$ К	$T_2$ , К	$\Delta T$ , К	$m_{\text{стак.}}$ , Г	$m_{\text{стак} +}$ $m_{\text{розчин.}}$ , Г	$m_{\text{розчину.}}$ , Г

### Обчислення

Теплота, що виділяється при реакції нейтралізації під час досліду у калориметрі, розраховується за формулою

$$q = (m_{\text{стак}} \cdot C_{\text{стак}} + m_{\text{розчину}} \cdot C_{\text{розчину}}) \cdot \Delta T,$$

$m_{\text{стак}}$  – маса стакана, г;

$m_{\text{розчин}}$  – маса розчину, г;

$C_{\text{стак}}$  – питома теплоємність скла 0,753 Дж/(г·К)

$C_{\text{розчину}}$  – питома теплоємність розчину (води) 4,184 Дж/(г·К);

$\Delta T = T_2 - T_1$ , де  $T_1$  – середнє арифметичне значення початкових температур кислоти і лугу;

$q$  – теплота, виділена при реакції нейтралізації, Дж.

Обчислена за результатами досліду кількість теплоти ( $q$ ) виділяється при нейтралізації 50 мл 1М розчину, тобто  $\frac{50}{1000} = 0,05$  грам-молекули.

Перераховуємо теплоту нейтралізації сильної основи сильною кислотою на одну грам-молекулу та виражаємо її у кДж:

$$\Delta H_{\text{іаéòð}} = - \frac{q}{0,05} \cdot 10^{-3} (\text{éĀæ} / \text{îëü} )$$

Теоретичне значення цього ефекту дорівнює 56,5 кДж/моль.  
Обчисліть відносну похибку експерименту:

$$K = \frac{\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{експер.}}}{\Delta H_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

Розрахуйте зміну ентропії дослідженої реакції нейтралізації  $\Delta S_{298}^0$  (при розрахунку використайте таблицю термодинамічних констант) і енергію Гіббса цієї реакції:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0$$

Запишіть термохімічне рівняння проведеної реакції нейтралізації.

Поясніть спад (а не приріст) ентропії в процесі нейтралізації сильної кислоти сильною основою.

Зробіть висновок про відповідність знайденою вами значення  $\Delta G_{298}^0$  умові самовільного протікання реакції нейтралізації.

#### **Дослід 4. Визначте теплоти нейтралізації слабкої основи слабкою кислотою.**

Проведіть дослід і розрахунки до нього по методиці, що описана у досліді 4. Для цього візьміть по 50 мл 1М розчинів амонію гідроксиду і оцтової кислоти. Обчисліть теплоту нейтралізації на одну грам-молекулу і порівняйте результат з даними попереднього досліді.

#### **Звіт по роботі повинен обов'язково мати:**

1. Описану методику виконання роботи
2. Таблиці з результатами розрахунків теплових ефектів реакцій та енергії Гіббса
3. Висновки по роботі.

### **ТЕМА 2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА**

Протікання самочинного процесу в закритій системі супроводжується зменшенням вільної енергії системи ( $dG < 0$ ,  $dF < 0$ ). Через деякий час з моменту початку реакції система досягне мінімального значення вільної енергії. Умовою мінімуму деякої функції  $y = f(x)$  є рівна нулю перша похідна та додатний знак другої

похідної:  $dy = 0$ ;  $d^2 y > 0$ . Таким чином, **умовою термодинамічної рівноваги** в закритій системі є мінімальне значення відповідного термодинамічного потенціалу:

ізобарно-ізотермічні ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ )

$$\Delta G = 0 \quad dG = 0, \quad d^2 G = 0$$

ізохорно-ізотермічні ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ )

$$\Delta F = 0 \quad dF = 0, \quad d^2 F = 0$$

Стан системи з мінімальною вільною енергією є стан термодинамічної рівноваги.

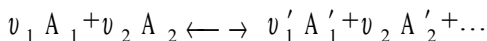
**Термодинамічною рівновагою** називається такий термодинамічний стан системи, який при постійних зовнішніх умовах не змінюється в часі:

Часним випадком термодинамічного рівноважного стану є **хімічна рівновага**. Хімічна рівновага характерна для зворотних хімічних процесів, тобто для тих процесів які одночасно протікають в обох напрямках - прямому і зворотному. Умовою хімічної рівноваги є однакова швидкість прямої і зворотної реакції. При цьому концентрації усіх реагуючих речовин перестають змінюватись у часі. Хімічна речовина є **динамічною** і **рухливою**. Як динамічна, хімічна рівновага відповідає одночасному протіканню процесу у протилежних напрямках з однаковою швидкістю.

Як рухома – будь – яка безкінечна мала дія зовнішнього фактора на рівноважну систему призводить до безкінечно малого змінення стану системи. Після припинення дії зовнішнього фактора система повертається у вихідний стан.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа рівноваги, яка може бути представлена через рівноважні концентрації ( $C_i$ ) парціальні тиски ( $P_i$ ) або мольні частки ( $X_i$ ) реагуючих речовин.

Для деякої реакції



відповідні константи рівноваги можна записати так:

$$K_c = \frac{c'_1 v'_1 c'_2 v'_2}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} \quad (11)$$

$$K_p = \frac{p'_2 v'_2 p'_2 v'_2}{p_2^{v_1} p_2^{v_2}} \quad (12)$$

$$K_x = \frac{x_2^{v_1'} x_2^{v_2'}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} \quad (13)$$

Константа рівноваги є характерною величиною для кожної зворотної реакції. Величина константи рівноваги залежить тільки від природи реагуючих речовин та температури.

Співвідношення між  $K_{c1}$ ,  $K_p$  та  $K_x$ :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_x \cdot p^{\Delta v} \quad (14)$$

де  $\Delta v$  - змінення числа молей речовин в процесі реакції ( $\Delta v = \sum v$  прод. р -  $\sum v$  вихід. речовин).

Величина константи рівноваги  $K_x$  на відміну від констант рівноваги  $K_c$  та  $K_p$  залежить від загального тиску  $P$ .

### Вплив температури на стан рівноваги

Підвищення чи зниження температури означає отримання чи втрати енергії системою і, як наслідок, змінення величини константи рівноваги.

Рівняння ізобари та ізохори Вант-Гоффа характеризують залежність константи рівноваги від температури.

Для системи, що знаходиться в **ізобарних умовах**:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2} \quad (\text{ізобара Вант-Гоффа}) \quad (15)$$

Для системи, що знаходиться в **ізохорних умовах**:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = - \frac{Q_v}{RT^2} \quad (\text{ізохора Вант-Гоффа}) \quad (16)$$

Ізобара і ізохора Вант-Гоффа пов'язують змінення константи хімічної рівноваги з тепловим ефектом реакції. Очевидно чим більше по абсолютній величині тепловий ефект хімічної реакції, тим сильніше впливає температура на величину константи рівноваги. Якщо реакція не супроводжується тепловим ефектом, то константа рівноваги не залежить від температури.

**Екзотермічні реакції.** ( $Q_p > 0$ , а  $\Delta H < 0$ ) В цьому випадку, згідно рівнянню ізобари, температурний коефіцієнт логарифму константи рівноваги має від'ємне значення. Підвищення температури в цьому випадку зменшує величину константи



рівноваги, тобто зміщує рівновагу вліво.

**Ендотермічні реакції** ( $Q_p < 0$ , а  $\Delta H > 0$ ). В цьому випадку температурний коефіцієнт логарифма константи рівноваги додатній. Підвищення температури збільшує величину константи рівноваги (зміщує рівновагу вправо).

Залежність константи рівноваги від температури реакцій з різним тепловим ефектом дана на рис. 1.

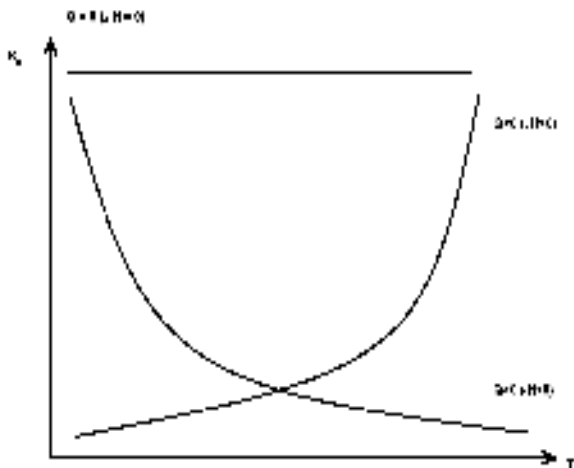


Рис. 1. Залежність константи рівноваги від температури.

Якщо прийняти, що тепловий ефект реакції не залежить від температури, що справедливо в достатньо вузькому інтервалі температур, то після інтегрування ізобари одержуємо:

$$\ln \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

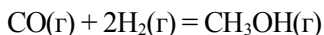
Дію температури (рівно як і інших факторів) на рівноважну систему узагальнено **принцип зміщення рівноваги** (або принцип Ле Шательє-Брауна):

*Якщо на рівноважну систему діяти зовнішнім фактором, то в системі виникає самочинний процес, що компенсує дію цього фактору.*

Принцип Ле Шательє-Брауна є одним із слідств другого початку термодинаміки і справедливий для будь-якої макроскопічної системи, що знаходиться в стані істинної рівноваги.

## Приклади розв'язку задач

1. Розрахуйте константу рівноваги для реакції



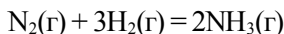
при 500 К.  $\Delta_f G^\circ$  для  $\text{CO}(\text{r})$  і  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{r})$  при 500 К рівні  $-155,41$  кДж·моль<sup>-1</sup> й  $-134,20$  кДж·моль<sup>-1</sup> відповідно.

*Рішення.*  $\Delta G^\circ$  реакції:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}) = -134,20 - (-155,41) = 1,21 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

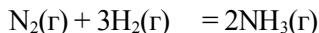
$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{83145 \cdot 500}\right) = 6,09 \cdot 10^{-1}.$$

2. Константа рівноваги реакції



дорівнює  $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$  при 400 °С. Який загальний тиск необхідно прикласти до еквімолярної суміші  $\text{N}_2$  й  $\text{H}_2$ , щоб 10%  $\text{N}_2$  перетворилося в  $\text{NH}_3$ ? Гази вважати ідеальними.

*Рішення.* Нехай прореагувало  $\alpha$  моль  $\text{N}_2$ . Тоді



Вихідна кількість:	1	1	0	
Рівноважна кількість:	$1-\alpha$	$1-3\alpha$	$2\alpha$	(Усього: $2-2\alpha$ )
Рівноважна мольна частка:	$\frac{1-\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2-2\alpha}$	

Отже,

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{4\alpha^2 (2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3}$$

и

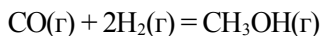
$$K_p = K_x p^{-2} = \frac{4\alpha^2 (2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3 p^2}.$$

Підставляючи  $\alpha = 0,1$  в останню формулу, одержуємо

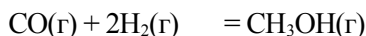
$$1,64 \cdot 10^{-4} = \frac{1 \cdot (0,1)^2 \cdot (1,8)^2}{(1,5) \cdot (0,7)^2 \cdot p^2}$$

звідки  $p = 50,6$  бар.

### 3. Константа рівноваги реакції



при 500 К дорівнює  $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$ . Реакційна суміш, що складається з 1 моль CO, 2 моль  $\text{H}_2$  й 1 моль інертного газу ( $\text{N}_2$ ) нагріта до 500 К і загального тиску 100 бар. Розрахуйте сполуку рівноважної суміші.  
*Рішення.* Нехай прореагувало  $\alpha$  моль CO. Тоді



Вихідна кількість: 1 2 0

Рівноважна кількість:  $1 - \alpha$   $2 - 2\alpha$   $\alpha$

Усього в рівноважній суміші:  $3 - 2\alpha = 4$  компонентів + 1 моль  $\text{N}_2 = 4 - 2\alpha$

Рівноважна мольна частка:  $\frac{1-\alpha}{4-2\alpha}$   $\frac{2-2\alpha}{4-2\alpha}$   $\frac{\alpha}{4-2\alpha}$

Отже,

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(2-2\alpha)^2}$$

$$K_p = K_p p^2 = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (2-2\alpha)^2 \cdot p^2}$$

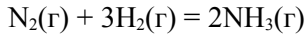
Таким чином,

$$6,09 \cdot 10^{-3} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (2-2\alpha)^2 \cdot (100)^2}$$

Вирішуючи це рівняння, одержуємо  $\alpha = 0,732$ . Мольні частки речовин у рівноважній суміші рівні:

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,288, \quad x_{\text{CO}} = 0,106, \quad x_{\text{H}_2} = 0,212 \quad \text{й} \quad x_{\text{N}_2} = 0,394.$$

### 4. Для реакції



при 298 До  $K_p = 6,0 \cdot 10^5$ , а  $\Delta_r H^\circ (\text{NH}_3) = -46,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Оцените значение константы равновесия при 500 К.

*Рішення.* Стандартна мольна ентальпія реакції дорівнює

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_r H^\circ(\text{NH}_3) = -92,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Відповідно до рівняння,

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln (6,0 \cdot 10^5) + \frac{92200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \left( \frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{500 \text{ К}} \right) = -1,73.$$

звідки  $K_2 = 0,18$ .

Відзначимо, що константа рівноваги екзотермічної реакції зменшується з ростом температури, що погодиться із принципом Ле Шательє.

5. Визначите стандартну спорідненість оксиду кальцію до диоксиду вуглецю, що перебуває під тиском  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$  при 1130 К, якщо тиск дисоціації  $\text{CaCO}_3$  при цій температурі  $0,560 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

*Рішення.* Обчислимо константу рівноваги реакції  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$  по співвідношенню

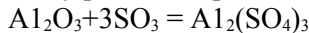
$$\Delta G^\circ_{1130} = -RT \ln K_p = -8,3143 \cdot 1130 \cdot 2,30261 \text{ г} K_p.$$

Константу рівноваги розрахуємо з парціального тиску  $\text{CO}_2$   $P_{\text{CO}_2}$ , вираженого в атмосферах, тому що за стандартний стан прийнятий тиск 1 атм:

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{0,560 \cdot 10^5} 1,0133 \cdot 10^5 = 1,8095$$

$$\Delta G^\circ_{1130} = -8,3143 \cdot 1130 \cdot 2,30261 \text{ г} 1,8095 = -5,5718 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

6. Визначите константу рівноваги реакції



при 298 К.

*Рішення.* Обчислимо тепловий ефект реакції зміни ентропії при стандартному тиску й 298 К, використовуючи довідкові дані про теплові ефекти утворення й про абсолютний ентропій:

Речовина.....	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль .....	-3434	-1675	-395,2
$S^\circ$ , Дж/(моль·К).....	239,2	50,94	256,23

Для реакції одержуємо

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -573,4 \text{ кДж}; \quad \Delta S^{\circ}_{298} = -580,43 \text{ Дж/К.}$$

По рівнянню визначаємо стандартна спорідненість:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -573,4 \cdot 10^3 - 298 (-580,43) = -400,43 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Константу рівноваги визначаємо по рівнянню:

$$\lg K_p = \frac{\Delta G^{\circ}_{298}}{2,3026R \cdot 298} = \frac{400,43 \cdot 10^3}{2,3026 \cdot 8,3143 \cdot 298} = 70,1885$$

$$K_p = 1,54 \cdot 10^{70}$$

7. Визначите константу рівноваги реакції  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$  при 700 К, якщо при 500 К  $K_p = 588,9$  (тиск виражений у Па), а тепловий ефект реакції в цьому діапазоні температур дорівнює -99,48 кДж.

