

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ

А.А. Кузнєцов

А.П. Авдєєнко

О.Г.Філенко

ЗБІРНИК ЗАДАЧ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Схвалено Міністерством освіти і науки України
як учбовий посібник для студентів металургійних спеціальностей
вищих навчальних закладів

Краматорськ 2006

УДК 543 + 544
ББК 24.5
К – 54

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Бурмістров К.С., д.х.н, професор, Український державний хіміко-технологічний університет;

Гетьман Є.І., д.х.н, професор, Донецький державний університет

Присяник О.В., д.х.н., професор, Український державний хіміко-технологічний університет

Гриф надано Міністерством освіти і науки України
Лист №14/18.2-2797 від 08.12.2005 р.

Кузнєцов А.А., Авдеєнко А.П., Філенко О.Г.

К – 54 Збірник задач з фізичної хімії – Краматорськ: ДДМА, 2006. –
240 с.
ISBN 5-7763-0429-6

ISBN 5-7763-0429-6

© А.А. Кузнєцов
А.П. Авдеєнко,
О.Г.Філенко, 2006
© ДДМА, 2006

УДК 543 + 544
ББК 24.5

Зміст

1 ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	6
1.1 Рівняння першого закону термодинаміки	6
1.1.1 Приклади рішення задач	7
1.1.2 Задачі для самостійного рішення	8
1.2 Робота ідеального газу	9
1.2.1 Приклади рішення задач	10
1.2.2 Задачі для самостійного рішення	11
1.3 Теплоємність	13
1.3.1 Приклади рішення задач	16
1.3.2 Задачі для самостійного рішення	17
1.4 Термохімія. Закон Гесса	18
1.4.1 Приклади рішення задач	21
1.4.2 Задачі для самостійного рішення	24
1.5 Залежність теплового ефекту процесу від температури	25
1.5.1 Приклади рішення задач	27
1.5.2 Задачі для самостійного рішення	29
2 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	32
2.1 Ентропія	32
2.1.1 Приклади рішення задач	34
2.1.2 Задачі для самостійного рішення	38
2.2 Термодинамічні потенціали	40
2.2.1 Приклади рішення задач	42
2.2.2 Задачі для самостійного рішення	45
3 ХІМІЧНА РІВНОВАГА	47
3.1 Константа хімічної рівноваги	47
3.1.1 Приклади рішення задач	50
3.1.2 Задачі для самостійного рішення	55
3.2 Зміщення рівноваги	56
3.2.1 Приклади рішення задач	57
3.2.2 Задачі для самостійного рішення	57
3.3 Рівняння ізотерми хімічної реакції	59
3.3.1 Приклади рішення задач	60
3.3.2 Задачі для самостійного рішення	62
3.4 Залежність константи хімічної рівноваги від температури. . . .	63
3.4.1 Приклади рішення задач	65
3.4.2 Задачі для самостійного рішення	70
3.5 Розрахунок константи хімічної за термічними даними	72
3.5.1 Приклади рішення задач	75
3.5.2 Задачі для самостійного рішення	78

4	ФАЗОВІ РІВНОВАГИ	82
4.1	Правило фаз	82
4.1.1	Приклади рішення задач.	83
4.1.2	Задачі для самостійного рішення.	84
4.2	Термодинамічний аналіз	85
4.2.1	Приклади рішення задач.	88
4.2.2	Задачі для самостійного рішення.	91
4.3	Термодинаміка фазових перетворень	121
4.3.1	Приклади рішення задач.	122
4.3.2	Задачі для самостійного рішення.	123
5	РОЗЧИНИ	124
5.1	Способи вираження складу розчинів	124
5.1.1	Приклади рішення задач.	126
5.1.2	Задачі для самостійного рішення.	129
5.2	Розчинність газів. Закон Генрі	130
5.2.1	Приклади рішення задач.	131
5.2.2	Задачі для самостійного рішення.	133
5.3	Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином	134
5.3.1	Приклади рішення задач	135
5.3.2	Задачі для самостійного рішення	136
5.4	Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів	137
5.4.1	Приклади рішення задач.	139
5.4.2	Задачі для самостійного рішення.	141
5.5	Закон розподілу Нернста – Шилова	142
5.5.1	Приклади рішення задач.	145
5.5.2	Задачі для самостійного рішення.	149
5.6	Ідеальні розчини	151
5.6.1	Приклади рішення задач.	153
5.6.2	Задачі для самостійного рішення	155
5.7	Леткість. Активність. Коефіцієнт активності	156
5.7.1	Приклади рішення задач.	158
5.7.2	Задачі для самостійного рішення.	159
6	ЕЛЕКТРОХІМІЯ	161
6.1	Електропровідність	161
6.1.1	Приклади рішення задач	165
6.1.2	Задачі для самостійного рішення.	169
6.2	Активність електролітів	171
6.2.1	Приклади рішення задач	174
6.2.2	Задачі для самостійного рішення	176

6.3 Електродний потенціал і електрорушійна сила гальванічного елемента	177
6.3.1 Приклади рішення задач	180
6.3.2 Задачі для самостійного рішення	184
6.4 Термодінаміка гальванічного елемента	187
6.4.1 Приклади рішення задач	188
6.4.2 Задачі для самостійного рішення	190
6.5 Електроліз. Поляризація	192
6.5.1 Приклади рішення задач	195
6.5.2 Задачі для самостійного рішення	197
7 ХІМІЧНА КІНЕТИКА	198
7.1 Швидкість хімічної реакції	198
7.1.1 Приклади рішення задач	204
7.1.2 Задачі для самостійного рішення	206
7.2 Залежність швидкості реакції температури. Енергія активації	209
7.2.1 Приклади рішення задач	210
7.2.2 Задачі для самостійного рішення	214
7.3 Теорія активних зіткнень	215
7.3.1 Приклади рішення задач	218
7.3.2 Задачі для самостійного рішення	219
7.4 Кінетика гетерогенного процесу	220
7.4.1 Приклади рішення задач	223
7.4.2 Задачі для самостійного рішення	225
ЛІТЕРАТУРА	227
ДОДАТКИ	228
Додаток А. Міжнародні атомні маси деяких елементів	229
Додаток Б. Термодінамічні властивості простих речовин і складних сполук	230
Додаток В. Залежність ступеня дисоціації деяких газів від температури й тиску	234
Додаток Г. Тиск (пружність) дисоціації деяких оксидів	234
Додаток Д. Термодінамічні потенціали утворення деяких оксидів	235
Додаток Е. Величина M_n для обчислення термодінамічних функцій за методом Тьомкіна – Шварцмана	236
Додаток Ж. Сталі M і N для розрахунку константи рівноваги за методом Володимирова	237
Додаток К. Коефіцієнти активності іонів залежно від іонної сили розчину	238
Додаток Л. Нормальні (стандартні) електродні потенціали при 298 К	238

1 ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1 Рівняння першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки визначається рівнянням:

$$q = \Delta U + W, \quad (1.1)$$

де q – теплота, поглинена системою;

ΔU – зміна внутрішньої енергії системи;

W – робота, виконана системою.

У термодинаміці величина q вважається додатною, якщо теплота поглинається системою, і від'ємною, якщо теплота виділяється системою; ΔU вважається додатною, якщо внутрішня енергія системи збільшується, і від'ємною, якщо внутрішня енергія зменшується; роботу W вважають додатною, якщо система виконує роботу, і від'ємною, якщо робота виконується над системою.

При сталому об'ємі ($V = \text{const}$) поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії, що видно з такого рівняння:

$$q_v = U_2 - U_1 = n\bar{C}_v(T_2 - T_1), \quad (1.2)$$

де U_1 – внутрішня енергія системи при T_1 ;

U_2 – внутрішня енергія системи при T_2 ;

n – число кіломолив речовини;

\bar{C}_v – середня ізохорна теплоємність системи в інтервалі температур від T_1 до T_2 .

При сталому тиску ($p = \text{const}$) поглинута системою теплота витрачається на збільшення ентальпії, що можна описати таким рівнянням:

$$q_p = \Delta H = H_2 - H_1 = n\bar{C}_p(T_2 - T_1), \quad (1.3)$$

де H_1 – ентальпія системи при T_1 ;

H_2 – ентальпія системи при T_2 ;

\bar{C}_p – середня ізобарна теплоємність системи в інтервалі температур від T_1 до T_2 , Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Співвідношення між ентальпією і внутрішньою енергією системи визначається рівнянням:

$$H = U + pV, \quad (1.4)$$

де p – зовнішній тиск, Па;

V – об'єм системи, м³.

При сталому тиску ($p = \text{const}$) зміна ентальпії визначається таким рів-

нянням:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1.5)$$

де p – зовнішній тиск;
 ΔV – зміна об'єму системи.

Перехід речовини з одного агрегатного стану в інший при сталих тиску і температурі супроводиться виконанням роботи, яку можна визначити за рівнянням:

$$W = n p \Delta V, \quad (1.6)$$

де n – число кіломолей речовини;
 ΔV – зміна мольного об'єму речовини при переході з одного стану в інший.

Якщо рідина перетворюється в пару при сталих температурі і тиску, причому тиск дорівнює тиску її насиченої пари, і якщо пара підпорядкована законам ідеальних газів, то роботу можна визначити рівнянням

$$W = n R T, \quad (1.7)$$

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

T – температура випаровування рідини.

У системі одиниць СІ за одиницю вимірювання теплоти, роботи, внутрішньої енергії і ентальпії беруть джоуль (Дж).

1.1.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити q , W і ΔU перетворення $36,03 \text{ кг}$ води в пару при сталому тиску і температурі 373 К , коли відомо, що за цих умов теплота випаровування води дорівнює $40,905 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вважати пару ідеальним газом. Об'ємом рідини знехтувати.

Розв'язання. При сталому тиску і температурі 373 К вода перетворюється в пару з поглинанням теплоти:

$$q = nL_{\text{вип}} = \frac{m}{M} \cdot L_{\text{вип}} = \frac{36,03}{18,015} 40,905 \cdot 10^6 = 81,81 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Випаровування води при сталому тиску супроводиться збільшенням об'єму, і частина поглиненої теплоти затрачається на роботу проти зовнішнього тиску, яка визначається рівнянням

$$W = n p \Delta p = n p (V_n - V_{\text{рід}}).$$

Оскільки можна об'ємом води знехтувати і вважати пару ідеальним газом, то при випаровуванні 36,03 кг води система виконує роботу

$$W = n p V_n = n R T = \frac{m}{M} R T = \frac{36,03}{18,015} 8,314 \cdot 10^3 \cdot 373 = 6,202 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Решта поглиненої системою теплоти затрачається на збільшення внутрішньої енергії пари:

$$\Delta U = q - W = 81,81 \cdot 10^6 - 6,202 \cdot 10^6 = 75,608 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Приклад 2. Визначити ΔH і W при плавленні 2,698 кг алюмінію, коли відомо, що при тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па і температурі плавлення 933,1 К зміна атомного об'єму алюмінію дорівнює $0,51 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{катом}^{-1}$. Теплота плавлення алюмінію дорівнює $10,76 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$.

Розв'язання. Плавлення алюмінію при сталому тиску супроводиться збільшенням ентальпії, яке можна знайти за рівнянням

$$\Delta H = n L_{\text{пл}} = \frac{m}{W} L_{\text{пл}} = \frac{2,698}{26,982} \cdot 10,76 \cdot 10^6 = 1,076 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Робота, виконана системою при плавленні 2,698 кг алюмінію, дорівнюватиме

$$W = n p \Delta r = \frac{2,698}{26,982} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,51 \cdot 10^{-3} = 5,167 \text{ Дж.}$$

1.1.2 Задачі для самостійного рішення

1. Визначити q , W і ΔU випаровування 92,14 кг етилового спирту, коли відомо, що при тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па і температурі кипіння теплота випаровування дорівнює $47,5 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ і питомий об'єм пари становить $607 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$. Об'ємом рідини знехтувати.

Відповідь: 95 МДж; 5,67 МДж і 89,33 МДж.

2. 180,15 кг водяної пари конденсується в рідину при температурі 373 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па. Теплота випаровування води дорівнює $40,905 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Обчислити q , W і ΔU , вважаючи пару ідеальним газом і нехтуючи об'ємом рідини.

Відповідь: -409,05 МДж; -31,01 МДж і -378,04 МДж.

3. При тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па і температурі 544,2 К для вісмуту зміна атомного об'єму дорівнює $-0,72 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{катом}^{-1}$ і теплота плавлення $11,01 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$. Визначити ΔH і W при плавленні 20,898 кг вісмуту.

Відповідь: 1,101 МДж і -7,294 МДж.

1.2 Робота ідеального газу

При розширенні ідеальний газ виконує роботу проти зовнішнього тиску, яка визначається таким рівнянням:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (1.8)$$

де p – зовнішній тиск;
 V_1 – початковий об'єм газу;
 V_2 – кінцевий об'єм газу.

Робота ідеального газу залежить від умов, в яких відбувається розширення. При ізобаричному розширенні ($p = \text{const}$) робота ідеального газу дорівнюватиме

$$W = p(V_2 - V_1), \quad (1.9)$$

або

$$W = nR(T_2 - T_1), \quad (1.10)$$

де n – число кіломолив газу;
 T_1 – початкова температура газу;
 T_2 – кінцева температура газу.