Р і ш е н н я . Скористаємося рівнянням при  $\Delta H_T = \text{const}$ :

$$\lg K_{p,500} = - \frac{\Delta H_T^0}{2,3026 \cdot 8,3143 \cdot 500} + B$$

$$\lg K_{p,700} = - \frac{\Delta H_T^0}{2,3026 \cdot 8,3143 \cdot 700} + B$$

$$\lg K_{p,700} = \lg K_{p,500} - \frac{\Delta H_T^0}{2,3026 \cdot 8,3143} \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{500} \right) =$$

$$= \lg 588,9 + \frac{99,48 \cdot 10^3}{19,1445} \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{500} \right) = -0,1996$$

$$K_{p,700} = 0,632$$

8. Залежність константи рівноваги від температури для реакції  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  виражається рівнянням

$$\ln K_a = \frac{9411,7}{T} - 1,312 \ln T + 0,128 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^2} + 4,9$$

Визначите тепловий ефект реакції при 1000 К.

Р і ш е н н я . Перетворимо десятковий логарифм у натуральний:

$$\ln K_a = \frac{21,671 \cdot 10^3}{T} - 1,312 \ln T + 0,295 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,253 \cdot 10^5}{T^2} + 11,28$$

По рівнянню

$$\Delta H_T^0 = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

$$\Delta H_T^0 = RT^2 \left( - \frac{21,671 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{1,312}{T} + 0,295 \cdot 10^{-3} - \frac{0,506 \cdot 10^5}{T^3} \right) =$$

$$= -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 T + 2,453 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,207 \cdot 10^5}{T}$$

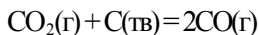
$$\Delta H_{1000}^0 = -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 \cdot 10^3 + 2,453 \cdot 10^3 -$$

$$-0,421 \cdot 10^3 = -189,055 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

## ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РІШЕННЯ

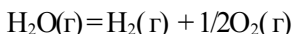
*Вказівка:* у всіх завданнях газу вважати ідеальними.

1. При 1273 К и загальному тиску 30 атм у рівноважній суміші



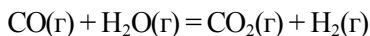
утримується 17% (по об'єму)  $\text{CO}_2$ . Скільки відсотків  $\text{CO}_2$  буде втримуватися в газі при загальному тиску 20 атм? При якому тиску в газі буде втримуватися 25%  $\text{CO}_2$ ?

2. При 2000 °С і загальному тиску 1 атм 2% води дисоціювало на водень і кисень. Розрахуйте константу рівноваги реакції



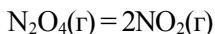
при цих умовах.

3. Константа рівноваги реакції



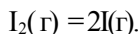
при 500 °С дорівнює  $K_p = 5,5$ . Суміш, що складається з 1 моль  $\text{CO}$  й 5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , нагріли до цієї температури. Розрахуйте мольну частку  $\text{H}_2\text{O}$  у рівноважній суміші.

4. Константа рівноваги реакції

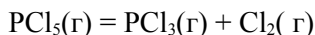


при 25 °С дорівнює  $K_p = 0,143$ . Розрахуйте тиск, що встановиться в посудині об'ємом 1 л, у який помістили 1 м  $\text{N}_2\text{O}_4$  при цій температурі.

5. Посудина об'ємом 3 л, що містить  $1,79 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{I}_2$ , нагріли до 973 К. Давление в сосуде при равновесии оказалось равно 0,49 атм. Считая газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 973 К для реакции

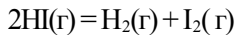


6. Для реакції



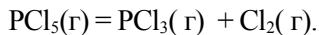
при 250 °С  $\Delta_f G^0 = -2508$  Дж·моль<sup>-1</sup>. При якому загальному тиску ступінь перетворення  $\text{PCl}_5$  в  $\text{PCl}_3$  й  $\text{Cl}_2$  при 250 °С складе 30%?

## 7. Для реакції

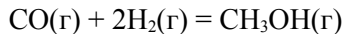


константа рівноваги  $K_p = 1,83 \cdot 10^{-2}$  при 698,6 К. Скільки граммов HI утворюється при нагріванні до цієї температури 10 г  $\text{I}_2$  і 0,2 г  $\text{H}_2$  в трехлітровому посуді? Чому рівні парціальні тиски  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  і HI?

**8.** Посудина об'ємом 1 л, що містить 0,341 моль  $\text{PCl}_5$  й 0,233 моль  $\text{N}_2$ , нагріли до 250 °С. Загальний тиск у посудині при рівновазі виявився дорівнює 29,33 атм. Уважаючи всі гази ідеальними, розрахуйте константу рівноваги при 250 °С для реакції, що протікає в посудині



## 9. Константа рівноваги реакції



при 500 К дорівнює  $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$ . Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90% выходом, если CO и  $\text{H}_2$  взяты в соотношении 1: 2.

**10.** При 25 °С  $\Delta_f G^0(\text{NH}_3) = -16,5$  кдж-моль<sup>1</sup>. Розрахуйте  $\Delta_f G^0$  реакції утворення  $\text{NH}_3$  при парціальних тисках  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  й  $\text{NH}_3$ , рівних 3 атм, 1 атм й 4 атм відповідно. У яку сторону реакція буде йти мимовільно при цих умовах?

## Лабораторна робота №2

**Тема:** вивчення рівноваги гомогенної хімічної реакції в розчині.

**Мета:** дослідити стан хімічної рівноваги гомогенної хімічної реакції в розчині; розрахувати константу рівноваги та визначити вплив на неї температури реакції; визначити тепловий ефект реакції.

**Обладнання:** набір колб на 150-200мл, водяна баня, бюретки, піпетки, термометр, секундомір.

**Матеріали і реактиви:** 0,03М розчин  $\text{FeCl}_3$ , KI, 0,015М розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 1% крохмаль; льодяна дистильована вода.

**Контрольні запитання.**

1. Умови хімічної рівноваги.

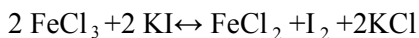
- ЗДМ та константа рівноваги. Способи вираження константи рівноваги.
- Рівняння ізотерми реакції. Максимальна робота і константа рівноваги.
- Вплив температури на хімічну рівновагу. Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції.
- Принцип рухомої рівноваги Ле Шательє-Бертло.

### Завдання роботи.

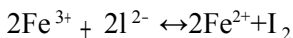
- Розрахувати рівноважні концентрації речовин у досліджуемій хімічній реакції. Результати представити у вигляді таблиці.
- Розрахувати константи рівноваги досліджуємої реакції при двох температурах. Результати представити у вигляді таблиці.
- Розрахувати тепловий ефект досліджуємої реакції.

### Експериментальна частина

В роботі хімічна рівновага вивчається на прикладі зворотної реакції



В іонній формі:



Дослід проводиться при двох температурах: кімнатній та вищій за неї на 10 ° С.

Для виконання роботи необхідно 4 сухі колби з притертим корком ємкістю на 150-200мл. У колби із бюреток наливають такі кількості розчинів реактивів:

Розчин	Об'єм розчину, мл			
	Колба№1	Колба№2	Колба№3	Колба№4
0.03М FeCl <sub>3</sub> , мл	50		55	
0.03М KI, мл		50		45

Якщо дослід проводиться при більш високій температурі, ніж кімнатна, то колби з розчинами поміщають у термостат при



досліджуємої температури на 30хвилин. Для зупинки реакції перед титруванням заготовляють дистильовану воду, охолоджену до 0° С. Після термостату розчини зливають разом, спочатку розчини у колбах №1 та 2, а через 10 хвилин розчини №3 та 4. Колби зі змішаним розчинами щільно закривають корком і знову поміщають у термостат.

Перша проба для титрування відбирається з кожної колби через 30 хвилин після змішування розчинів.

В кінчну колбу ємністю 100-150мл наливають 50мл льодяної дистильованої води. Не винімаючи колби, де протікає реакція, з термостату видбирають з неї піпеткою 15мл розчину і виливають пробу у заготовлену колбу з льодяної водою. **Негайно!** Після виливання проби у воду титрують йод, що утворився в ході реакції, 0,015М розчином тіосульфату натрію. Титрувати тіосульфатом натрію до появи блідо-жовтого забарвлення розчину, а потім додати 3-5 крапель розчину крохмалю і титрувати далі до повного зникнення синього забарвлення(так як при виливанні досліджуємої проби у льодяну воду реакція не зупиняється, а тільки вповільнюється, через деякий час після завершення титрування синє забарвлення розчину з'являється знову). Відбір проби з кожної колби та її титрування здійснюється через кожні 30 хвилин до тих пір, поки на титрування двох послідовних проб із даної колби не буде витрачений **однаковий об'єм** розчину тіосульфату натрію.

Те що концентрація йоду більше не збільшується, вказує на досягнення реакцією стану рівноваги.

Для розрахунку рівноважних концентрацій речовин використовують об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування в момент досягнення реакцією рівноважного стану(тобто на титрування **останньої** проби)

Результати експеримента представляють у вигляді таблиць:

Колба №1(50мл 0,03М Fe Cl <sub>3</sub> + 50мл 0,03М K I; T=298K)
--

№ проби	Час від початку реакції хвил.	V розчину $Na_2 S_2 O_3$ , що витрачений на титрування проби, мл
1	30	
2	60	
.....		

**Розрахунок рівноважних концентрацій** ведуть наступним чином

1. Концентрація йода  $C_{I_2}$  :

$$C_{I_2} = \frac{1}{2} C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{\text{їдїїї}}}$$

2. Концентрація іонів  $Fe^{2+}$  дорівнює подвійній концентрації  $I_2$

$$C_{Fe^{2+}} = 2 C_{I_2}$$

3. Концентрація іонів  $Fe^{3+}$  дорівнює різниці початкової концентрації  $FeCl_3$  та рівноважної концентрації іонів  $Fe^{2+}$  ;

$$C_{Fe^{3+}} = \tilde{N}_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}} = C_{FeCl_3} - 2 C_{I_2}$$

Концентрація  $FeCl_3$  розраховується із концентрації вихідного розчину  $C^0_{FeCl_3}$  з урахуванням ступенню його розбавлення при змішуванні з розчином калію йодиду:

$$C_{FeCl_3} = C^0_{FeCl_3} \frac{a}{a + b},$$

де а- та б- об'єм розчинів відповідно  $FeCl_3$  та  $KI$ , що взяті для проведення реакції:

4. Рівноважна концентрація іону  $I^-$  розраховується, виходячи із концентрації наступного розчину  $C^0_{KI}$  та рівноважної концентрації йоду:

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2}$$

$$C_{KI} = \tilde{N}^0_{KI} \frac{b}{a + b}$$

5. Розрахунок константи рівноваги для кожного із розчинів проводиться за формулою:

$$K_c = \frac{C_{I_2} C_{Fe^{2+}}^2}{C_{I^-}^2 C_{Fe^{3+}}}$$

6. Середня константа рівноваги для даної температури розраховується як напівсума значень  $K_c$ , що одержані для кожного з приготовлених розчинів. Аналогічно проводиться дослід при другій дослідній температурі.

Результати розрахунку константи рівноваги представляють у вигляді таблиці:

Дослід I (T=298K)		
	Колба I	Колба II
V( $Na_2S_2O_3$ ), мл		
C( $I_2$ ), моль/л		
C( $Fe^{2+}$ ), моль/л		
C( $Fe^{3+}$ ), моль/л		
$K_c$		
Середнє $K_c$		

7. Використовуючи одержані значення константи рівноваги при 2 температурах, розраховують тепловий ефект реакції:

$$\ln \frac{K_{T1}}{K_{T2}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \Delta H = R \ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

**Звіт по роботі повинен обов'язково мати:**

1. Описану методику виконання роботи.
2. Таблиці з результатами розрахунків рівноважних концентрацій, константи рівноваги, теплового ефекту досліджуємої реакції.
3. Висновки по роботі.

### ТЕМА 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

**Фізико-хімічний аналіз** встановлює кількісну залежність між

складом системи і якою-небудь фізичною властивістю, яку можна виміряти, наприклад, температурою кипіння, плавлення, тиском пари, електропровідністю та ін. Графічне зображення залежності якої-небудь властивості від складу системи чи іншого фактору її рівноваги (наприклад, тиску) називається **діаграмою стану**.

Одним із основних видів фізико-хімічного аналізу, що встановлює фазові перетворення, є **термічний аналіз**, який базується на спостереженні швидкості охолодження чи нагріву чистих речовин і сплавів. За отриманими даними будують криві залежності змінення температури сплаву даного складу від часу і за точками зламу кривих визначають температури кристалізації чи плавлення, утворення чи зникнення однієї з фаз. На основі кривих охолодження (чи нагріву) будують діаграми склад-температура кристалізації (плавлення), які називаються **діаграмами плавкості**, що являють часний випадок діаграм стану. Величина, що характеризує властивість (температура кристалізації), відкладається на ординаті, а склад – на абсцисі у вигляді вагових відсотків або мольних долей.

Діаграми стану дозволяють зробити висновки про взаємодію окремих речовин в системі, утворення нових хімічних сполук, твердих розчинів, їх склад та межу існування. Основна перевага методу термічного аналізу в тому, що немає потреби виділяти речовини, які утворюються, в чистому вигляді та аналізувати їх.

Для розгляду діаграми стану широко використовується теорія рівноваги гетерогенних систем і перш за все – **правило фаз Гіббса**, чи **закон рівноваги фаз**. Правило фаз дозволяє визначити умови при яких в даній замкнутій рівноважній системі зберігається число співіснуючих фаз.

Правило фаз встановлює зв'язок між числом ступенів свободи  $S$ , числом компонентів  $K$  і числом фаз  $\Phi$ :

$$S = K - \Phi + 2 \quad (18)$$

Воно вказує на можливе співіснування різних фаз в даній системі при наявності в них різних компонентів та на те, скільки умов можна вільно змінювати в цій системі, щоб не зникла яка-небудь існуюча фаза чи не утворилась умова.

Із формули (18) витікає, що кожна **нова фаза**, зменшує а кожний **новий компонент збільшує** число ступенів свободи.

У деяких випадках, коли в системі відсутня газова фаза, нехтують тиском пари при розрахунку рівноваги системи, де фази знаходяться в конденсованому стані. В таких випадках приймають,

що число ступенів свободи на 1 менше

$$C=K-\Phi+1 \quad (19)$$

і вважають, що діаграма температура кристалізації – склад системи побудована при постійному тиску.

Діаграми плавкості, що показують залежність температури початку кристалізації чи плавлення від складу системи бувають декількох видів.

У лабораторній роботі будуть розглядатись системи, що не утворюють хімічних сполук. Це системи, що складаються із речовин, які повністю взаєморозчиняються у рідкому стані і нерозчинні у твердому.

Такому типу систем відповідає певний тип діаграм плавкості (рис. 2), який називається діаграмою плавкості з простою евтектикою.

Діаграми плавкості будуть на основі кривих охолодження, отриманих для сумішей речовин різного складу. При одержанні кривих охолодження досліджують залежність від часу змінення температури суміші при її охолодженні чи нагріванні.

На рис.-2 схематично представлені криві охолодження і побудова діаграми стану системи з простою евтектикою.

При охолодженні розплаву індивідуального компонента А або В температура падає практично лінійно аж до температури кристалізації, при якій відбувається затвердіння компонента, і температура залишається постійною доти, поки весь розплав не закристалізується після чого температура знову продовжує знижуватися.

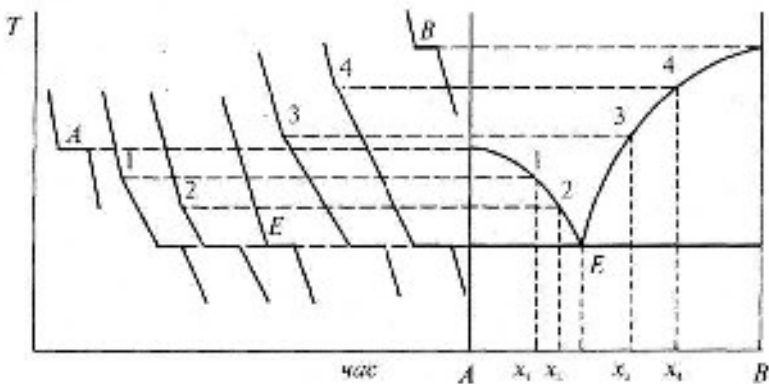


Рис. 2. Побудова діаграми стану за кривими охолодження

Внаслідок кристалізації компонента А (або В) виділяється те-

плота кристалізації, і швидкість охолодження зменшується — на кривій охолодження з'являється злам. Оскільки у процесі кристалізації склад і маса розплаву змінюються, то відбувається нелінійна зміна температури до досягнення евтектичної точки, при якій знову спостерігається температурна зупинка. Якщо первинний склад розплаву в точності відповідає евтектичному, на кривій охолодження спостерігається тільки одна температурна зупинка E. Температури, відповідні точкам зламу або зупинкам на кривих охолодження, переносять на діаграму стану (права частина рисунка) для відповідних складів і з'єднують плавними кривими. У більш складних випадках, ніж розглянутий, на кривій охолодження може бути кілька точок зламу або температурних зупинок.