При ізотермічному розширенні ($T = \text{const}$) внутрішня енергія ідеального газу не змінюється ($\Delta U = 0$); тоді роботу можна описати рівнянням

$$W = q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.11)$$

або

$$W = nRt \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.12)$$

де T – температура, при якій відбувається розширення газу;
 p_1 – початковий тиск газу;
 p_2 – кінцевий тиск газу.

При адіабатичному розширенні ($q = 0$) робота виконується ідеальним газом за рахунок зменшення його внутрішньої енергії, що визначається рівнянням

$$W = -\Delta U = n\overline{C}_v(T_1 - T_2), \quad (1.13)$$

або

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}, \quad (1.14)$$

де $\overline{C_v}$ – середня мольна теплоємність газу при сталому об'ємі в інтервалі температур від T_1 до T_2 ;

γ – відношення теплоємності газу при талому тиску C_p до його теплоємності при сталому об'ємі C_v :

$$\gamma = \frac{\overline{C_p}}{\overline{C_v}}. \quad (1.15)$$

Тиск, об'єм і температура на початку і в кінці адіабатичного процесу зв'язані такими співвідношеннями:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (1.16)$$

$$T_1 V_1^{(\gamma-1)} = T_2 V_2^{(\gamma-1)} \quad (1.17)$$

$$T_1^\gamma V_1^{(1-\gamma)} = T_2^\gamma V_2^{(1-\gamma)}. \quad (1.18)$$

1.2.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Яка робота буде виконана 44,01 кг вуглекислого газу при підвищенні температури на 100 К і сталому тиску.

Розв'язання. При ізобаричному розширенні робота вуглекислого газу проти зовнішнього тиску дорівнюватиме

$$W = nR(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \cdot R\Delta T = \frac{44,01}{44,01} 8,314 \cdot 10^3 100 = 8,314 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

Приклад 2. 1 моль азоту, узятого при 290 К, стискають адіабатично від 22,42 до 7 м³. Визначити кінцеву температуру і затрачену роботу, якщо

$$\gamma = \frac{\overline{C_p}}{\overline{C_v}} = 1,4.$$

Розв'язання. Адіабатичне стискання азоту супроводиться підвищенням температури. Кінцева температура дорівнюватиме

$$T_2 = \frac{T_1 V_1^{(\gamma-1)}}{V_2^{(\gamma-1)}} = \frac{290 \cdot 22,42^{(1,4-1)}}{7^{(1,4-1)}} = 462,0 \text{ К}.$$

При цих умовах роботу, виконану над системою, можна знайти з рівняння:

$$W = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{8,314 \cdot 10^3 (290 - 462)}{1,4 - 1} = -3,575 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

1.2.2 Задачі для самостійного рішення

4. Яка кількість теплоти виділиться при ізотермічному стисканні $0,1 \text{ м}^3$ ідеального газу, взятого при 298 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, якщо об'єм його зменшиться в 10 раз?

Відповідь: $-23,33 \text{ кДж}$.

5. У закритій посудині при температурі 290 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ міститься $0,2 \text{ кмоль}$ кисню. При адіабатичному розширенні тиск кисню знизився до $1,01325 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Визначити W і ΔU , якщо

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4.$$

Відповідь: $0,561 \text{ ЇДж}$; $-0,561 \text{ МДж}$.

6. У балоні місткістю 40 л є кисень під тиском $1,01325 \cdot 10^7 \text{ Па}$. Цей кисень використовується для наповнення калориметричної бомби місткістю $0,38 \text{ л}$. Потрібний для спалювання тиск кисню – $2,0265 \text{ МПа}$. Обчислити, на скільки спалювань вистачить кисню в балоні.

Відповідь: 421 спалювання.

7. Температура займання гримучого газу була знайдена адіабатичним стисканням газу. Вибух газу настав при зменшенні об'єму від $0,377$ до $0,056 \text{ л}$. Беручи початкову температуру 373 К і початковий тиск $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, знайти температуру вибуху і тиск у момент вибуху, якщо

$$\gamma = \frac{\overline{C_p}}{C_v} = 1,4.$$

Відповідь: $799,8 \text{ К}$; $14,62 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

8. Газ при тиску 10^5 Па і температурі 20°С нагрівається при постійному об'ємі до температури 300°С . Визначити тиск газу.

Відповідь: $P_2 = 19,56 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

9. У закритій судині ємністю $0,3 \text{ м}^3$ міститься $2,75 \text{ кг}$ повітря при тиску $8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температурі 25°С . Визначити тиск і питомий об'єм після охолодження повітря до 0°С .

Відповідь: $P_2 = 7,32 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $V = 0,109 \text{ м}^3/\text{кг}$.

10. У закритій судині міститься газ при тиску $28 \cdot 10^5$ Па і температурі 120°C . Чому буде дорівнювати кінцевий тиск, якщо температура знизиться до 25°C ?

Відповідь: $P_2 = 21,2 \cdot 10^5$ Па.

11. До якої температури треба нагріти газ при $V = \text{const}$, якщо початковий тиск газу $2 \cdot 10^5$ Па і температура 20°C , а кінцевий тиск $5 \cdot 10^5$ Па.

Відповідь: до $t_2 = 459,5^\circ\text{C}$

12. У калориметричній бомбі ємністю 300 см^3 знаходиться кисень при тиску $26 \cdot 10^5$ Па і температурі 22°C . Визначити температуру кисню після підводу до нього тепла в кількості 1 кДж , вважаючи залежність теплоємності від температури лінійною.

Відповідь: $t_2 = 593^\circ\text{C}$

13. Визначити кількість тепла, необхідного для нагрівання 2000 м^3 повітря при сталому тиску $5 \cdot 10^5$ Па від 150 до 600°C . Залежність теплоємності від температури вважати нелінійною.

Відповідь: $Q_p = 3937 \text{ МДж}$.

14. $0,2 \text{ м}^3$ повітря, яке має початкову температуру 180°C , підігріваються в циліндрі діаметром 50 см при постійному тиску $2 \cdot 10^5$ Па до температури 2000°C . Визначити роботу розширення, пересування поршня і кількість затраченого тепла, вважаючи залежність теплоємності від температури лінійною.

Відповідь: $W = 25000 \text{ Дж}$; $h = 0,64 \text{ м}$; $Q = 88,3 \text{ кДж}$.

15. 2 м^3 повітря з початковою температурою 150°C розширюються при постійному тиску до 3 м^3 внаслідок надання газу 837 кДж тепла. Визначити кінцеву температуру, тиск газу в процесі й роботу розширення.

Відповідь: $t_2 = 159^\circ\text{C}$; $P = 2,4 \cdot 10^5$ Па; $W = 239 \text{ кДж}$.