На рис. 3 наведені наступні елементи діаграми плавкості системи з простою евтектикою.

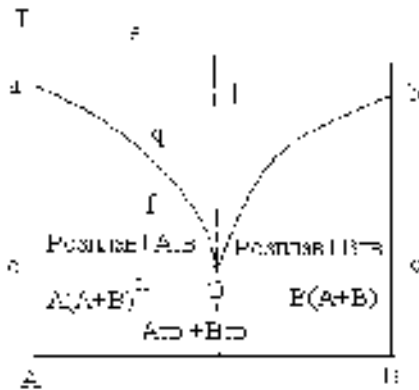


Рис. 3 Діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою

Основні елементи діаграми: область, що лежить вище лінії **aob** – однофазна область рідкого стану (розплав); області **aoc** та **bod** – двофазні, де існує розплав та один з відповідних компонентів (чи А, чи В) у твердому стані; область **AcdB** виключно область твердого двофазного стану  $A_{тв}+B_{тв}$ , при цьому **зліва** від точки евтектики – **точки О** – структура сплаву – це первинні кристали А і евтектична суміш (А+В), а **справа від точки О** – це первинні кристали В та евтектична суміш А+В. Евтектика – це не самостійна фаза, а тільки дисперсна суміш двох фаз А та В. Лінія **aob** – лінія **ліквідусу**. Перехід фігуративної точки сплаву, наприклад **точки e**, через лінію ліквідусу в точці **g** відповідає **початку процесу кристалізації**, появи

перших кристалів твердої фази (наприклад в точці **f**).

Лінія **cod** – **лінія солідуса**. При переході фігуративної точки діаграми через лінію солідуса (наприклад, в точці **n**) зникають останні сліди рідкої фази (розплаву) і нижче за неї сплав знаходиться у твердому стані.

**Точка O**, що відповідає стану розплаву, який одночасно насичений кристалами А та В, носить, назву **евтектичної точки**. **Склад розплаву**, що відповідає цій точці, називається **евтектикою**, горизонталь, що проведена крізь цю точку (**lo**) – евтектичною горизонталлю.

### ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗКУ ЗАДАЧ

1. Розрахуйте зміну тиску, необхідне для зміни температури плавлення льоду на 1 °С. При 0 °С ентальпія плавлення льоду дорівнює 333,5 Дж·г<sup>-1</sup>, питомі об'єми рідкої води й льоду рівні  $V_{ж} = 1,0002 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  й  $V_{л} = 1,0908 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

*Рішення.* Зміна об'єму при плавленні льоду дорівнює

$$V_p - V_{тв} = 1,0002 - 1,0908 = -0,0906 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} = -9,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{пл} H}{T \Delta V_{пл}} = \frac{333,5}{273,15(-9,06 \cdot 10^{-8})} = 1,348 \cdot 10^7 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = -133 \text{ атм} \cdot \text{К}^{-1}$$

Таким чином, при підвищенні тиску на 133 атм температура плавлення льоду знижується на 1 градус. Знак «мінус» показує, що при підвищенні тиску температура плавлення знижується.

*Відповідь.*  $\Delta p = 133 \text{ атм}$ .

2. Щільність твердого фенолу 1072 кг·м<sup>-3</sup>, рідкого 1056 кг·м<sup>-3</sup>, теплота його плавлення 1,044·10<sup>5</sup> Дж·кг<sup>-1</sup>, температура замерзання 314,2 К. Розрахуйте dP/dT и температуру плавлення фенолу при 5,065·10<sup>7</sup> Па.

*Рішення.* По рівнянню Клапейрона - Клаузиуса розраховуємо dP/dT:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T(V_p - V_{ме})}$$

$$\Delta V = \frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_{ме}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1,044 \cdot 10^5}{314,2 \cdot 0,014 \cdot 10^{-3}} = 2,373 \cdot 10^7 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dP} = 4,214 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Па}^{-1}$$

Щоб обчислити температуру плавлення при заданому зовнішньому тиску, приймаємо, що  $dT/dP$  в інтервалі тисків  $1,0132 \cdot 10^5 - 5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$  — величина постійна, дорівнює  $4,214 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Па}^{-1}$ . Тоді

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 4,214 \cdot 10^{-8} \int_{P_1}^{P_2} dP$$

та

$$T_2 = 314,2 + 4,214 \cdot 10^{-8} \cdot 10^7 = 316,33 \text{ K}$$

3. Обчисліть середню теплоту випару  $\text{CH}_4$  в інтервалі температур від 88,2 до 113 К, використовуючи наступні дані:

T, К.....	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
$P \cdot 10^{-3}$ , Па.....	8	13,31	26,62	52,24	101,3

Рішення. Розрахунок можна провести двома шляхами:

$$1) \Delta H_{\text{вип}} = 2,3 \cdot 8,314 \frac{112,2 - 88,2}{112,2 - 88,2} \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^3} = 8,62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

2) по рівнянню, з якого виходить, що залежність  $\lg P$  від  $1/T$  виражається прямою лінією (рис. 1).

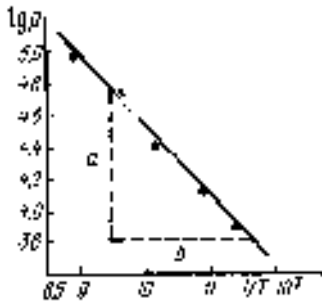


Рисунок 1. Залежність  $\lg P$  насиченого пару  $\text{CH}_4$  від зворотної температури.

Теплоту випару можна визначити по тангенсу кута нахилу прямої, що дорівнює:  $\text{tg} \alpha = -\Delta H_{\text{вип}} / 2,3R$ . Обчислюємо для наведених даних  $\lg P$  й  $1/T$ :

T, К.....	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
$P \cdot 10^{-3}$ , Па . .	8	13,31	26,62	52,24	93,40
$(1/T) 10^3$ ... .	11,37	10,89	10,21	9,62	8,94
$\lg P$ .....	3,903	4,124	4,425	4,726	4,972

Будуємо графік  $\lg P = f(1/T)$ , з якого виходить:



$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{a}{b} = -\frac{0,96}{2,22 \cdot 10^{-3}} = -432$$

$$\Delta H_f = 432 \cdot 2,3 \cdot 8,314 = 8,27 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Цей результат більше точний, ніж попередній, тому що обчислено на підставі п'яти дослідів (точне значення теплоти випару метану при нормальній температурі кипіння  $8,19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

4. Обчислите теплоту випару диетилового ефіру по рівняннях Клапейрона — Клаузиуса й Трутона, якщо при нормальній температурі кипіння ( $307,9 \text{ К}$ )  $dP/dT = 3,53 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}$ . Отриману величину зрівняйте з довідниковою.

Рішення. Обчислюємо теплоту випару, прийнявши, що пари підкоряються закону ідеальних газів й  $\Delta V \approx V_{\text{пар}}$ :

$$\Delta H_{\text{вип}} = 3,53 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 307,9 \cdot 9^2 \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

По рівнянню знаходимо

$$\Delta H_{\text{вип}} = 307,8 \cdot 21 = 6470 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$$

або

$$\Delta H_{\text{вип}} = 6470 \cdot 4,187 = 2,72 \cdot 10^4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

За даними довідника  $\Delta H_{\text{вип}} = 2,67 \cdot 10^4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , тобто відхилення від щирого значення при розрахунку  $\Delta H_{\text{вип}}$  по наближених рівняннях становить  $5,5 \%$ .

5. Залежність тиску пари (мм рт. ст.) від температури для рідкого металевого цинку виражається рівнянням

$$\lg P = -\frac{6697}{T} - 1,2 \lg T + 12,247$$

Обчислите теплоту випару ( $\Delta H_{\text{вип}}$ ) цинку при температурі плавлення ( $692,7 \text{ К}$ ).

Рішення. Теплоту випару цинку при  $692,7 \text{ К}$  розрахуємо по рівнянню, перетворивши його до виду

$$\Delta H_{\text{вип}} = \left( \frac{d \ln P}{dT} \right) RT^2$$

Диференціюючи рівняння залежності тиску пари рідкого металевого цинку від температури

$$\ln P = -\frac{6997 \cdot 2,3}{T} - 1,2 \ln T + 12,247 \cdot 2,3$$

одержуємо

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{6997 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T},$$

Обчислюємо  $\Delta H_{\text{вип}}$  при 692,7 К:

$$\Delta H_{\text{вип}} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,314 - 1,2 \cdot 8,314 \cdot 692,7 = 126,887 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

6. Залежність тиску насиченої пари мурашиної кислоти (мм рт. ст.) від температури виражається рівнянням:

$$\text{для твердої фази } \lg P = 12,486 - \frac{3160}{T}$$

$$\text{для рідкої фази } \lg P = 7,884 - \frac{1860}{T}$$

Обчислите координати потрійної точки (потр.т).

Рішення. Оскільки для рівноваги фаз у потрійній точці справедливе умова  $P_p^0 = P_{\text{тв}}^0$ , дорівнюємо друг до друга наведені рівняння й обчислюємо  $T_{\text{потр.т}}$  і  $P_{\text{потр.т}}^0$ :

$$12,486 - \frac{3160}{T_{\text{потр.т.}}} = 7,884 - \frac{1860}{T_{\text{потр.т.}}} \quad \text{звідки } T_{\text{потр.т.}} = 282,6 \text{ ДО}$$

$$\lg P_{\text{потр.т.}} = 7,884 - \frac{1860}{282,6} = 1,302$$

звідки

$$P_{\text{потр.т.}} = 20 \text{ мм рт. ст (} 2,666 \cdot 10^3 \text{ Па)}.$$

7. При 268,2 К, тиск насиченої пари твердого бензолу 2279,8 Па, а над переохолодженим бензолом (рідким) 2639,7 Па, Обчислите зміну енергії Гіббса в процесі затвердіння 1 моль переохолодженого бензолу при зазначеній температурі (пари бензолу вважати ідеальним газом) і вкажіть, оборотний або необоротний процес.

Рішення. Оскільки зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  не залежить від шляху процесу, приймаємо, що процес затвердіння складається із трьох стадій: 1) зворотний випар рідкого бензолу при тиску 2639,7 Па; 2) зворотне розширення пар до тиску 2279,8 Па; 3) зворотня конденсація пар у тверду фазу. Тоді

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Тому що 1-ша й 3-я стадії протікають при  $P$  і  $T = \text{const}$  зворотно, те  $\Delta G_1 = \Delta G_3 = 0$ , а

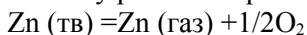
$$\Delta G_2 = RT \ln(P_{\text{тв}}^0 / P_p^0)$$

або

$$\Delta G_2 = \Delta G = 8,314 \cdot 268,2 \cdot 2,31 \lg \frac{2279,8}{2639,7} = -326,18 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Результат указує на незворотність даного процесу.

8. Визначити константу рівноваги реакції



і парціальні тиски продуктів реакції при 1200°K, якщо  $Q_p = -112740$  кал,  $i(\text{O}_2)=2,8$ ;  $i(\text{Zn}) = 1,5$ .

Рішення. Наведені в умові дані достатні лише для застосування наближеного рівняння Нернста.

Визначаємо  $\Delta i$  й  $\Delta n$ :

$$\Delta i = 1/2 \cdot 2,8 + 1,5 = 2,9; \Delta n = 1,5.$$

Підставивши в рівняння  $\Delta H_{298}^0 = 112740$ ;  $\Delta i = 2,9$  й  $\Delta n = 1,5$ , одержуємо:

$$\lg K_p = - \frac{112740}{4,57 \cdot 1200} + 1,5 \cdot 1,75 \lg 1200 + 2,9 = -9,5750$$

$$K_p = 2,66 \cdot 10^{-10}$$

З рівняння реакції видно, що  $p(\text{Zn}) = 2p(\text{O}_2)$ , тому

$$K_p = 2P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} = 2P_{\text{O}_2}^{3/2}$$

або

$$2,66 \cdot 10^{-10} = 2P_{\text{O}_2}^{3/2}$$

звідки

$$P_{\text{O}_2} = 2,66 \cdot 10^{-7}$$

$$P_{\text{Zn}} = 5,2 \cdot 10^{-7}$$

9. На рисунку наведена діаграма плавкості двохкомпонентної системи, що складає з речовин А і В. Визначите, яку кількість речовини А необхідно додати до 200 г сплаву, що містить 30% речовини А, щоб підвищити температуру початку кристалізації до 360°С.

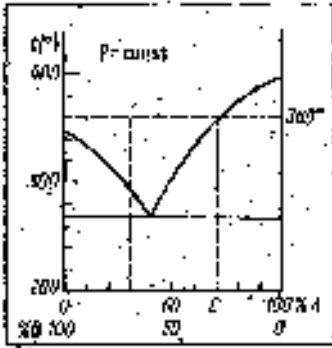


Рисунок .

Рішення. Сплав, температура початку кристалізації якого  $360^{\circ}\text{C}$ , містить 71% речовини А і 29% речовини В (точка. С на діаграмі). Позначимо через  $x$  кількість речовини, що додається до вихідного сплаву, А. Тоді склад сплаву, що починає кристалізуватися при  $360^{\circ}\text{C}$ , виразиться так:

$$71 = \frac{200 \frac{30}{100} + x}{200 + x} \cdot 100 = \frac{60 + x}{200 + x}$$

$$x = 283 \text{ г.}$$

У чисельнику - сумарна кількість речовини А в сплаві, а в знаменнику - маса сплаву,  $x$  - маса речовини, що додається до сплаву А.

10. На рисунку наведена діаграма плавкості двухкомпонентної системи. У якому, співвідношенні необхідно взяти евтектичні сплави  $\text{Э}_1$  й  $\text{Э}_2$ , щоб при їхній сплавці можна було одержати хімічну сполуку?

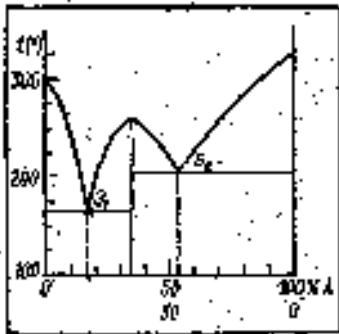


Рисунок .

Рішення. Користуючись діаграмою, знаходимо сполуки евтектичних сумішей:  $\mathcal{E}_1$  – 16% А и 84% В,  $\mathcal{E}_2$  – 54 % А и 46% В. Склад хімічної сполуки – 35% речовини А и 65% речовини В. Розрахуємо, яку кількість сплаву  $\mathcal{E}_2$  необхідно змішати з 100 г сплаву  $\mathcal{E}_1$ , щоб одержати, хімічну сполуку.

Позначаючи кількість  $\mathcal{E}_2$  через  $x$ , одержимо:

$$35 = \frac{100 \cdot \frac{16}{100} + x \cdot \frac{54}{100}}{100 + x}$$

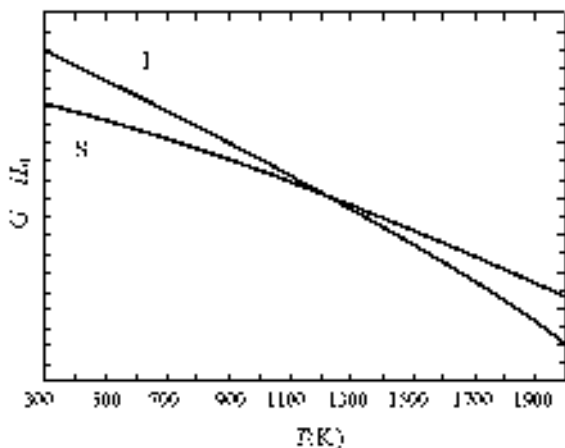
$$x = 100 \text{ г}$$

У чисельнику – кількість речовини А, а в знаменнику – сумарна кількість сплавів  $\mathcal{E}_1$  й  $\mathcal{E}_2$ .

Таким чином, для одержання хімічної сполуки необхідно змішати 50% сплаву  $\mathcal{E}_1$  й 50% сплаву  $\mathcal{E}_2$ .

### ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РІШЕННЯ

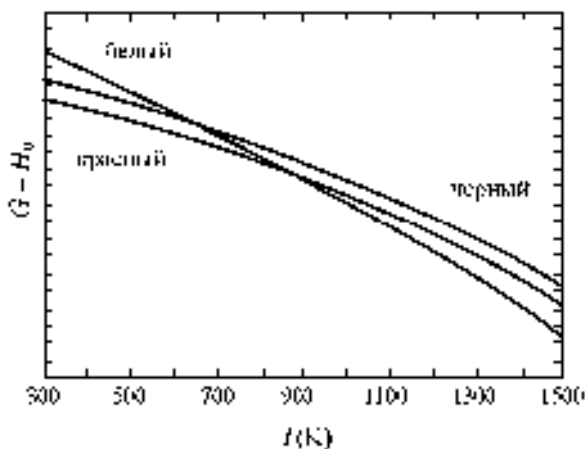
1. Система містить хімічні елементи А, В, С, що утворюють у газовій фазі молекули АВ,  $A_2B_2$ ,  $B_2C$  й  $A_3B_2$ . Укажіть компонентну сполуку системи.
2. Визначите число компонентів і число незалежних реакцій у системі, що складається з:
  - а)  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $NH_4Cl_{(r)}$ ;
  - б)  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_{(r)}$ ,  $H_2O_{\lambda(r)}$ ;
  - в)  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $HCl_{(r)}$ ,  $HBr_{(r)}$ .
3. Визначите число ступенів волі перерахованих систем:
  - а)  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_{(r)}$ ;
  - б)  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_{(r)}$ ,  $H_2O_{(ж)}$ .Як зміниться варіантність систем (а, б), якщо:
  - 1) системи перебувають у зовнішнім полі;
  - 2) у системі загальмовані всі хімічні перетворення?
4. На малюнку зображені температурні залежності енергій Гіббса фаз германія. Визначите, яка фаза буде термодинамічно стабільна при температурі:
  - а) 700 К,
  - б) 1500 К?



5. На малюнку зображені температурні залежності енергій Гіббса фаз фосфору. Визначте, яка фаза буде термодинамічно стабільна при температурі:

- а) 500 К,
- б) 1300 К.

Яка фаза може існувати тільки як метастабільна?



6. Розрахуйте тиск, при якому дві форми  $\text{CaCO}_3$  - кальцит й арагоніт - перебувають у рівновазі при  $25^\circ\text{C}$ .  $\Delta_f G^0$  кальциту й арагоніту при  $25^\circ\text{C}$  рівні  $-1128,79$  й  $-1127,75$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  відповідно. Прийміть, що щільності кальциту й арагоніту рівні  $2,71$  й  $2,93$   $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  відповідно, та не залежать від тиску.

7. Розрахуйте температуру, при якій дві форми  $\text{CaCO}_3$  - кальцит й арагоніт - перебувають у рівновазі при тиску 1 атм. При  $25^\circ\text{C}$   $\Delta_f G^0$  кальциту й арагоніту рівні  $-1128,79$  й  $-1127,75$  кДж·моль $^{-1}$  відповідно, а  $\Delta_f H^0$  равны  $-1206,92$  и  $-1207,13$  кДж·моль $^{-1}$  соответственно. Считайте, что  $\Delta C_p = 0$ .

8.  $\Delta_f G^0$  рідкої й газоподібної води при  $25^\circ\text{C}$  рівні  $-237,129$  й  $-228,572$  кДж·моль $^{-1}$  відповідно. Розрахуйте тиск пари води при  $25^\circ\text{C}$ .

9. Щільності рідкого й твердого олова при температурі плавлення ( $231,9^\circ\text{C}$ ) рівні  $6,980$  г·см $^{-3}$  й  $7,184$  г·см $^{-3}$  відповідно. Ентальпія плавлення олова равна  $1,690$  ккал·моль $^{-1}$ . Определите температуру плавления олова под давлением 500 атм. Молярная масса олова равна  $118,7$  г·моль $^{-1}$ .

10. При замерзанні бензолу ( $5,5^\circ\text{C}$ ) його щільність змінюється від  $0,879$  г·см $^{-3}$  до  $0,891$  г·см $^{-3}$ . Ентальпія плавлення дорівнює  $10,59$  кДж·моль $^{-1}$ . Визначте температуру плавлення бензолу при тиску 1000 атм.

11. Щільності рідкої й твердої ртуті при температурі плавлення ( $-38,87^\circ\text{C}$ ) рівні  $13,690$  й  $14,193$  г·см $^{-3}$  відповідно. Ентальпія плавлення ртуті дорівнює  $2,33$  кал·г $^{-1}$ . Визначте температуру плавлення ртуті при тиску 3000 атм.

12. Температура кипіння рідкого метанолу дорівнює  $34,7^\circ\text{C}$  при тиску 200 Торр й  $49,9^\circ\text{C}$  при тиску 400 Торр. Знайдіть температуру кипіння метанолу при нормальному тиску.

13. Тиск пари диетилового ефіру при  $10^\circ\text{C}$  дорівнює 286,8 Торр, а при  $20^\circ\text{C}$  – 432,8 Торр. Визначте мольну ентальпію випари й нормальну температуру кипіння ефіру.

14. Тиск пари дихлорметану при  $24,1^\circ\text{C}$  дорівнює 400 Торр, а його ентальпія випару дорівнює  $28,7$  кДж·моль $^{-1}$ . Розрахуйте температуру, при якій тиск пари буде дорівнює 500 Торр.

15. Тиск пари твердого  $\text{CO}_2$  дорівнює 133 Па при  $-134,3^\circ\text{C}$  й 2660 Па при  $-114,4^\circ\text{C}$ . Розрахуйте ентальпію сублимації.

16. Тиск пари (Торр) рідини в інтервалі температур 200 - 260 К описується рівнянням:

$$\ln p = 16,255 - 2501,8/T.$$

Розрахуйте ентальпію випари й нормальну точку кипіння рідини.

17. Тиск пари (Торр) рідкого бензолу  $\text{C}_6\text{H}_6$  між  $10^\circ\text{C}$  й  $80^\circ\text{C}$  описується рівнянням:

$$\lg p = 7,960 - 1780/T.$$

Розрахуйте ентальпію випари й нормальну точку кипіння

бензолу.

**18.** Тиск пари рідкого нафталіну  $C_{10}H_8$  дорівнює 10 Торр при  $85,8^\circ C$  й 40 Торр при  $119,3^\circ C$ . Визначите ентальпію випари, нормальну точку кипіння й ентропію випару в нормальній точці кипіння.

**19.** Нормальна крапка кипіння гексану дорівнює  $69,0^\circ C$ . Оцініте:

а) мольну ентальпію випару;

б) тиск пари гексану при  $25^\circ C$  й  $60^\circ C$ .

**20.** При  $0^\circ C$  ентальпії випари й плавлення води рівний  $595$  й  $79,7$  кал $\cdot$ г $^{-1}$  відповідно. Тиск пари води при  $0^\circ C$  дорівнює 4,58 Торр. Розрахуйте тиск пари льоду при  $-15^\circ C$ , вважаючи, що зміна ентальпії не залежить від температури.

**21.** Розрахуйте температуру кипіння води на вершині Евересту (висота 8850 м). Ентальпію випару води прийміть рівної  $40,67$  кдж $\cdot$ моль $^{-1}$ . Для розрахунку атмосферного тиску на вершині скористайтеся барометричною формулою.

**22.** Оцтова кислота має наступні тиски насиченої пари:

$T, K$	363	383	403
$p, \text{Торр}$	293	583	1040

За цим даними розрахуйте ентальпію випару оцтової кислоти.

Поясніте відмінність від табличного значення  $24,35$  кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ .

**23.** Тиск пари (у Торр) твердого й рідкого  $SO_2$  виражається рівняннями:

$$\lg p_{(тв)} = 10,5916 - 1871,2/T,$$

$$\lg p_{(р)} = 8,3186 - 1425,7/T.$$

Розрахуйте температуру, тиск й  $\Delta_{пл}(SO_2)$  у потрібній крапці.

**24.** Тиск пари (у Торр) над тверд і рідким  $UF_6$  виражається рівняннями

$$\lg p_{(тв)} = 10,648 - 2559,5/T,$$

$$\lg p_{(р)} = 7,540 - 1511,3/T.$$

Розрахуйте температуру, тиск й  $\Delta_{пл}(UF_6)$  у потрібній крапці.

**25.** Тиск пари над твердим  $Cl_2$  дорівнює 352 Па при  $-112^\circ C$  й 35 Па при  $-126,5^\circ C$ , а тиск пари над рідким  $Cl_2$  дорівнює 1590 Па при  $-100^\circ C$  й 7830 Па при  $-80^\circ C$ . Визначите координати потрібної точки й  $\Delta_{пл}H(Cl_2)$ .

**26.** Тиск пари над твердим  $C_6H_6$  дорівнює 299 Па при  $-30^\circ C$  й 3270 Па при  $0^\circ C$ , а тиск пари над рідким  $C_6H_6$  дорівнює 6170 Па при  $10^\circ C$  й 15800 Па при  $30^\circ C$ . Визначите координати потрібної точки й  $\Delta_{пл}H(C_6H_6)$ .

**27.** Тиск пари над твердим  $SnBr_4$  дорівнює 0,116 Торр при  $9,8^\circ C$  й



0,321 Торр при 21,0 °С, а тиск пари над рідким SnBr<sub>4</sub> дорівнює 0,764 Торр при 30,7 °С й 1,493 Торр при 41,4 °С. Визначите координати потрійної точки й  $\Delta_{\text{пл}}H$  (SnBr<sub>4</sub>).

**28.** Тиск пари 2,2-диметилбутанола-1 (Торр) виражається рівнянням:  
$$\lg p = -4849,3/T - 14,701 \lg + 53,1187.$$

Розрахуйте:

- а) нормальну точку кипіння;
- б) ентальпію випару в нормальній точці кипіння;
- в) ентальпію випару при 25 °С.

**29.** Залежність тиску пари ртуті (Торр) від температури виражається рівнянням:

$$\lg p = -3308/T - 0,8 \lg + 10,373.$$

Розрахуйте:

- а) нормальну точку кипіння ртуті;
- б) ентальпію випару ртуті в нормальній точці кипіння.

**30.** Розрахуйте тиск пари води при 200 °С, приймаючи, що:

- а)  $\Delta_{\text{вип}}H = 40,67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  та не залежить від температури;
- б)  $\Delta C_p = -42 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

**31.** Визначите температуру перегонки гліколю при тиску у вакуумній системі 20 Торр, якщо нормальна температура кипіння становить 470 К, а ентальпія випару дорівнює 49,63 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**32.** Яка частина ентальпії випару води витрачається на розширення водяної пари?

**33.** Рідина перебуває в рівновазі зі своєю парою в посудині об'ємом  $V$ . Кількість рідини дорівнює  $n_p$ , пари -  $n_n$ . Знайдіть теплоємність цієї системи. Прийміть, що об'ємом рідини в порівнянні з об'ємом посудини можна знехтувати.

**34.** Відомо, що теплоємність насиченої пари може бути й позитивною й негативною величиною. Запропонуйте фізичну інтерпретацію такого факту.

**35.** Покажіть, як змінюється з температурою об'єм пари, що перебуває в рівновазі з рідиною. Укажіть прийняті допущення.

**36.** Покажіть, як залежить від температури ентальпія фазового переходу уздовж кривої фазової рівноваги:

- а) при рівновазі конденсованої фази з паром (ідеальним газом);
- б) при рівновазі двох конденсованих фаз ( $\Delta V = \text{const}$ ).

### Лабораторна робота №3.

**Тема : побудова діаграми плавкості двокомпонентної системи ментол – резорцин.**

**Мета :** вивчити метод термічного аналізу на прикладі суміші ментол – резорцин ; навчитись знімати криві охолодження і будувати на їх основі діаграму плавкості.

**Обладнання :** набір пробірок ; водяна баня ; термометри на  $150^{\circ}\text{C}$  ; секундомір ; технохімічні ваги.

**Матеріали та реактиви :** чисті реактиви – ментол та резорцин ; суміші ментолу та резорцину відомого складу.

**Контрольні запитання .**

1. У яких координатах будують діаграми стану для двокомпонентних систем? Які спрощення використовують при побудові об'ємних та плоских діаграм стану?
2. Наведіть діаграму стану двокомпонентної системи з простою евтектикою. Вкажіть стани системи у різних областях діаграми та поясніть зміст смуг на діаграмі. Вкажіть криві ліквідуса та солідуса.
3. Як визначити на діаграмі склад рівноважних фаз для даної фігуративної точки системи ? Як визначити маси співіснуючих фаз ?
4. Що таке евтектична суміш ? Евтектична температура ? Скільки фаз та ступенів свободи має система в евтектичній точці?
5. Що являє собою термічний аналіз ? Чи можна передбачити характер кривих охолодження ? З чим пов'язані відмінності кривих охолодження чистих речовин та їх сумішей?

**Завдання роботи.**

1. Визначити температуру початку кристалізації для чистих речовин та їх сумішей.
2. Зняти криві охолодження для двох, трьох сумішей з метою визначення евтектичної точки.
3. Побудувати діаграму плавкості (стану) системи в координатах : температура початку кристалізації – склад системи.
4. Використати правило фаз Гіббса до досліджуємої системи.

### **Експериментальна частина**

У вісім аналітичних пробірок всипати по 0,5 г (у кожену пробірку) сумішей ментолу і резорцину наступного складу.

Компоненти суміші	% речовини у пробірці							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Резорцин	0	15	30	45	60	75	90	100
Ментол	100	85	70	55	40	25	10	0

Пробірки з сумішами та чистими речовинами закрити термометром на 150°C з гумовим кільцем, що виконує роль корку, та встановити пробірки у штативі. В стакані чи у водяній бані нагріти воду до кипіння і **обережно** занурити туди одну з пробірок з сумішшю (а не з чистим компонентом).

Коли суміш у пробірці розплавиться і добре нагріється вище своєї температури плавлення, пробірку витирти насухо рушником і перенести в більш широку пробірку, що грає роль повітряної сорочки. Далі зняти криву охолодження: включити секундомір і через кожні 10 секунд записувати показання термометра. **Весь час перемішувати** розплав термометром (обережно!) і відмічати **появу перших кристалів**. Після цього перемішування суміші **завершити** і продовжити знімати криву далі **до повного затвердіння** – виділення **евтектичної суміші**. Після цього зробити ще 3 – 4 заміри температури і завершити спостереження.

Якщо температура евтектики буде близька до кімнатної температури, пробірку з сумішшю занурити у холодну воду з льодом для одержання більш точних результатів.

Результати спостереження записати у таблицю 1 для кривої охолодження. Описану вище процедуру провести тільки для сумішей № 2,3,4 або № 3, 4, 5 (за вибором).

За одержаними даними збудувати криву охолодження у координатах: змінення температури – час.

**Табл.1.** Залежність температури суміші від часу.

Температура суміші			
Сек.	№2(суміш)	№3(суміш)	№4(суміш)
10			
20			
і т. д.			

На кривій охолодження визначити температуру початку кристалізації за зменшенням нахилу кривої та евтектичну температуру за появою горизонтальної ділянки на кривій в точці

кінця кристалізації всієї суміші.

Для чистих речовин і сумішей, що залишились визначити **тільки температуру початку кристалізації**. Для цього речовину в пробірці розплавити на водяній бані, трохи перегріваючи розплав. Далі перенести пробірку в іншу, що виконує роль повітряної сорочки і при безперервному перемішуванні розплав за допомогою термометру, відмітити **температуру появи перших кристалів**. Результати записати у таблицю 2 і збудувати діаграму плавкості (стану) двокомпонентної системи : ментол – резорцин.