16. Для здійснення ізотермічного стискування $0,8 \text{ кг}$ повітря при $P_1 = 1 \cdot 10^5$ Па і $t_1 = 250^\circ\text{C}$ затрачена робота в 100 кДж . Наскільки великий тиск P_2 повітря й скільки тепла необхідно при цьому відвести від газу?

Відповідь: $P_2 = 3,22 \cdot 10^5$ Па; $Q = -90 \text{ кДж}$.

17. При ізометричному стисканні $0,3 \text{ м}^3$ повітря з початковими параметрами $P_1 = 10^6$ Па і $t_1 = 300^\circ\text{C}$ відводиться 500 кДж тепла. Визначити кінцевий об'єм і кінцевий тиск.

Відповідь: $V_2 = 0,057 \text{ м}^3$; $P_2 = 52,6 \cdot 10^5$ Па.

18. У повітряний двигун подається $0,0139 \text{ м}^3/\text{с}$ повітря при тиску $5 \cdot 10^5$ Па і $t_1 = 400^\circ\text{C}$. Визначити потужність, отриману при ізотермічному розширенні повітря в машині, якщо $P_2 = 1 \cdot 10^5$ Па.

Відповідь: $W = 11,188 \text{ кВт}$.

19. Газ розширюється в циліндрі ізотермічно до об'єма, у 5 разів більшого за першопочатковий. Порівняти величини робіт: повного розширення й розширення на першій половині ходу поршня.

Відповідь: $W_2/W_1 = 0,684$.

20. Повітря при тиску $4,5 \cdot 10^5$ Па, розширюючись адіабатично до $1,2 \cdot 10^5$ Па, охолоджується до $t_2 = 450^\circ\text{C}$. Визначити початкову температуру й роботу, здійснену 1 кг повітря.

Відповідь: $t_1 = 610^\circ\text{C}$; $W = 75,3 \text{ Кдж/кг}$.

21. 1 м^3 повітря при тиску $0,95 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і початковій температурі $100 \text{ }^\circ\text{C}$ стискується за адіабатою до $3,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Визначити температуру і об'єм повітря наприкінці стискання й роботу, яка затрачена на стискання.

Відповідь: $t = 148 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_2 = 0,373 \text{ м}^3$; $W = -177,5 \text{ кДж}$.

22. 2 м^3 повітря при тиску $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температурі $400 \text{ }^\circ\text{C}$ стискується до тиску $11 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і об'єму $0,5 \text{ м}^3$. Визначити показник політропи, роботу стискання й кількість відведеного тепла.

Відповідь: $n = 1,23$; $W = -652 \text{ кДж}$; $Q = -272 \text{ кДж}$.

23. Визначити молекулярну масу й встановити формулу речовини, якщо густина її пари за 373 К і $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ дорівнює $2,55 \text{ г/л}$. Масове співвідношення елементів в цьому поєднанні $\text{C} : \text{H} = 12 : 1$.

Відповідь: C_2H_2 .

24. Яка кількість діоксиду вуглецю за $5,066 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і 323 К займає однаковий об'єм з 1 г гелія за $1,013 \cdot 10^4 \text{ Па}$ і $273,15 \text{ К}$? Які густини цих газів?

Відповідь: 12 г .

25. Для газової суміші масового складу (%): $\text{Cl}_2 - 67$; $\text{Br}_2 - 28$; $\text{O} - 2,5$, визначте: 1) об'ємний склад; 2) парціальний тиск компонентів; 3) об'єм 1 кг суміші. Загальний тиск $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Температура 373 К .

Відповідь: $P = 0,41 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

26. Яку кількість CO_2 може вмістити сталева судина ємністю $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ за 473 К , $162,1 \text{ МПа}$?

Відповідь: $0,145 \text{ кг}$.

27. Визначте об'єм 1 кг метану за 298 К і тиску $3,039 \text{ МПа}$.

28. За 1 атм і $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ ступінь дисоціації PCl_5 дорівнює 80% . Визначте, який об'єм займає 1 г PCl_5 , якщо його нагріти до 2500 C за 1 атм .

Відповідь: $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$.

1.3 Теплоємність

Теплоємність речовини – це відношення кількості теплоти, надаваної речовині в якому-небудь процесі, до відповідної зміни температури.

Теплоємність речовини, яка відповідає нескінченно малій зміні температури, називається істинною теплоємністю і визначається рівнянням

$$C = \frac{\delta q}{dT}, \quad (1.19)$$

де δq – нескінченно мала кількість теплоти;

dT – нескінченно мала зміна температури.

Теплоємність речовини, що відповідає зміні температури на скінченну величину, називається середньою теплоємністю і дорівнює

$$\bar{C} = \frac{q}{T_2 - T_1}, \quad (1.20)$$

де q – кількість теплоти, яку поглинає речовина при підвищенні температури від T_1 до T_2 .

Співвідношення між середньою і істинною теплоємністю визначається рівнянням

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (1.21)$$

Теплоємність 1 кг речовини називається питомою, а теплоємність 1 кмоль – мольною.

Мольну і атомну теплоємність речовини можна визначити через питому теплоємність

$$C = cM, \quad (1.22)$$

де C – мольна теплоємність, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

c – питома теплоємність, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

M – молекулярна маса речовини,

і

$$C = cA, \quad (1.23)$$

де C – атомна теплоємність, Дж·катом⁻¹·К⁻¹;

c – питома теплоємність;

A – атомна маса елемента.

Ізобарну теплоємність речовини визначають за рівнянням

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, \quad (1.24)$$

де dH – нескінченно мала зміна ентальпії.

Ізохорну теплоємність речовини можна визначити за рівнянням

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v, \quad (1.25)$$

де dU – нескінченно мала зміна внутрішньої енергії.

Теплоємність одноатомного ідеального газу при сталому об'ємі ($V = \text{const}$) буде:

$$C_v = \frac{3}{2} \cdot R = 12,47 \text{ кДж·катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (1.26)$$

Ізохорну теплоємність двоатомного ідеального газу при температурах 300–400 К записують таким рівнянням:

$$C_v = \frac{5}{2} \cdot R = 20,785 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (1.27)$$

Ізохорна теплоємність багатоатомного ідеального газу при 300–400 К визначається рівнянням:

$$C_v = 3 \cdot R = 24,942 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (1.28)$$

Співвідношення між ізобарною і ізохорною теплоємностями для 1 кмоль ідеального газу визначається рівнянням:

$$C_p = C_v + R, \quad (1.29)$$

де R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).
Залежність теплоємності від температури можна записати так:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2}, \quad (1.30)$$

де a_0, a_1, a_2, a_{-2} – сталі, що залежать від природи речовини; їх значення наведено в довідниках.