**Таблиця 2.** Залежність температури кристалізації від складу суміші.

№ суміші	% склад		Температура початку кристалізації	Склад і температура евтектики
	Резорцин	Ментол		

**Звіт по роботі повинен обов'язково мати :**

1. Описану методику виконання роботи.
2. Таблиці з результатами вимірів.
3. Побудовані на міліметрівці криві охолодження (температура - час) та діаграму плавкості системи ментол – резорцин.
4. Склад евтектики, евтектичну температуру.
5. Висновок.

## Лабораторна робота №4

**Тема: термічний аналіз системи аспірин-фенацетин.**

**Мета:** провести термічний аналіз на прикладі суміші аспірин-фенацетин; навчитись знімати криві охолодження і будувати на їх основі діаграму плавкості.

**Обладнання:** набір пробірок; водяна баня; термометри на 150 С°, секундомір; технохімічні вани.

**Матеріали та реактиви:** Чисті речовини аспірину та фенацин та суміші на їх основах

**Контрольні запитання** (див.лаб.роб. №3).

**Завдання роботи.**

1. Визначити температури початку і кінця плавлення сумішей рідкого складу
2. Збудувати діаграму плавкості, визначити евтектичну точку та склад евтектичної суміші.

3. Відмітити чотири області на діаграмі, описати склад фаз в кожній з них, визначити ступінь свободи в цих областях, , на лініях діаграми та в евтектичній точці

термічний аналіз може бути заснований для аналізу бінарних сумішей. Для цієї цілі служить спрощений метод спостереження **початку та кінця** плавлення невеликої кількості сумішей у вузьких капілярах.

Температури плавлення і кристалізації співпадають між собою тільки для чистих речовин, а для сумішей вони різняться

Якщо взяти розплави, що відрізняються за складом, то **кристалізація** їх почнеться при різних температурах, закінчиться вона для всіх сумішей при **одній і тій же температурі, температурі евтектики**.

Якщо, навпаки, нагрівати тверді суміші різного складу, то **початок плавлення** буде проходити при найбільш низькій евтектичній температурі, однаковій для всіх сумішей, а кінець плавлення – при різних температурах, що співпадають з температурами **початку кристалізації** тих же сумішей.

#### Експериментальна частина

Приготувати 10 сумішей аспірин-фенацетин різного складу по 0,2-0,5 г кожна у співвідношеннях, що вказані в таблиці 1. Приготовлені суміші ретельно розтерти у ступці і щільно заповнити ними капіляри (1 мм діаметром та довжиною 3 см), що запаяні з одного боку. Для щільного заповнення капіляру використовують тонкі скляні нитки.

Визначення температури плавлення проводять за звичайною методикою. капіляр прикріплюють гумовим кільцем до термометру (на 150 С°) так, щоб запаяний його кінець був на рівні кульки термометру. Термометр з капіляром опускають в пробірку, що служить повітряною сорочкою. Пробірка поміщається в масляну або гліцеринову баню, яка нагрівається дуже повільно так, щоб за 1 хвилину температура піднялась приблизно на 4 С°. Спостереження ведуть при інтенсивному освітленні капіляра.

Відмічають показання термометра в момент **початку плавлення** (евтектична точка) та **кінця плавлення** (лінія ліквідусу). Вимірювання проводять для всіх сумішей. отримані дані заносять у таблицю.

Таблиця 1

склад суміші	Аспірин	100	80	70	60	50	40	30	20	10
	Фенацетин	0	20	30	40	50	60	70	80	90
	Температура початку плавлення									
	Температура кінця плавлення									

Евтектична точка цієї системи лежить при  $102,5^{\circ}$  склад евтектики 47 % аспірину та 53 % фенацетину.

Аналогічні діаграми можна побудувати й для інших лікарських емульсій, що наведені у табл. 2.

Склад суміші		температура евтектики	склад евтектики, %	
I	II		I	II
пірамідон-аспірин		73	47	53
Пірамідон-фенацетин		8,6	64	36
люмінал-фенацетин		122,5	40	60

#### Звіт по роботі повинен обов'язково мати

1. Описану методику використання роботи
2. Таблиці з розрахунками вимірів
3. Побудована на міліметровці діаграма плавкості дослідженої системи.
4. Склад евтектики, евтектична температура.
5. Висновки

#### ТЕМА 4. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчин – це однофазна гомогена система, яка складається з двох або більше компонентів і продуктів їх взаємодії. Склад розчину можна змінювати безперервно в певних межах. Тиск насиченої пари – дуже важлива властивість розчинів, з якою пов'язаний ряд інших властивостей. **В ідеальних розчинах**, де дуже близькі сили взаємодії між однаковими і різними молекулами, між тиском насиченої пари існує проста лінійна залежність. Це визначається **законом Рауля**:

парціальний тиск насиченої пари, якого-небудь  $i$ -того компонента над розчином пропорційний мольній частці цього компоненту в розчині і тиску пари над чистим компонентом:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i \quad (20)$$

де  $p_i$ —тиск насиченої пари над розчином;

$p_i^0$ — тиск насиченої пари над чистим компонентом;

$x_i$ —мольна частка  $i$ -того компонента.

Якщо умовно прийняти, що в бінарному розчині мольну частку розчинника позначити індексом 1, а розчиненої речовини без індексу, то рівняння (1) можна переписати:

$$p_1 = p_1^0 \cdot (1-x) \quad (21)$$

де  $p_1$ —тиск насиченої пари над розчином;

$p_1^0$ — тиск насиченої пари над чистим розчинником;

$(1-x)$ —мольна частка розчинника, т.к.  $x_1 + x = 1$

Закон Рауля має і інше формулювання: відносне зниження тиску насиченої пари, якого-небудь компоненту над розчином дорівнює мольній частці цього компоненту в розчині

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x \quad (22)$$

Графічно ця залежність показана на рисунку 4.

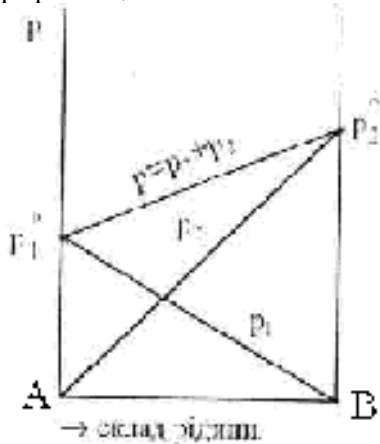


Рисунок 4. Залежність загального тиску та парціального тиску пари компонентів над ідеальним розчином (А-розчиник, В-розчинена речовина).

Для **реальних** розчинів спостерігаються відхилення від закону Рауля. Відхилення обумовленні фізичними і хімічними причинами: дипольна взаємодія, різна інтенсивність Ван-Дер-Ваальсових сил, вплив водневого зв'язку, дисоціація, сольватація, адсорбція. Для реальних розчинів спостерігаються негативні і позитивні відхилення від законів ідеальних розчинів.

**Позитивні відхилення:** тиск насиченої пари реального розчину більше за тиск пари ідеального розчину. Зовнішні прояви позитивного відхилення: утворення таких розчинів, як правило, проходить з поглинанням тепла ( $\Delta H > 0$ ) і збільшенням об'єму ( $\Delta V > 0$ ). Позитивні відхилення обумовленні перевагою взаємодії між молекулами одного сорту:  $E_{AB} < 1/2(E_{AA} + E_{BB})$ . Це сприяє переходу молекул із розчину в газову фазу, що призводить до збільшення випаровування і підвищення тиску насиченої пари над розчином (рис. 5а). При цьому збільшується хімічний потенціал компоненту та його активність ( $\gamma > 1$ ). Приклади таких розчинів: вода-метанол, ацетон-етанол, ацетон-бензол та інші.

**Негативні відхилення:** тиск насиченої пари реального розчину менше за тиск пари ідеального розчину. Зовнішні прояви позитивного відхилення: утворення таких розчинів, як правило, проходить з виділенням тепла ( $\Delta H < 0$ ) і зменшенням об'єму ( $\Delta V < 0$ ). Обумовленні негативні відхилення переважною взаємодією між молекулами різного сорту:  $E_{AB} > 1/2(E_{AA} + E_{BB})$ . Внаслідок цього теплота випаровування компонентів з розчину виявляється більшою, ніж чистого компоненту. Тут тиск насиченої пари виявляється меншим, ніж відповідних найпростіших розчинів (рис.5б). Приклади таких розчинів: водні розчини хлоридної, нітратної кислот, розчини ацетону і бензолу в хлороформі.



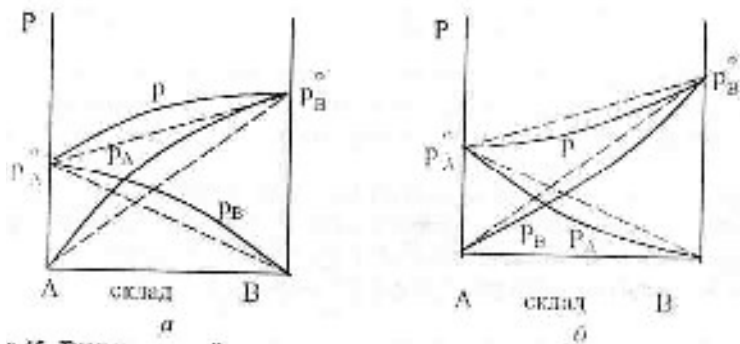


Рисунок 5. Тиск насиченої пари над розчином з відхиленням від закону Рауля: а–позитивним; б–негативним.

#### 4.1. Рівновага рідина–пар

При випаровуванні бінарного розчину між рідиною і парою встановлюється рівновага, яка може бути охарактеризована 3 параметрами: тиск, температура, склад обох фаз.

Зв'язок між зміною складу рівноважних фаз і зміненням тиску та температури вперше був розглянутий Д.П. Коноваловим у вигляді I та II законів.

**I Закон Коновалова.** Тиск пари над розчином зростає при збільшенні в рідині концентрації того компонента, вміст якого в парі більший, ніж у розчині.

Температура кипіння розчину зменшується при збільшенні в рідині концентрації того компонента, вміст якого в парі більший, ніж у розчині.

На рисунку 6 (криві а, б), представлені діаграми рідких розчинів, що підпорядковуються першому закону Коновалова.

Розділяти на складові чисті компоненти бінарний розчин можна шляхом дистиляції, фракційної перегонки та ректифікації.

**Дистиляцією** називається процес розділення розчину на складові частини шляхом перегонки. Розділення взагалі відбувається тим легше, чим більш розрізняються по складу рівноважні рідина та пара. Для кількісної характеристики розчину в цьому відношенні використовують коефіцієнт розділення  $\alpha$ .

У найпростіших системах:

$$\alpha = \frac{D_A^0}{D_B^0} \quad (23)$$

де  $P_A^0$  – тиск насиченої пари компонента А;

$P_B^0$  – тиск насиченої пари компонента В.

Компонент А більш леткий ніж В.

**Дробна або фракційна перегонка** – розділення розчину на складові компоненти шляхом відбору окремих фракцій конденсата з наступною повторною їх дистиляцією, та фракційною конденсацією.

**Ректифікація** – розділення розчину на складові компоненти шляхом безперервної фракційної перегонки, де операції конденсації та дистиляції автоматизується.

**II Закон Коновалова.** Екстремуми на кривих залежності тиску пари (або температури кипіння) від складу розчину відповідають такій рівновазі розчину та насиченої пари, при якій склад обох фаз однаковий (або в точках екстремума склад рідини співпадає зі складом пари).

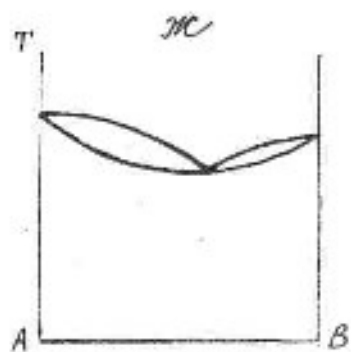
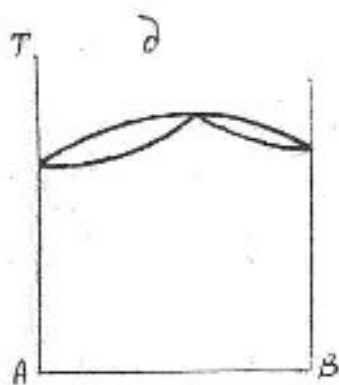
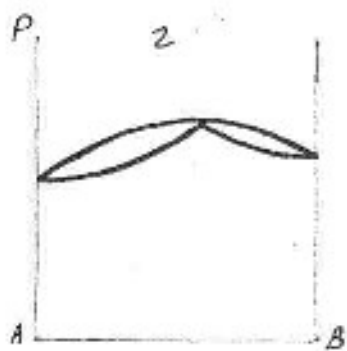
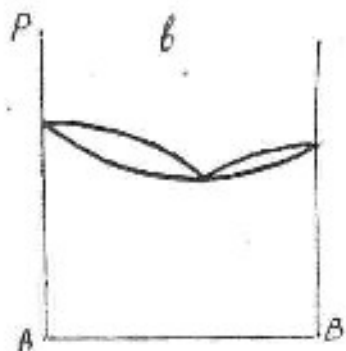
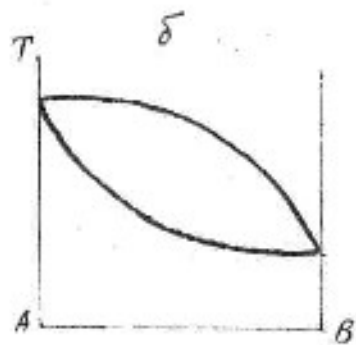
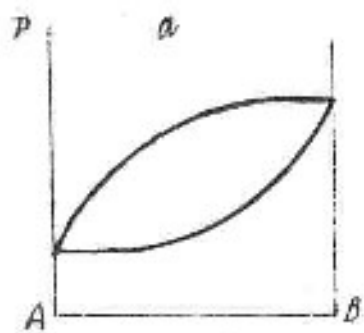


Рисунок 6. Діаграми рідких розчинів.

На рисунку 6 (криві в–ж), представлені діаграми рідких розчинів, що підпорядковуються другому закону Коновалова.

Розділення азеотропних сумішей на окремі компоненти шляхом прямої перегонки не можливе, так як, при перегонці утворюється конденсат того ж складу. Тому азеотропні суміші називаються постійно киплячими, або нероздільно киплячими. До азеотропних сумішей відносяться наприклад водні розчини хлоридної, нітратної, сульфатної кислот, етанолу та інші. Змінити співвідношення компонентів таких сумішей можна: а) перегонкою при підвищеному або зниженому тиску; б) перегонкою в присутності третього компоненту.

#### 4.2. Коефіцієнт розподілу речовини у двох розчинниках, що не змішуються. Екстракція.

Якщо в систему, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, додати третій компонент, то він розподіляється в них у певному співвідношенні. Умовою рівноваги речовини, що розподілена між двома фазами, є рівність її хімічних потенціалів в обох фазах  $\mu_3^1 = \mu_3^2$ .

Якщо припустити, що ми маємо справу з ідеальною системою, то рівняння для хімічного потенціалу запишеться так:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (24)$$

Тому, виходячи з умови рівноваги розподілу цього третього компоненту між двома рідкими фазами, запишемо

$$\mu_3^{01} + RT \ln x_3^1 = \mu_3^{02} + RT \ln x_3^2 \quad (25)$$

де  $x_3^1$  і  $x_3^2$ , - молярні частки розподіленого третього компонента в першій і другій фазах.

Після перетворення рівняння (2) одержимо

$$\ln \frac{x_3^1}{x_3^2} = \frac{\mu_3^{02} - \mu_3^{01}}{RT} = f(T) = const, \quad (26)$$

При сталій температурі підлогарифмічний вираз теж величина стала. Тоді

$$\frac{x_3^1}{x_3^2} = K_{розп} = f(T) = const, \quad (27)$$

Величина  $K_{розп}$  називається **константою розподілу**. Ця величина залежить від температури.

У випадку, коли розчини є неідеальними, мольні частки

замінюються на активності:

$$\frac{a_3'}{a_3''} = K_{\text{розн}}, \quad (28)$$

Якщо розчини достатньо розбавлені і підкоряються рівнянням гранично розведених розчинів, то коефіцієнт розподілу може також виражатись через мольно-об'ємні концентрації (наприклад моль/л)

$$\frac{c_3'}{c_3''} = K_{\text{розн}}, \quad (29)$$

Виходячи з вище зазначеного, Нернст сформулював закон;

**Розподіл кожної розчиненої речовини між двома фазами визначається індивідуальним коефіцієнтом розподілення, величина якого не залежить від того чи присутні інші речовини.**

Із закону розподілення витікає, що речовину, яка розчинена в одному розчиннику, можна виділяти із розчину, додаваючи до нього другий розчинник, що не змішується з першим. Таке виділення розчинної речовини з розчину називається **екстракцією**. Екстракцію широко застосовують у хімії, фармхімії для виділення з рослинної сировини ефірних масел, алкалоїдів та інших фізіологічно активних речовин.

Екстракція може бути однократною, коли екстрагент добавляється в один прийом, і дробною, коли додавання екстрагента здійснюється порціями в декілька прийомів. Після добавлення екстрагента, струшування і відстоювання проводять розділення фаз і визначають масу екстрагованої речовини яким-небудь аналітичним або фізико-хімічним методом. Для оцінки ступеню виділення необхідно порівняти масу екстрагованої речовини з теоретично можливою. Припустимо, що у водному розчині, об'єм якого  $V_1$  м<sup>3</sup>, міститься  $m_0$  кг речовини. Екстракцію проводять однократно органічним екстрагентом, об'єм якого  $V_2$  м<sup>3</sup>. Після переходу в екстрагент маси  $m_2$  речовини встановлюється рівновага з відповідними рівноважними концентраціями у водній і органічній фазах:

$$c_i^B = \frac{m_1}{V_1}; \quad c_i^0 = \frac{m_2}{V_2} = \frac{m_0 - m_1}{V_2}; \quad (30)$$

де  $m_1$  — маса речовини, що залишилась неекстрагованою внаслідок однократної екстракції,  $c_i^B$  і  $c_i^0$  — її концентрації у водній і органічній фазах відповідно.

Приймаючи, що коефіцієнти активності в обох фазах рівні одиниці за законом розподілення, матимемо

$$K_{p^{n-1}} = \frac{c_1^n}{c_2^n} = \frac{(m_0 - m_1)V_1}{m_1 V_2} \quad (31)$$

звідкіля

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{KV_2 + V_1} \quad (32)$$

Для дробної екстракції рівняння запишеться так

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^n \quad (33)$$

де  $m_n$  - маса речовини, що залишається в розчині після  $n$  екстракцій;  $V_2/n$  - об'єм порції екстрагента;  $n$  - число екстракцій. Звідкіля маса екстрагованої речовини  $m_e = m_0 - m_n$ , складає:

$$m_e = m_0 \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^n \right], \quad (34)$$

Ці співвідношення дозволяють визначити число екстракцій, що необхідні для більш повного екстрагування відповідної речовини. Вони показують також, що ефективність процесу сильно залежить від способу проведення процесу: даним об'ємом розчинника можна значно повніше вийняти розчинену речовину, якщо здійснювати екстракцію не зразу всім об'ємом розчинника, а більшим числом малих порцій його.

### 4.3. Властивості розбавлених розчинів електролітів та неелектролітів.

В реальних розчинах пропорційність між тиском пари і складом розчину спостерігається лише при концентраціях що не перевищують 0,5 моль/л. В розчинах неелектролітів число частинок співпадає з числом молекул, в електролітах число частинок зростає в результаті дисоціації. Рівняння Рауля для розчинів електролітів може бути застосовано з урахуванням дисоціації. Це відбувається при

введені у формулу ізотонічного коефіцієнту Вант-Гоффа, що пов'язаний зі ступенем дисоціації:

$$i = 1 + \alpha(\kappa - 1)$$

де  $\kappa$  – число іонів, що утворились при дисоціації однієї молекули;  
 $i$  – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

Багато властивостей розчинів залежить від кількості розчиненої речовини. Ці властивості називаються колігативними: залежність тиску насиченої пари від мольної частки розчиненої речовини, осмотичний тиск, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання розчину.

Температура замерзання (кипіння) чистого розчинника та розчинів різної концентрації залежить від характеру зв'язку тиску насиченої пари від температури. Наприклад залежність тиску насиченої пари розчинника над розчинами різної концентрації від температури схематично представлено на рисунку 7.

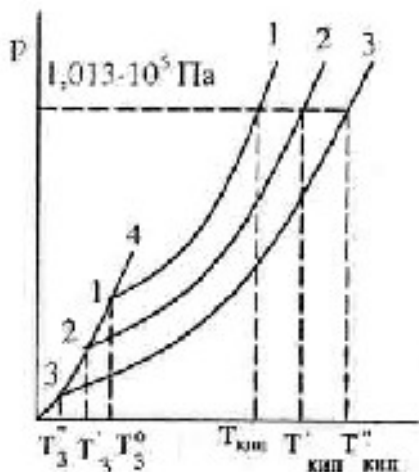


Рисунок 7. Залежність тиску насиченої пари від температури: 1 – для чистого рідкого розчинника; 2, 3 – розчинника над розчином з концентраціями  $C_2$  та  $C_3$ ; 4 – для чистого твердого розчинника (крига).

З рисунку видно що криві розчинів проходять нижче ніж для чистого розчинника та перетинають криву 4 при більш низьких температурах. Точка перетину відповідає температурі при якій рідкий розчин знаходиться у рівновазі з твердим розчинником, тобто температурі замерзання.

Таким чином, розчини замерзають при більш низькій температурі порівняно з чистим розчинником.

**Перше слідство із закону Рауля.** Зниження температури замерзання пропорційно концентрації розчиненої речовини.

Для розчинів неелектролітів:

$$\Delta \hat{O}_{\hat{c}\hat{a}i} = \hat{E} \cdot \tilde{N}_m \quad (35)$$

Для розчинів електролітів:

$$\Delta \hat{O}_{\hat{c}\hat{a}i} = i \cdot \hat{E} \cdot \tilde{N}_m \quad (36)$$

$\Delta T_{\text{зам}}$ —зниження температури замерзання;

$K$ —кріоскопічна стала розчинника (град/моль);

$C_m$ —молярна концентрація розчину (моль/кг).

**Друге слідство із закону Рауля.** Підвищення температури кипіння пропорційно концентрації розчиненої речовини.

Для розчинів неелектролітів:

$$\Delta \hat{O}_{\hat{e}\hat{e}i} = \hat{A} \cdot \tilde{N}_m \quad (37)$$

Для розчинів електролітів:

$$\Delta \hat{O}_{\hat{e}\hat{e}i} = i \cdot \hat{A} \cdot \tilde{N}_m \quad (38)$$

$\Delta T_{\text{кип}}$ —підвищення температури кипіння;

$E$ —ебуліоскопічна стала розчинника (град/моль);

$C_m$ —молярна концентрація розчину (моль/кг).

Кріоскопічна стала при концентрації розчину 1 моль/кг показує, яким буде зниження температури замерзання розчину.

Ебуліоскопічна стала при концентрації розчину 1 моль/кг показує, яким буде підвищення температури кипіння розчину. Тому ці константи називають ще **молярним зниженням** ( $K$ ) або **молярним підвищенням** ( $E$ ) відповідно температури замерзання та кипіння розчину.

Залежать константи тільки від природи розчинника, і можуть бути розраховані за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\hat{E} = \frac{RT^2}{1000 \cdot l} \quad (39)$$

де  $T$  – абсолютна температура плавлення розчинника;

$l$  – питома теплота плавлення розчинника.

$$E = \frac{RT^2}{1000 \cdot \lambda} \quad (40)$$



де  $T$  – абсолютна температура кипіння розчинника;

$\lambda$  – питома теплота випаровування розчинника.

На визначені зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння розчинів базується відповідно кріоскопічних та ебуліоскопічних методи визначення молекулярної маси розчиненої речовини.

$$\dot{I} = \frac{\hat{E} \cdot g \cdot 1000}{\Delta T \cdot L} \quad (41)$$

де  $M$  – молекулярна маса розчиненої речовини;

$K$  – кріоскопічна (або ебуліоскопічна) стала розчинника;

$g$  – маса розчиненої речовини (г);

$\Delta T$  – зниження температури замерзання (або підвищення температури кипіння) розчину;

$L$  – маса розчинника (г).

### Приклади розв'язання задач

1. Водний 6,02 М розчин пікринової кислоти перебуває в рівновазі з 0,07 М розчином пікринової кислоти в бензолі. Обчисліть коефіцієнт розподілу пікринової кислоти між бензолом і водою, якщо в бензольному розчині пікринова кислота має нормальну молекулярну масу, а у воді частково дісоційована, причому ступінь дісоціації дорівнює 0,9.

*Рішення.* Для визначення коефіцієнта розподілу пікринової кислоти між бензолом і водою треба концентрацію кислоти в бензолі розділити на концентрацію не дісоційованої частини її у воді:

$$K = 0,7 / (0,02(1 - 0,9)) = 35.$$

2. При розподілі саліцилової кислоти між бензолом й водою при 298 К були отримані наступні дані:

$c_1$	0,0363	0,0668	0,0940	0,126	0,210
$c_2$	0,0184	0,0504	0,0977	0,146	0,329
$c_3$	0,283	0,558	0,756	0,912	
$c_4$	0,553	0,650	2,810	4,340	

де  $c_1$  — концентрація саліцилової кислоти у водному шарі, моль/л  $c_2$  — концентрація саліцилової кислоти в бензольному шарі, моль/л.

Графічно визначте значення  $n$  і  $K$  и напишіть рівняння розподілу.

*Рішення.* Обчислимо по рівнянню значення  $K$ :  $K = 1,97; 1,33; 0,96;$

0,86; 0,64; 0,53; 0,34; 0,27; 0,21. Тому що співвідношення  $c_1/c_2$  не залишається постійним, то спостерігається зміна молекулярної маси речовини, що розподіляється. Застосовуємо закон розподілу в загальному виді. Прологарифмувавши вираження одержимо:

$$\text{nlgc}_1 - \text{lgc}_2 = \text{lgK} \text{ або } \text{lgc}_2 = \text{nlgc}_1 - \text{lgK}$$

Останнє рівняння — рівняння прямої, тангенс кута нахилу якої дорівнює  $n$ , а відрізок, що відтинає від осі ординат, є  $\text{lgK}$ . Наведені в умовах дані прологарифмуємо:

$c_1$	-1,4401	-1,1752	-1,0269	-0,8996	-0,6778
$c_2$	-1,7352	-1,2976	-1,0101	-0,8356	-0,4828
$c_3$	-0,5482	-0,2534	-4,1215	-0,0400	
$c_4$	-2,2738	+0,2175	+0,4487	+0,6375	

На підставі цих даних будемо графік  $\text{lg } c_2 = f(\text{lg } c_1)$  (рис. 20). За графіком визначаємо тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис:

$$\text{tg} \alpha = \frac{0,66}{1} = 1,66 \quad n=1,66$$

$$\text{lgK}=1,34, \quad K=0,219$$

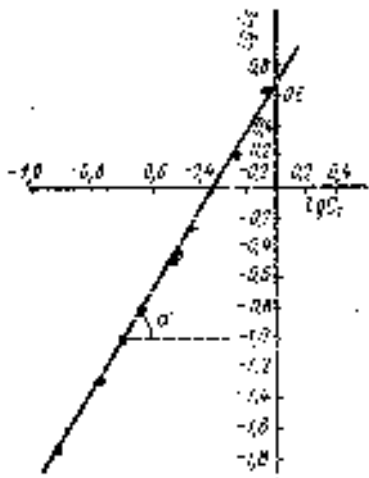


Рисунок 20.

Закон розподілу для даної системи виражається рівнянням

$$c_1 \cdot 1,66 / c_2 = 0,219$$

3. Коефіцієнт розподілу йоду між водою й сірковуглецем дорівнює 0,0017. Водяний розчин йоду, що містить  $10^{-4}$  кг йоду в  $10^{-4}$  м<sup>3</sup>, збовтують із сірковуглецем. Яка кількість йоду залишиться у водяному розчині, якщо  $10^{-4}$  м<sup>3</sup> водяного розчину збовтати з  $5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup> сероуглерода и  $10^{-4}$  м<sup>3</sup> водного розчину взболтати послідовательно с

п'ятьма окремими порціями сірковуглеця по  $10^{-6} \text{ м}^3$  кожна?

*Рішення.* Масу, що залишилася після одного екстрагування, визначимо по рівнянню:

$$m_1 = 10^{-4} \frac{0,0017 \cdot 10^{-4}}{0,0017 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-6}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$$

Маса екстрагованого йоду дорівнює

$$10^{-4} - 3,3 \cdot 10^{-10} = 0,967 \cdot 10^{-4} \text{ кг, или } 96,7\%.$$

Визначаємо масу йоду, що залишилася після п'яти екстрагувань, по рівнянню :

$$m_5 = m_0 \left( \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^5$$

$$V_2 = 10^{-6} \text{ м}^3,$$

$$m_5 = 10^{-4} \left( \frac{0,0017 \cdot 10^{-5}}{0,0017 \cdot 10^{-4} + 10^{-6}} \right)^5 = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ кг}$$

Маса екстрагованого йоду після п'яти екстракцій дорівнює

$$10^{-4} - 6,5 \cdot 10^{-10} = 0,999935 \cdot 10^{-4} \text{ кг, или } 100\%.$$

4. У 60 г бензолу розчинено 2,09 г нелеткої речовини, елементарний склад якої (в % мас.) дорівнює: вуглецю – 50,69%, водню – 4,23%, кисню – 45,08%. Розчин кристалізується при  $4,25^\circ\text{C}$ . Яка молекулярна формула речовини? Температура кристалізації чистого бензолу  $5,5^\circ\text{C}$  ( $K_k=5,1$ ).

*Розв'язок:* Знаходимо молярну масу речовини, використовуючи формулу:

$$\Delta T_{\text{крисст.}} = \frac{K_k \cdot g}{M \cdot L} \cdot 1000$$

$$M = \frac{K_k \cdot g}{\Delta T_{\text{крисст.}} \cdot L} \cdot 1000$$

$$\Delta T_{\text{крисст. розчину}} = T_{\text{крисст. розчинника}} - T_{\text{крисст. розчину}}$$

У нашому випадку:

$$\Delta T_{\text{крисст.}} = 5,50^0 - 4,25^0 = 1,25^0$$

Тоді:

$$M = \frac{5,1 \cdot 2,09}{1,25 \cdot 60} \cdot 1000 = 142,12(\text{г})$$

Розраховуємо формулу невідомої речовини, враховуючи її склад

в (% мас.):

$$x = \frac{50,69 \cdot 142,12}{100} = 72,08(z)$$

$$n_c = \frac{72,08}{12} = 6(\text{атомів})$$

$$X = \frac{4,23 \cdot 142,12}{100} = 6,01(z)$$

$$n_n = \frac{6,01}{1} = 6(\text{атомів})$$

$$X = \frac{45,08 \cdot 142,12}{100} = 64(z)$$

$$n_0 = \frac{64}{16} = 4(\text{атома})$$

*Відповідь:* Молекулярна формула нелеткої речовини:  $C_6H_6O_4$ .

5. У 1000 г води розчинено 100 г сахарози. Мольна маса сахарози складає 342 г. Розрахувати температуру кипіння розчину ( $K_e=0,513$ ).

*Розв'язок:* Знаходимо підвищення температури кипіння розчину:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{K_e \cdot g}{M \cdot L} \cdot 1000$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{0,513 \cdot 100}{342 \cdot 1000} \cdot 1000 = 0,142^\circ$$

Тоді температура кипіння розчину буде складати:

$$T_{\text{кип. розчину}} = T_{\text{кип. розчинника}} + \Delta T_{\text{кип. розчину}}$$
$$T_{\text{кип.}} = 373^\circ + 0,146^\circ = 373,146^\circ\text{K}$$

*Відповідь:* 373,146 K.