Мольна теплоємність складної кристалічної речовини дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, які входять до складу речовини, що записується рівнянням

$$C_p = \sum n_i C_{p,i}, \quad (1.31)$$

де n_i – число атомів i -того елемента, що входить до складу речовини;

$C_{p,i}$ – атомна теплоємність i -того елемента, $\text{Дж} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Кількість теплоти, що витрачається на нагрівання речовини від T_1 до T_2 при сталому тиску, можна обчислити за рівнянням:

$$q_p = \Delta H = n \overline{C_p} (T_2 - T_1) = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.32)$$

де ΔH – зміна ентальпії речовини;

n – кількість кіломолей речовини;

C_p – середня мольна теплоємність речовини при $p = \text{const}$ в інтервалі температур від T_1 до T_2 , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

C_p – мольна теплоємність речовини.

1.3.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити істинну атомну теплоємність заліза при 298 К і середню питому теплоємність в інтервалі температур від 290 до 373 К, знаючи, що для заліза залежність атомної теплоємності від температури визначається рівнянням

$$C_p = 14,11 \cdot 10^3 + 29,73T + 1,8 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

Розв'язання. Істинна атомна теплоємність заліза при температурі 298 К буде

$$C_p = 14,11 \cdot 10^3 + 29,73 \cdot 298 + 1,8 \cdot 10^8 \cdot 298^{-2} = 24,997 \text{ кДж} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Середню атомну теплоємність заліза в інтервалі температур від 290 до 373 К можна знайти за рівнянням

$$\begin{aligned} \overline{C_p} &= \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (14,11 \cdot 10^3 + 29,73T + 1,8 \cdot 10^8 T^{-2}) dT = \\ &= \frac{1}{373 - 290} \int_{290}^{373} (14,11 \cdot 10^3 + 29,73T + 1,8 \cdot 10^8 T^{-2}) dT = \\ &= 14,11 \cdot 10^3 + \frac{29,73}{2} (373 + 290) + \frac{1,8 \cdot 10^8}{373 \cdot 290} = 25,631 \text{ кДж} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Середня питома теплоємність заліза дорівнюватиме

$$\overline{C_p} = \frac{\overline{C_p}}{A} = \frac{25,631 \cdot 10^3}{55,847} = 458,8 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Приклад 2. Мольна теплоємність оксиду кальцію визначається рівнянням

$$C_p = 41,86 \cdot 10^2 + 20,26T - 4,52 \cdot 10^8 T^{-2}$$

Визначити кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання 100 кг оксиду кальцію від 290 до 890 К.

Розв'язання. Теплоту, затрачену на нагрівання 100 кг оксиду кальцію, можна знайти за рівнянням

$$q = n \overline{C_p} (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \overline{C_p} (T_2 - T_1).$$

Середню мольну теплоємність оксиду кальцію в інтервалі температур від 290 до 890 К розраховуємо за таким рівнянням:

$$\begin{aligned}\bar{C}_p &= \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (41,86 \cdot 10^3 + 20,26 T - 4,52 \cdot 10^8 T^{-2}) dt = \\ &= 41,86 \cdot 10^3 + \frac{20,26(890 + 290)}{2} - \frac{4,52 \cdot 10^8}{890 \cdot 290} = \\ &= 41,86 \cdot 10^3 + 11,95 \cdot 10^3 - 1,751 \cdot 10^3 = 52,059 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

Отже, кількість теплоти, що витрачається на нагрівання 100 кг CaO, дорівнюватиме

$$q = \frac{100}{56,079} \cdot 52,059 \cdot 10^3 (890 - 290) = 55,7 \text{ МДж}$$

1.3.2 Задачі для самостійного рішення

29. Обчислити істинну теплоємність 1 катому свинцю при 273 К і середню теплоємність цієї кількості свинцю в інтервалі температур від 273 до 373 К. Залежність атомної теплоємності свинцю від температури визначається рівнянням

$$C_p = 23,61 \cdot 10^3 + 9,63T.$$

Відповідь: 26,239 кДж·кат; 26,72 кДж·кат.

30. Обчислити, скільки теплоти потрібно на розплавлення 5 кг міді, якщо початкова температура 298 К, температура плавлення міді 1356,2 К, атомна теплота плавлення міді 13,02 мДж·катом⁻¹ і залежність теплоємності міді від температури визначається рівнянням

$$C_d = 22,65 \cdot 10^3 + 6,28T.$$

Відповідь: 3,342 МДж.

31. Залежність мольної ізобарної теплоємності вуглекислого газу від температури визначається рівнянням

$$\dot{C}_p = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Визначити ізохорну теплоємність вуглекислого газу при температурі 2000 К.

Відповідь: 54,406 кДж·кмоль.

32. Визначити теплоємність карбонату магнію в стандартних умовах, знаючи, що теплоємності магнію, вуглецю і кисню в цих умовах відповідно дорівнюють 24,891; 8,522 кДж·катом⁻¹·К⁻¹ і 26,082 кДж·моль⁻¹·К⁻¹.

Відповідь: 72,536 кДж·кмоль·К.

33. Визначити ΔH , ΔU і A при ізобаричному нагріванні газової суміші, що містить 10 кмоль вуглекислого газу і 28 кг оксиду вуглецю (II), від 298 до 398 К. Залежності теплоємностей вуглекислого газу і оксиду вуглецю (II) від температури визначаються рівняннями:

$$C_p^{CO} = 27,634 \cdot 10^3 + 5,0T.$$
$$C_p^{CO_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Відповідь: 42Ю,479 МДж; 33,334 МДж; 9,145 МДж.

34. Атомна теплоємність кобальту визначається рівнянням

$$C_p = 19,76 \cdot 10^3 + 18,0T.$$

Знайти рівняння для обчислення теплоти, що витрачається на нагрівання 1 кг кобальту від T_1 до T_2 .

Відповідь: $335,4(T_2 - T_1) + 0,153(T_2^2 - T_1^2)$.

35. Визначити питому теплоємність сплаву, що складається з 50,7% вісмуту, 25,0% свинцю, 14,2% олова і 10,1% кадмію, у стандартних умовах. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 1 і 2 додатку.

Відповідь: 149,64 Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

36. Визначити питому теплоємність жаростійкої сталі, що містить (у %) Сг 20; Ні 7; Мп 5; Si 1,5; W 1; С 0,4, вважаючи, що теплоємність сплаву є адитивною функцією складу. Атомні теплоємності заліза, хрому, марганцю, нікелю, вольфраму, вуглецю і кремнію при 298 К відповідно дорівнюють 24,997; 23,243; 26,331; 25,785; 24,978; 8,522 і 20,134 кДж·катом⁻¹·К⁻¹.

Відповідь: 450,428 Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

37. Визначити питому теплоємність шлаку, який у стандартних умовах містить 20% Al₂O₃, 35% SiO₂ і 45% FeO.

Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 1 і 2 додатку.

Відповідь: 737 Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

1.4 Термохімія. Закон Гесса

Хімічні реакції і багато фізичних процесів протікають з виділенням або поглинанням теплоти.