6. До 100 мл 0,5 М розчину сахарози додали 300 мл води. Чому дорівнює осмотичний тиск отриманого розчину?

*Розв'язок:* Розраховуємо молярну концентрацію розчину сахарози після додавання 300 мл води.

$$1000 \text{ мл розчину містять } 0,5 \text{ М сахарози}$$
$$\frac{100 \text{ мл}}{1000} \cdot 0,5 \text{ М} = x \text{ М}$$
$$x = \frac{100 \cdot 0,5}{1000} = 0,05 \text{ М}$$

$$400 \text{ мл розчину містять } 0,05 \text{ М сахарози}$$
$$1000 \text{ мл розчину} - x \text{ М сахарози}$$
$$x = \frac{0,05 \cdot 1000}{400} = 0,125 \text{ М}$$

Тоді осмотичний тиск цього розчину становитиме:

$$\Pi = C \cdot R \cdot T$$
$$\Pi = 0,125 \cdot 8,314 \cdot 298 = 309,5 \text{ (кПа)}$$

*Відповідь:* 309,5 кПа.

7. При 25°C тиск насиченої пари води складає 3,166 кПа (23,75 мм. рт. ст.). Знайти при тій же температурі тиск насиченої пари над 5 %-ним водним розчином карбаміду (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

*Розв'язок:* Тиск насиченої пари розчину (згідно закону Рауля) становитиме:

$$P = P_0 \cdot N_1$$

Розраховуємо мольну долю розчинника (N<sub>1</sub>):

$$5 \text{ г карбаміду розчинено у } 95 \text{ г води}$$

Тоді число молей (n<sub>1</sub>) води складає:

$$n_1 = \frac{95}{18} = 5,272 \text{ (молей)}$$

Число молей карбаміду:

$$n_2 = \frac{5}{60,05} = 0,083 \text{ (молей)}$$

Мольна доля води (N<sub>1</sub>) дорівнює:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,272}{5,272 + 0,083} = 0,985$$

Тоді тиск насиченої пари розчину становить:

$$P = P_0 \cdot N_1; P = 3,166 \cdot 0,985 = 3,119 \text{ (кПа)}$$

Відповідь: 3,119 кПа.

8. Водний розчин, який містить нелетку розчинену речовину (неелектроліт), замерзає при  $-3,5^{\circ}\text{C}$ . Визначить температуру кипіння розчину і тиск насиченої пари розчину при  $25^{\circ}\text{C}$ . Тиск насиченої пари чистої води при  $25^{\circ}\text{C}$  3,166 кПа. ( $K_k = 1,86$ ;  $K_e = 0,516$ ).

Розв'язок: Визначаємо пониження температури замерзання розчину:

$$\Delta T_3 = 0 - (-3,5) = 3,5^{\circ}\text{C}$$

Визначаємо моляльну концентрацію розчину із формули:

$$\Delta T_3 = K_k \cdot m, \quad m = \frac{\Delta T_3}{K_k} = \frac{3,5}{1,86} = 1,881 \text{ моль на } 1000 \text{ г води.}$$

Розраховуємо підвищення температури кипіння розчину:

$$\Delta T_k = K_e \cdot m = 0,516 \cdot 1,881 = 0,9705^{\circ}$$

Тоді температура кипіння розчину становитиме:

$$T_{\text{к розчину}} = T_{\text{к розчинника}} + \Delta T_{\text{к розчину}} \\ T_{\text{к}} = 373^{\circ} + 0,9705 = 373,9705^{\circ}\text{K}$$

Для розрахунку насиченої пари розчину використовуємо закон Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2, \quad P = P_0 - P_0 \cdot N_2$$

Розраховуємо мольну долю розчиненої речовини (неелектроліту):

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

Число молей речовини ( $n_2$ ) становить 1,881 моль. Тоді число молей розчинника ( $n_1$ ) дорівнює:

$$n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль}$$

$$N_2 = \frac{1,881}{1,881 + 55,56} = 0,03274$$

Тоді

$$P = P_0 - P_0 \cdot N_2 = 3,166 - 3,166 \cdot 0,03274 = 3,062 \text{ (кПа)}$$

Відповідь: 3,062 кПа.

9. Розчин, що містить 0,85 г хлориду цинку у 125 г води кристалізується при  $-0,23^{\circ}\text{C}$ . Визначити уявну ступінь дисоціації



$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}$$

$$i = 1 + (k-1) \cdot \alpha = 1 + (3-1) \cdot 0,654 = 2,308$$

$$\text{Тоді } C_{\text{глюкози}} = 2,308 \cdot 0,5 = 1,154 \text{ моль/л.}$$

*Відповідь: 1,154 М.*

### Задачі для самостійного рішення.

1. Розрахувати, при якій температурі буде кристалізуватися розчин, який складається з 250 грамів води та 54 г глюкози ( $C_6H_{12}O_6$ ) ( $K_k = 1,86$ ).
2. Розчин, який містить 8 г нелеткої речовини у 100 г діетилового ефіру, кипить при  $36,86^\circ\text{C}$ . Чистий ефір кипить при  $35,6^\circ\text{C}$ . Визначить молекулярну масу розчиненої речовини.
3. При  $20^\circ\text{C}$  осмотичний тиск розчину, в 100 мл якого міститься 6,33 г кольорової речовини крові – гематину, дорівнює 243,4 кПа. Визначити молекулярну формулу, якщо відомий елементарний склад (% мас.) гематину: С – 64,6; Н – 5,2; N – 8,8; О – 12,6; Fe – 8,8.
4. У радіатор автомобілю залили 9 літрів води і добавили 2 літра метилового спирту ( $\rho = 0,8\text{г/мл}$ ). При якій самій низькій температурі можна залишати автомобіль на повітрі, щоб не замерз розчин у радіаторі?
5. При  $0^\circ\text{C}$  осмотичний тиск 0,1 н розчину  $K_2CO_3$  складає 272,6 кПа. Визначить ступінь дисоціації  $K_2CO_3$  у розчині.
6. Розчин, який містить 2,1 г КОН у 250 г води замерзає при  $-0,519^\circ\text{C}$ . Знайдіть для цього розчину ізотонічний коефіцієнт. ( $K_k = 1,86$ ).
7. Водно-спиртовий розчин, який містить 15 % спирту ( $\rho = 0,97\text{г/мл}$ ) кристалізується при  $-10,26^\circ\text{C}$ . Знайдіть молекулярну масу спирту і осмотичний тиск розчину при  $293^\circ\text{K}$ . ( $K_k = 1,86$ ).
8.  $\Delta T_{\text{замерзання}}$  кров'яної сироватки складає  $0,57^\circ\text{C}$ . Розрахуйте осмотичний тиск крові при температурі тіла людини  $37^\circ\text{C}$  та концентрацію у % (мас.) фізіологічного розчину NaCl, якщо цей розчин ізотонічний з кров'ю. Ступінь дисоціації NaCl прийняти рівним 1. ( $K_k = 1,86$ ).



9. При розчиненні 2,05 г гідроксиду натрію у 100 г води температура кипіння піднялась на  $0,496^{\circ}$ . Визначить уявну ступінь дисоціації NaOH у розчині.

10. Скільки грамів спирту  $C_2H_5OH$  повинен містити літр розчину, щоб його осмотичний тиск був таким, як і у молярному розчині азотної кислоти. Уявну ступінь дисоціації кислоти у цьому розчині 80 %.

11. Осмотичний тиск 0,1 н розчину  $ZnSO_4$  при  $0^{\circ}C$  складає 159 кПа. Визначить уявну ступінь дисоціації солі у даному розчині.

12. Розрахувати молярні долі води і спирту в 40 % розчині етилового спирту.

13. Розрахуйте осмотичний тиск 0.05M розчину  $Na_2SO_4$  при 300K, якщо ступінь дисоціації солі  $\alpha = 0.6$

14. Тиск насиченої пари над  $CH_3Cl$  при 273 K складає  $2,64 \cdot 10^5$  Па, а над  $C_2H_5Cl$  при тій же температурі –  $0.638 \cdot 10^5$  Па. Враховуючи, що розчин  $C_2H_5Cl$  в  $CH_3Cl$  підпорядковується закону Рауля, знайдіть склад пари (в молярних долях) над 50% по масі розчином.

15. Розрахуйте тиск водяної пари над 25% (по масі) розчином глюкози  $C_6H_{12}O_6$  при 298 K, враховуючи, що тиск пари над чистою водою при тій же температурі складає  $3,721 \cdot 10^3$  Па.

16. Тиск насичених парів дибромпропану  $C_3H_6Br_2$  та диброметану  $C_2H_4Br_2$  при 360 K відповідно рівні 130 та 172 мм.рт.ст. Розчини цих речовин підпорядковані закону Рауля. Розрахуйте взаємний тиск парів над 50% розчином.

17. Водний розчин, який містить нелетучу розчинену, замерзає при  $-1.5^{\circ}C$ . Знайдіть:

а) температуру кипіння розчину,

б) тиск пари розчину при  $25^{\circ}C$ .

18. Кріоскопічна константа води рівна 1,86, її ебуліоскопічна константа рівна 0,513, а тиск пари чистої води при  $25^{\circ}C$  дорівнює 23,76 мм.рт.ст.

19. Обчислить ступінь дисоціації  $HI O_3$  в розчині, який містить 0,50г  $HI O_3$  в 22,5г етилового спирту. Розчин кипить при 351,6 K, а чистий етиловий спирт кипить при 351,46 K.

20. Ступінь дисоціації KCl, в розчині, який містить 1,49г солі в 200мл води, дорівнює 0,8. Обчислити осмотичний тиск цього розчину при  $17^{\circ}C$ .

21. Розчин, який містить 0,87 моль/л тростикового цукру при  $T = 291$  К ізоосмотичний з розчином NaCl з концентрацією 0,5 моль/л. Розрахуйте ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт для NaCl.

### Лабораторна робота №5

**Тема :** перегонка бінарної суміші.

**Мета :** вивчити рівновагу між рідиною і паром та побудувати діаграму склад – температура кипіння бінарної суміші.

**Завдання :**

1. Вивчити основні положення, що витікають із відхилень від закону Рауля ;
2. Знати формулювання закону Рауля і I та II законів Коновалова;
3. Вміти будувати графіки для перегонки систем, що підпорядковуються I та II законам Коновалова.

**Контрольні запитання :**

1. Відмінність ідеальних і реальних розчинів.
2. Закон Рауля.
3. Системи, що мають різні відхилення від законів Рауля, Приклади.
4. Закони Коновалова.
5. За допомогою діаграми температура – склад поясніть, як можна розділити компоненти бінарного розчину.
6. Поясніть принципи перегонки з водяною парою.

**Обладнання :** установка для перегонки бінарних сумішей (колба Вюрца,  $t^0$  на  $150^{\circ}\text{C}$ , холодильник, плитка електрична); витяжна шафа; піпетка на 2 мл; бюретка для титрування на 50 мл.

**Матеріали та реактиви :** оцтова кислота різної концентрації (25%, 50% , 85%); розчин NaOH 0,5 н; індикатор фенолфталеїн.

**Техніка безпеки при роботі :**

1. Перевірити герметичність зборки перегонної установки.
2. Підігрів колби Вюрца починати після включення холодильника.
3. Вся робота проводиться у витяжній шафі.

### Експериментальна частина

1. Зібрати установку для перегонки бінарної суміші. Включити холодильник.
2. Зняти пробку з термометром, залити 1/3 об'єму кислоти (розчин № 1) . Вставити пробку і підвести під колбу електричну плитку . Включити плитку і проводити перегонку.

3. Зібрати близько 5 мл дистилляту, зливши перші 0,5 – 1 мл.
4. Визначити склад вихідного розчину і склад дистилляту методом об'ємного титрування. Для цього беруть 1 мл досліджуемого розчину, вносять в колбу для титрування та додають 2 – 3 краплі фенолфталеїну. Потім додають із бюретки 0,5н розчин NaOH до переходу забарвлення розчину у блідо – рожевий колір. Розрахунок ведуть за рівнянням :  $N_1V_1 = N_2V_2$  , де індекси 1 та 2 відносяться до кислоти та лугу відповідно.  $N_1N_2$  – нормальність;  $V_1V_2$  – об'єми, що взяті для титрування та ті, що пішли на титрування до точки еквівалентності.
5. Операції 2, 3, 4 провести з кожним із розчинів (№2, №3).
6. Дані про температуру кипіння, склад вихідних розчинів і дистилляту занести в таблицю.

№ п/п	Найменування рідин	Температура кипіння	Склад	
			до перегонки	після перегонки
1	H <sub>2</sub> O	100		
2	розчин №1			
3	розчин №2			
4	розчин №3			
5	розчин №4			
6	CH <sub>3</sub> COOH	118		

7. За результатами таблиці побудувати діаграму температура кипіння – склад для системи оцтова кислота – вода.
8. Звіт по роботі повинен мати :
  - опис експерименту;
  - таблицю експериментальних даних;
  - висновки по роботі.

### Лабораторна робота №6

**Тема :** визначення коефіцієнту розподілення.

**Мета :** вивчити розподілення речовини між двома рідинами , які не змішуються.

**Обладнання :** ділильні лійки, бюретка ( для титрування ), колби для титрування на 100 мл.

**Матеріали та реактиви :** розчини йоду у бензолі різної концентрації, розчин тіосульфату у воді, розчин крохмалу.

**Контрольні запитання .**

1. Закон розподілення Нернста. Відхилення від нього.
2. Екстрагування , переваги багаторазового екстрагування.
3. Додатки, які впливають на процес екстрагування.
4. Використання процесів екстрагування у хімії.

**Завдання роботи.**

1. Вивчити розподілення йоду між водою та бензолом при різних концентраціях.
2. Розрахувати коефіцієнт розподілення.
3. Перевірити застосовність формули Нернста до даної системи.
4. Визначити кількість витягнутої речовини при одноразовому та багаторазовому екстрагуванні.

**Експериментальна частина**

1. Перевірити герметичність ділильних лійок. Протерти крани та змазати їх вазелином.
2. У ділильні лійки (їх повинно бути не менше трьох) налити по 50 мл дистильованої води (мірним циліндром) та 5мл йоду у бензолі різних концентрацій (піпеткою).
3. Ділильні лійки щільно закрити пробками та встряхувати приблизно 15 хв.
4. Через 30 хв. після закінчення встряхування під час повного розшарування системи злити нижній (водний) шар, відкривши спочатку пробку, а потім кран ділильної лійки.
5. Методом об'ємного титрування визначити концентрацію йоду у водному та бензольному шарі. Для титрування водного шару використовувати 15 мл розчину, бензольного – 1 мл розчину. Титрування здійснювати 0,01 н розчином тіосульфату натрію, індикатор – 2 – 3 краплі крохмалу .
6. Результати досліду занести у таблицю.

Кількість використаного на титрування $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,мл						Коефіцієнт розподілення, К
Водний шар			Бензольний шар			
1	2	3	1	2	3	

**Звіт по роботі повинен обов'язково мати :**

1. Описану методику виконання роботи.

2. Таблиці з результатами вимірів.
3. Висновки по роботі:
  - а) відносно коефіцієнту розподілення;
  - б) про ефективність одноразового та багаторазового екстрагування.

## ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №7

**ТЕМА:** Визначення молекулярної маси кріоскопічним методом.

**МЕТА:** навчитись визначати молекулярну масу розчиненої речовини по зниженню температури замерзання (кристалізації) розчину.