Сума теплоти, поглиненої системою, і всіх видів роботи, виконаних над нею навколишнім середовищем, крім роботи зовнішнього тиску, називається тепловим ефектом хімічної реакції.

У термохімії прийнято вважати тепловий ефект додатним, коли теплота виділяється системою, і від'ємним, коли теплота поглинається системою.

Тепловий ефект хімічної реакції, що протікає при сталому об'ємі, називається ізохорним тепловим ефектом:

$$Q_v = -\Delta U, \quad (1.33)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи в процесі.

Тепловий ефект хімічної реакції, що протікає при сталому тиску, називається ізобарним тепловим ефектом:

$$Q_p = -\Delta H, \quad (1.34)$$

де ΔH – зміна ентальпії системи в процесі.

Співвідношення між Q_p и Q_v визначається рівнянням:

$$Q_p = Q_v - \Delta nRT, \quad (1.35)$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$ – зміна числа кіломолей газів системи в процесі;

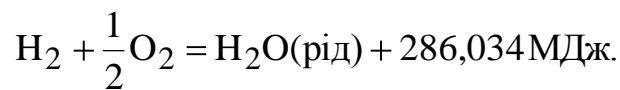
n_1 – число кіломолей початкових газів;

n_2 – число кіломолей кінцевих газів;

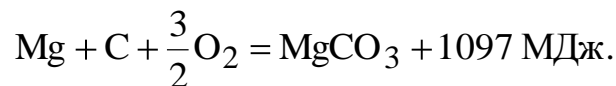
R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$);

T – температура, при якій протікає процес.

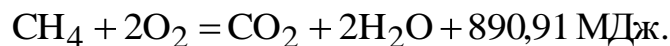
Хімічне рівняння, в якому наведено відповідну величину теплового ефекту, називається термохімічним рівнянням. Наприклад,



Тепловий ефект хімічної реакції утворення 1 кмоль складної речовини з відповідних простих речовин називається теплотою утворення речовини:



Теплотою згоряння називається кількість теплоти, яка виділяється при повному окисненні 1 кмоль речовини до вищих оксидів елементів, що входять до складу сполуки. Наприклад,



Тепловий ефект залежить тільки від виду та стану початкових і кінцевих речовин і не залежить від проміжних стадій процесу (закон Гесса):

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (1.36)$$

де Q – загальний тепловий ефект процесу;

$Q_1, Q_2, \text{ і } Q_3$ – теплові ефекти окремих стадій процесу.

Із закону Гесса випливає, що тепловий ефект дорівнює різниці між

сумою теплот утворення кінцевих речовин і сумою теплот утворення початкових речовин.

Для реакції $aA + bB = cC + dD + Q_y$ тепловий ефект дорівнюватиме

$$Q_x = (dQ_{\text{утв.}D} + cQ_{\text{утв.}C}) - (aQ_{\text{утв.}A} + bQ_{\text{утв.}B}), \quad (1.37)$$

де $Q_{\text{утв.}A}$, $Q_{\text{утв.}B}$, $Q_{\text{утв.}C}$, $Q_{\text{утв.}D}$ – відповідно теплоти утворення речовин А, В, С, D;

a , b , c , d – відповідно число кіломолей речовин А, В, С, D.

Із закону Гесса випливає, що тепловий ефект дорівнює різниці між сумою теплот згоряння початкових речовин і сумою теплот згоряння кінцевих речовин:

$$Q_x = (aQ_{\text{зг.}A} + bQ_{\text{зг.}B}) - (cQ_{\text{зг.}C} + dQ_{\text{зг.}D}), \quad (1.38)$$

де $Q_{\text{зг.}A}$; $Q_{\text{зг.}B}$; $Q_{\text{зг.}C}$; $Q_{\text{зг.}D}$ – відповідно теплоти згоряння початкових і кінцевих речовин А, В, С, D.

У системі одиниць СІ за одиницю вимірювання теплового ефекту взято джоуль.

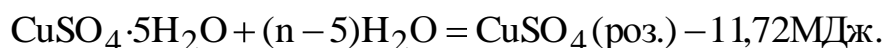
У літературі наведено значення теплових ефектів процесів, що протікають у стандартних умовах. Стандартними умовами вважають: (температура 298 К і парціальний тиск газу $1,01325 \cdot 10^5$ Па. Конденсована (рідка і тверда) речовина в чистому стані перебуває при зовнішньому тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па.

Теплотою фазового переходу називається теплота, яку треба надати системі або відвести від неї при рівноважному ізотермічному переході речовини з однієї фази в іншу.

Окремими видами теплот фазового переходу є: «теплота плавлення», «теплота затвердіння», «теплота пароутворення», «теплота конденсації», «теплота сублимації», «теплота поліморфного переходу».

Теплоту фазового переходу позначають через ΔH або L і визначають у джоулях на 1 моль речовини (мольна теплота) або в джоулях на 1 кг речовини (питома теплота).

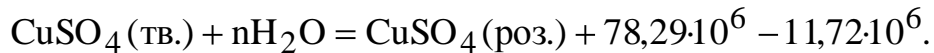
Теплотою розчинення називається кількість теплоти, яка поглинається при розчиненні 1 кмоля кристалогідрату солі у великій кількості розчинника, коли далі розбавлення розчину вже не впливає на величину теплового ефекту. Наприклад:



Теплотою гідратації називається кількість теплоти, яка виділяється при гідратації 1 кмоля безводної солі. Наприклад:



Долавши обидва рівняння, дістанемо



Із закону Гесса випливає, що теплота розчинення безводної солі дорівнює алгебраїчній сумі теплоти розчинення кристалогідрату солі і теплоти гідратації цієї безводної солі:

$$Q = Q_p + Q_r = -11,72 \cdot 10^6 + 78,29 \cdot 10^6 = 66,57 \text{ МДж},$$

де Q_p – теплота розчинення кристалогідрату солі;

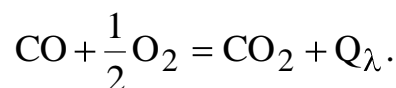
Q_r – теплота гідратації безводної солі.

Теплотвірністю, або теплотою згоряння палива називається кількість теплоти, яка виділяється при повному спалюванні 1 кг палива.

1.4.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити, теплоту згоряння оксиду вуглецю (II) у стандартних умовах, коли відомо, що в цих умовах теплоти утворення оксиду вуглецю (II) і вуглекислого газу відповідно дорівнюють 110,598 і 393,777 МДж·моль⁻¹.

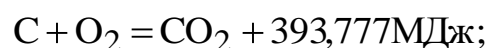
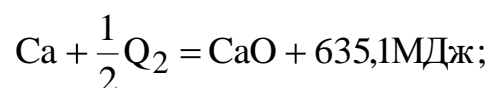
Розв'язання. Згоряння оксиду вуглецю (II) протікає за рівнянням



Із закону Гесса випливає, що тепловий ефект згоряння оксиду вуглецю (II) дорівнює різниці між теплотою утворення вуглекислого газу і теплотою утворення оксиду вуглецю (II):

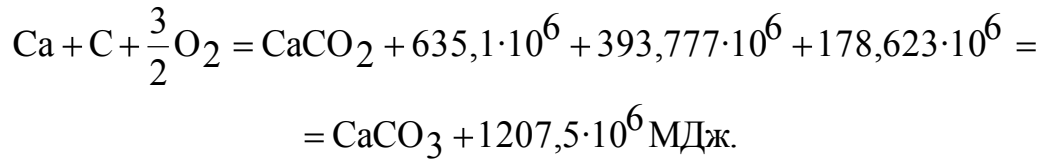
$$Q_x = Q_{\text{утвCO}_2} - Q_{\text{утвCO}} = 393,777 \cdot 10^6 - 110,598 \cdot 10^6 = 283,179 \text{ МДж}.$$

Приклад 2. Визначити стандартну теплоту утворення карбонату кальцію з простих речовин, користуючись такими даними:



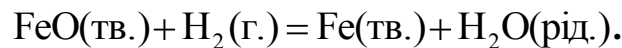
Розв'язання. Із закону Гесса випливає, що тепловий ефект дорівнює сумі теплових ефектів проміжних процесів.

Додавши наведені вище термохімічні рівняння, що визначають проміжні реакції, дістанемо термохімічне рівняння реакції утворення карбонату кальцію з простих речовин:



Отже, теплота утворення карбонату кальцію з простих речовин дорівнює 1207,5 МДж.

Приклад 3. Визначити Q_p і Q_v при 298 К для реакції



Стандартні теплоти утворення оксиду заліза (II) і води відповідно дорівнюють 266,7 і 286,034 МДж·моль⁻¹.

Розв'язання. Із закону Гесса випливає, що при сталому тиску тепловий ефект відновлення оксиду заліза (II) воднем дорівнюватиме

$$Q_p = Q_{\text{утв. H}_2\text{O}} - Q_{\text{утв. FeO}} = 286,034 \cdot 10^6 - 266,7 \cdot 10^6 = 19,334 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Тепловий ефект при сталому об'ємі буде:

$$Q_v = Q_n + \Delta nRT.$$

Для цієї реакції зміна числа кіломолей газів

$$\Delta n = -n_{\text{H}_2} = -1.$$

Отже, ізохорний тепловий ефект дорівнюватиме

$$Q_v = 19,334 \cdot 10^6 - 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298 = 19,344 \cdot 10^6 - 2,478 \cdot 10^6 = 16,866 \text{ МДж}$$

Приклад 5. Визначити коефіцієнт корисної дії плавильної печі, в якій на виплавлення кожної тонни міді витрачається 36 кг кам'яного вугілля. Відомо, що початкова температура міді 298 К, теплота плавлення міді 13,02 МДж·катом⁻¹, температура плавлення міді 1356 К і теплотворність кам'яного вугілля 30 МДж·кг⁻¹. Залежність теплоємності міді від температури визначається рівнянням

$$C_p = 22,65 \cdot 10^3 + 6,28T.$$

Розв'язання. Середня теплоємність міді в інтервалі температур від 298 до 1356 К дорівнює

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (22,65 \cdot 10^3 + 6,28T) dT = \frac{1}{1356 - 298} \int_{298}^{1356} (22,65 \cdot 10^3 + 6,28T) dT = \\ &= 22,65 \cdot 10^3 + \frac{6,228}{2} (1356 + 298) = 22,65 \cdot 10^3 + 5,194 \cdot 10^3 = \\ &= 27,844 \text{ кДж} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Середню питому теплоємність міді можна розрахувати за рівнянням

$$\bar{C} = \frac{\bar{C}_p}{A_{\text{Cu}}} = \frac{27,844 \cdot 10^3}{63,54} = 438 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Кількість теплоти, що витрачається на нагрівання 1 т міді від 298 до 1356 К, знаходять з рівняння

$$q_1 = m \bar{C} (T_2 - T_1) = 1000 \cdot 438 (1356 - 298) = 463,42 \text{ МДж}.$$

Кількість теплоти, що витрачається на плавлення 1 т міді:

$$q_2 = \frac{m}{A} L_{\text{пл}} = \frac{1000}{63,54} \cdot 13,02 \cdot 10^6 = 2,049 \cdot 10^8 \text{ Дж}.$$

Загальну кількість теплоти, що витрачається на нагрівання і плавлення 1 т міді, обчислюємо за рівнянням:

$$q_3 = q_1 + q_2 = 463,42 \cdot 10^6 + 204,9 \cdot 10^6 = 668,3 \text{ МДж}.$$

Кількість теплоти, яка виділилася при спалюванні 36 кг кам'яного вугілля, дорівнюватиме

$$q_4 = 30 \cdot 10^6 \cdot 36 = 1,08 \cdot 10^9 \text{ Дж}.$$

Коефіцієнт корисної дії плавильної печі знаходимо за рівнянням:

$$\eta = \frac{q_3}{q_4} = \frac{668,3 \cdot 10^6}{1080 \cdot 10^6} = 0,6189, \text{ або } 61,89 \%.$$

1.4.2 Задачі для самостійного рішення

38. Визначити теплоту утворення води з водню і кисню при $V = \text{const}$ $T = 298 \text{ K}$, якщо теплота утворення води при $p = \text{const}$ і $T = 298 \text{ K}$ дорівнює $286,034 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $282,318 \text{ МДж}\cdot\text{кмоль}^{-1}$.

39. Обчислити тепловий ефект реакції

$\text{CaC}_2(\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{рід.}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв.}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + Q_x$ при 298 K , коли стандартні теплоти утворення $\text{CaC}_2(\text{тв.})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{рід.})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв.})$ і $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.})$ відповідно дорівнюють $59,02$; $286,034$; $987,2$ і $226,88 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $129,232 \text{ МДж}$.

40. Обчислити тепловий ефект реакції $\text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + Q_x$ при 298 K , коли стандартні теплоти утворення карбонату кальцію оксиду кальцію і вуглекислого газу відповідно дорівнюють $1207,5$ $635,1$ і $393,777 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $178,623 \text{ МДж}$.

41. Стандартні теплоти утворення води і вуглекислого газу відповідно дорівнюють $286,034$ і $393,777 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Теплота згоряння метану дорівнює $890,91 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Визначити теплоту утворення метану з простих речовин при 298 K , коли $p = \text{const}$, $V = \text{const}$.

Відповідь: $74,935$ і $69,98 \text{ МДж}\cdot\text{кмоль}^{-1}$.