### **Контрольні запитання і вправи.**

1. Сформулюйте закон Рауля і 2 наслідок з нього. Напишіть їх математичний вираз.
2. Зв'язок між зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином та зниженням температури кристалізації (графічна ілюстрація методу).
3. Кріоскопічна та ебуліоскопічна стала і їх фізичний зміст.
4. Які величини можна розрахувати на основі даних по зниженню температури кристалізації.
5. Поясніть зміст ізотонічного коефіцієнту Вант-Гоффа.
6. Яка залежність між  $\Delta t_{\text{зам.}}$  (кипіння) і молекулярною масою речовини? Сутність кріоскопічного методу знаходження молекулярної маси речовини.
7. При розчиненні 5,18 г речовини у 150 г води  $\Delta t_{\text{зам.}} = 1,39^\circ \text{C}$ . Розрахуйте молекулярну масу розчиненої речовини. ( $K = 1,86$ )
8. При якій температурі кристалізується розчин що містить 50 г глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  у 450 г води? ( $K = 1,86$ ).
9. Обчисліть концентрацію водного розчину гліцерину  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  у % мас, якщо він замерзає при  $-0,52^\circ \text{C}$ . ( $K = 1,86$ ).
10. Розчин, що містить 1,70 г хлориду цинку у 250 г води, замерзає при  $-0,23^\circ \text{C}$ . Розрахуйте уявну ступінь дисоціації хлориду цинку у цьому розчині.
11. При якій температурі повинен замерзати 40%-ний розчин етилового спирту у воді?

### Експериментальна частина

**Дослід 1. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини кріоскопічним методом.**

Робота проводиться з використанням приладу Криоскопу, який складається із зовнішнього стакана криоскопу (4) ємністю на 600-750 мл, робочої пробірки (3), що закрита щільно корком, в яку вставлені термометр (1) та мішалка з нержавіючої сталі (2), зображений на рис. 1

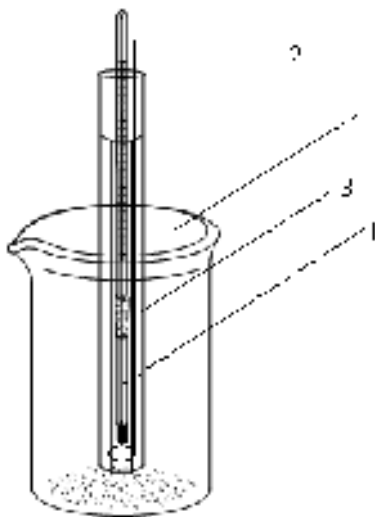


Рис. 1. Криоскоп для визначення молекулярної маси розчиненої речовини.

Для проведення дослідів можуть бути використані добре розчинні в воді неелектроліти: ацетон, глюкоза, гліколь, гліцерин, сахароза і т.п.

Заповніть стакан криоскопу охолоджувальною сумішшю із льоду, солі (NaCl) і води. Відміряйте 50 мл дистильованої води і налейте у робочу пробірку.

Помістіть у пробірку термометр, щоб рівень розчинника був на 1-1,5 см вище кульки термометру, мішалку разом з робочою пробіркою помістіть в охолоджувальну суміш.

Перемішуючи воду мішалкою, спостерігайте за показами термометра. В момент появи перших кристалів льоду зафіксуйте показання термометру ( $t_{кр.}$ ) з точністю до 0,01°

Іноді вода переохолоджується. В цьому випадку у момент появи льоду температура води підвищується. Температурою кристалізації (замерзання) води слід вважати температуру, що

встановлюється після такого стрибка.

Визначення температури кристалізації розчинника повторіть. Для цього вийміть робочу пробірку зі стакану кріоскопу, нагрійте її рукою поки не розчиняться всі кристали льоду. Потім знову помістіть пробірку у стакан і повторіть визначення температури кристалізації води 3 рази. Розрахуйте середнє значення температури кристалізації. Розходження між двома вимірами не повинно перевищувати  $0,01^{\circ}$ .

Далі візьміть наважку досліджуваної речовини (2 г) з точністю до  $0,01$ г. Внесіть наважку у розчинник, що не містить кристалів льоду і добре перемішайте до повного розчинення речовини.

Знову зберіть прибор і визначить температуру кристалізації розчину так, як це вказано для води (розчинника).

Пам'ятайте, що при кристалізації розчину температура не лишається постійною, тому що по мірі виділення кристалів льоду концентрація розчину підвищується, і температура кристалізації розчину постійно знижується. Тому слід не допускати переохолодження розчину і виділення великої кількості кристалів. Температурою кристалізації слід вважати показання термометра у момент появи перших кристалів льоду ( $t'_{кр}$ ). Якщо не вдалося уникнути переохолодження, то за температуру кристалізації розчину приймають найвищу температуру розчину після появи кристалів льоду.

Дослід вимірювання температури кристалізації розчину повторюють 3 рази. Розходження між окремими вимірюваннями не повинні перевищувати  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ .

### **Розрахунки:**

Експериментальні дані запишіть у таблицю

№ виміру	Температура кристалізації		Середня температура кристалізації	
	розчинника, (t)	розчину, (t')	розчинника, (t)	розчину, (t')

Зниження температури кристалізації розчину розрахуйте за формулою:

$$\Delta t = t_{\text{крис. серед.}} - t'_{\text{крис. серед.}}$$

Розрахуйте молекулярну масу досліджуваної речовини за рівнянням:

$$M = \frac{K \cdot g_0 \cdot 1000}{g \cdot \Delta t}$$

де K - кріоскопічна стала (1,86)

$g_0$  - наважка досліджуваної речовини, г

g - наважка розчинника, г

$\Delta t$  - зниження температури кристалізації розчину.

Розрахуйте похибку досліду у відсотках, порівнявши одержаний результат з теоретичним значенням молекулярної маси досліджуваної речовини.

### Література

Основна:

1. Білий О.В. Фізична хімія. – ЦУЛ. 2002. – 363 с.
2. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків. “Фоліо” 2005. – 476 с.
3. Киреев В.А. Физическая химия. – Москва. “Химия” 1975. – 775 с.
4. Д.Г. Кнорре Физическая химия. – М. “Высшая школа”, 1990. – 450с.

Додаткова:

1. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – Москва “Мир” 1976. – 600 с.
2. Даниэльс Ф., Ольберти Р. Физическая химия. – Москва “Мир” 1988. – 645 с.
3. А.С. Мороз, А.Г. Ковальова. Фізична колоїдна хімія. – Львів. “Світ”, 1994.

### Додаток 1. Термодинамічні властивості сполук



<b>Термодинамічні властивості сполук</b>				
<b>Назва сполуки (формула)</b>	<b>Стандартна теплота утворення кДж/моль</b>	<b>Енергія Гіббса, кДж/моль</b>	<b>Ентропія, Дж/К·моль</b>	<b>Молярна теплосмність, Дж/моль·К</b>
Ag (s)	0,00	0,00	42.55	25.351
Ag <sup>+</sup> (aq)	+105.58	+77.11	72.68	39315,00
Al (s)	0,00	0,00	28.33	24.35
Al <sup>3+</sup> (aq)	-531	-485	-321.7	
Ba (s)	0,00	0,00	62.8	39291,00
Ba <sup>2+</sup> (aq)	-537.64	-560.77	39242,00	
Br <sub>2</sub> (l)	0,00	0,00	152.23	75.689
Br <sub>2</sub> (g)	+30.907	+3.110	245.46	
Br <sup>-</sup> (aq)	-121.55	-103.96	82.4	-141.8
HBr (g)	-36.40	-53.45	198.70	29.142
C (s, графіт)	0,00	0,00	5.740	8.527
C (s, алмаз)	+1.895	+2.900	2.377	6.113
C (g)	+716.68	+671.26	158.10	20.838
CO (g)	-110.53	-137.17	197.67	29.14
CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-691.99	-586.77	91.2	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-677.14	-527.81	-56.9	
Ca (s)	0,00	0,00	41.42	25.31
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542.83	-553.58	-53.1	
CaO (s)	-635.09	-604.03	39.75	42.80
CaCO <sub>3</sub> (s, кальцит)	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88
CaCO <sub>3</sub> (s, арагоніт)	-1207.1	-1127.8	88.7	81.25
Cl <sub>2</sub> (g)	0,00	0,00	223.07	33.91
Cl (g)	+121.68	+105.68	165.20	21.84
Cl <sup>-</sup> (aq)	-167.16	-131.23	56.5	-136.4
HCl (g)	-92.31	-95.30	186.91	39445,00
Cu (s)	0,00	0,00	33.150	24.44
Cu <sup>+</sup> (aq)	+71.67	+49.98	40.6	

$\text{Cu}^{2+}$ (aq)	+64.77	+65.49	-99.6	
$\text{F}_2$ (g)	0,00	0,00	202.78	31.30
F (g)	+78.99	+61.91	158.75	22.74
$\text{F}^-$ (aq)	-332.63	-278.79	-13.8	
HF (g)	-271.1	-273.2	173.78	29.13
Fe (s)	0,00	0,00	27.28	39380,00
$\text{Fe}^{2+}$ (aq)	-89.1	-78.90	-137.7	
$\text{Fe}^{3+}$ (aq)	-48.5	-4.7	-315.9	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (s, магнетит)	-1118.4	-1015.4	146.4	143.43
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (s, гематит)	-824.2	-742.2	87.40	103.85
$\text{H}_2$ (g)	0,00	0,00	130.684	28.824
H (g)	+217.97	+203.25	114.71	20.784
$\text{H}^+$ (aq)	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{H}_2\text{O}$ (l)	-285.83	-237.13	69.91	75.291
$\text{H}_2\text{O}$ (g)	-241.82	-228.57	188.83	33.58
Hg (l)	0,00	0,00	76.02	27.983
$\text{Hg}^{2+}$ (aq)	+171.1	+164.40	-32.2	
$\text{Hg}_2^{2+}$ (aq)	+172.4	+153.52	84.5	
$\text{I}_2$ (s)	0,00	0,00	116.135	54.44
$\text{I}_2$ (g)	+62.44	+19.33	260.69	36.90
I (g)	+106.84	+70.25	180.79	20.786
$\text{I}^-$ (aq)	-55.19	-51.57	111.3	-142.3
HI (g)	+26.48	+1.70	206.59	29.158
K (s)	0,00	0,00	64.18	29.58
$\text{K}^+$ (aq)	-252.38	-283.27	102.5	39315,00
KOH (s)	-424.76	-379.08	78.9	64.9
Mg (s)	0,00	0,00	32.68	24.89
$\text{Mg}^{2+}$ (aq)	-466.85	-454.8	-138.1	
MgO (s)	-601.70	-569.43	26.94	37.15
$\text{MgCO}_3$ (s)	-1095.8	-1012.1	65.7	75.52
$\text{N}_2$ (g)	0,00	0,00	191.61	29.125
N (g)	+472.70	+455.56	153.30	20.786

NO (g)	+90.25	+86.55	210.76	29.844
NO <sub>2</sub> (g)	+33.18	+51.31	240.06	37.20
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	-43.1	+113.9	178.2	143.1
HNO <sub>3</sub> (l)	-174.10	-80.71	155.60	109.87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-205.0	-108.74	146.4	-86.6
NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	-132.51	-79.31	113.4	79.9
Na (s)	0,00	0,00	51.21	28.24
Na <sup>+</sup> (aq)	-240.12	-261.91	59.0	46.4
NaOH (s)	-425.61	-379.49	64.46	59.54
O <sub>2</sub> (g)	0,00	0,00	205.138	29.355
O <sub>3</sub> (g)	+142.7	+163.2	238.93	39.20
O (g)	+249.17	+231.73	161.06	21.912
OH <sup>-</sup> (aq)	-229.99	-157.24	-10.75	-148.5
P (s, білий)	0,00	0,00	41.09	23.840
PH <sub>3</sub> (g)	+5.4	+13.4	210.23	37.11
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (s)	-1279.0	-1119.1	110.50	106.06
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)	-1277.4	-1018.7	-222	
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (s)	-2984.0	-2697.0	228.86	211.71
S (s, ромбіч.)	0,00	0,00	31.80	22.64
S (s, моноклін.)	+0.33	+0.1	32.6	39256,00
S <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	+33.1	+85.8	-14.6	
SO <sub>2</sub> (g)	-296.83	-300.19	248.22	39.87
SO <sub>3</sub> (g)	-395.72	-371.06	256.76	50.67
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-813.99	-690.00	156.90	138.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-909.27	-744.53	39102,00	-293
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-887.34	-755.91	131.8	-84
H <sub>2</sub> S (g)	-20.63	-33.56	205.79	34.23
HS <sup>-</sup> (aq)	-17.6	+12.08	62.08	
Zn (s)	0,00	0,00	41.63	25.40
Zn <sup>2+</sup> (aq)	-153.89	-147.06	-112.1	46,00
ZnO (s)	-348.28	-318.30	43.64	40.25

CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+226.73	+209.20	200.94	43.93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+52.26	+68.15	219.56	43.56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g), пропен	+20.42	+62.78	267.05	63.89
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g), циклопропан	+53.30	+104.45	237.55	55.94
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g), пропан	-103.85	-23.49	269.91	73.5
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g), 1- бутен	-0.13	+71.39	305.71	85.65
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g), цис-2-бутен	-6.99	+65.95	300.94	78.91
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g), транс-2- бутен	-11.17	+63.06	296.59	87.82
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g), бутан	-126.15	-17.03	310.23	97.45
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g), пентан	-146.44	-8.20	348.40	120.2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	+82.93	+129.72	269.31	81.67
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.0	+124.3	173.3	136.1
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (g), циклогексан	-123.14	+31.91	298.35	106.27
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (g), гексан	-167.19	-0.07	388.51	143.09
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (g), толуол	+50.0	+122.10	320.77	103.64
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (g), стирол	+147.22	+213.89	345.21	122.09
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (g), етилбензол	-29.79	+130.70	360.56	128.41
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g), октан	-208.45	+16.64	466.84	188.87
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (s), нафталін	+78.53			
CH <sub>3</sub> OH (l)	-238.66	-166.27	126.8	81.6
CH <sub>3</sub> OH (g)	-200.66	-161.96	239.81	43.89
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (g)	-235.10	-168.49	282.70	65.44

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (s)	-164.85	-50.21	144.01	134.70
HCOOH (l)	-424.72	-361.35	128.95	99.04
CH <sub>3</sub> COOH (l)	-484.5	-389.9	159.8	124.3
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> - (aq)	-486.01	-369.31	86.6	-6.3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH (s)	-385.1	-245.3	167.6	146.8
HCHO (g)	-115.90	-109.94	218.77	35.40
CH <sub>3</sub> CHO (g)	-166.19	-128.86	250.3	57.3
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (g)	-217.57	-153.05	294.93	74.90
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s), α-D- глюкоза	-1274.45	-910.56	212.13	218.87
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s), β-D- глюкоза	-1268.05	-908.89	228.03	
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s), сахароза	-2222.12	-1544.70	360.24	425.00
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (s), мочевина	-333.51	-197.33	104.60	93.14
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (g)	-22.97	+32.16	243.41	53.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (g)	+86.86	+166.67	319.20	108.40

## Додаток 2. Кріоскопічні та ебуліоскопічні сталі деяких речовин

Речовина	T плавлення	K <sub>к</sub>	T кипіння	K <sub>е</sub>
Вода	0,00	1,86	100,00	0,516; 0,52
Бензол	5,53	5,12; 5,089	80,10	2,57; 2,53
Оцтова к-та	16,75	3,90; 3,99	118,1	3,07; 3,10
Нітробензол	5,76	7,50	210,9	-
Ацетон	-95,35	-	56,24	1,72; 1,71
Етиловий спирт	-114,15	-	78,39	1,20; 1,19
Ацетамід	82,3	3,8	221,2	-

Піридин	-41,8	4,97	115,3	-
Діетиловий ефір	-116,3	-	35,6; 34,15 (азеотроп)	2,16
Формаїд	2,55	2,57	210,7	-
Хлороформ	-63,5	-	61,15 ; 56,1 (азеотроп)	3,88

Навчально-методичне видання  
(українською мовою)

Лашко Наталія Петрівна  
Коваленко Данило Сергійович

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

### **НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

до лабораторних робіт та самопідготовки  
( для студентів біологічного факультету спеціальності «хімія» )  
**ЧАСТИНА 1**

Рецензент	О. І. Панасенко
Відповідальний за випуск	Л.О. Омелянчик
Коректор	О.В. Ткачук