42. Обчислити кількість теплоти, яка виділяється при відновленні 1 кг магнетиту алюмінієм за рівнянням $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe} + Q_x$. Теплоти утворення магнетиту і оксиду алюмінію відповідно дорівнюють 1122 і $1675,6 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $4,802 \text{ МДж}$.

43. Генераторний газ містить (у об. %) CO_2 $7,12$; CO $21,85$; H_2 $13,65$; CH_4 $3,25$; O_2 $0,9$; N_2 $53,23$. Визначити кількість теплоти при згорянні 1 м^3 газу, приведенного до стандартних умов, вважаючи, що водяна пара не конденсується, а теплоти утворення CO_2 , CO , H_2O і CH_4 відповідно дорівнюють $393,8$; $110,6$; $242,1$ і $74,9 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Відповідь:

44. Яка кількість теплоти потрібна для плавлення $20,72 \text{ кг}$ свинцю, взятого при 300 K ? Теплота плавлення свинцю при $600,6 \text{ K}$ дорівнює $4,777 \text{ МДж}\cdot\text{катом}^{-1}$. Залежність теплоємності свинцю від температури виражається рівнянням $C_d = 23,61 \cdot 10^2 + 9,63T$.

Відповідь: $1,318 \text{ МДж}$.

45. При повному згорянні $0,8 \text{ г}$ коксу в калориметрі температура підвищилась на $2,305 \text{ K}$. Теплоємність калориметра разом з продуктами згоряння дорівнює $10\,500 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$. Визначити теплотворність коксу.

Відповідь: $30,25 \text{ МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$.

46. Визначити к. к. д. вагранки, в якій для плавлення 10 т чавуну витрачається 612 кг коксу. Відомо, що початкова температура чавуну 298 K , теплота плавлення чавуну, в якому міститься $4,3\%$ вуглецю, при 1428 K до-

рівнює $96 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$, середня теплоємність чавуну в цьому інтервалі температур $540 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$, а теплота згоряння коксу становить $30 \text{ МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Відповідь: 38,46 %.

47. При розчиненні 1 кмоль безводного сульфату магнію виділяється $84,99 \text{ МДж}$ теплоти, а при розчиненні 1 кмоль кристалогідрату $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ поглинається $16,12 \text{ МДж}$ теплоти. Визначити теплоту гідратації безводного сульфату магнію.

Відповідь: $101,11 \text{ МДж}\cdot\text{кмоль}^{-1}$.

1.5 Залежність теплового ефекту процесу від температури

Температурний коефіцієнт теплового ефекту процесу дорівнює зміні теплоємності системи, що відбувається в результаті протікання процесу (закон Кірхгофа):

$$\left[\frac{d(\Delta U)}{dT} \right]_V = - \frac{dQ_V}{dT} = \Delta C_V \quad (1.39)$$

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_P = - \frac{dQ_P}{dT} = \Delta C_P \quad (1.40)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи;

Q_V – ізохорний тепловий ефект;

ΔC_V – зміна ізохорної теплоємності системи в процесі;

ΔH – зміна ентальпії системи;

Q_P – ізобарний тепловий ефект;

ΔC_P – зміна ізобарної теплоємності системи в процесі.

Для реакції $aA + bB = cC + dD$, що протікає при сталому тиску, зміна ізобарної теплоємності системи дорівнює різниці між сумою ізобарних теплоємностей кінцевих речовин і сумою ізобарних теплоємностей початкових речовин:

$$\Delta C_d = (cC_{p,C} + dC_{p,D}) - (aC_{p,A} + bC_{p,B}), \quad (1.41)$$

де $C_{p,A}$; $C_{p,B}$ – ізобарні теплоємності початкових речовин А і В;

$C_{p,C}$; $C_{p,D}$ – ізобарні теплоємності кінцевих речовин С і D;

a , b , c , d – відповідно число кіломолей речовин А, В, С і D.

Якщо теплоємності початкових і кінцевих речовин залежать від температури, то рівняння (1.41) набере вигляду

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{-2} T^{-2} \quad (1.42)$$

$$\Delta a_0 = (ca_{0,C} + da_{0,D}) - (aa_{0,A} + ba_{0,B}) \quad (1.43)$$

$$\Delta a_1 = (ca_{1,C} + da_{1,D}) - (aa_{1,A} + ba_{1,B}) \quad (1.44)$$

де Δa_2 , Δa_{-2} визначаються аналогічними рівняннями;
 a_0 , a_1 , a_2 , a_{-2} – сталі для певної речовини.

Якщо зміна ізобарної теплоємності системи в процесі дорівнює нулю ($C_p = 0$), то тепловий ефект процесу не залежить від температури. При $\Delta C_p = \text{const}$ рівняння (1.40) після інтегрування набирає вигляду

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1), \quad (1.45)$$

$$\text{або} \quad Q_{p,T_2} = Q_{p,T_1} - \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (1.46)$$

де ΔH_{T_1} і Q_{p,T_1} – тепловий ефект процесу при T_1 ,

ΔH_{T_2} і Q_{p,T_2} – тепловий ефект процесу при T_2 .

Аналогічні результати матимемо, інтегруючи рівняння (1.39):

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v (T_2 - T_1), \quad (1.47)$$

$$Q_{v,T_2} = Q_{v,T_1} - \Delta C_v (T_2 - T_1). \quad (1.48)$$

де ΔU_{T_1} і Q_{v,T_1} – ізохорний тепловий ефект при T_1 ;

ΔU_{T_2} і Q_{v,T_2} – ізохорний тепловий ефект при T_2 ;

ΔC_v – зміна ізохорної теплоємності при системі в процесі.

Якщо $\Delta C_p = f(T)$, то, підставивши ΔC_p в рівняння (1.40) і інтегрувавши його, дістанемо

$$Q_{p,T_2} = -\Delta a_0 T - \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 - \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 + \Delta a_{-2} T^{-1} + B_1; \quad (1.49)$$

$$\Delta H_T = \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 - \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 + \Delta a_{-2} T^{-1} + B_1; \quad (1.50)$$

де B_1 , B_2 – сталі інтегрування.

Залежність теплоти переходу речовини з фази α у фазу β від температури визначається аналогічним рівнянням:

$$L_{T_2} = L_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} (C_p^\beta - C_p^\alpha) dT \quad (1.51)$$

де L_{T_1} – теплота фазового переходу речовини при температурі T_1 ;

L_{T_2} – теплота фазового переходу речовини при температурі T_2 ;

C_p^α – ізобарна теплоємність фази α ;

C_p^β – ізобарна теплоємність фази β .

1.5.1 Приклади рішення задач

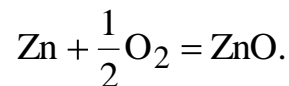
Приклад 1. Визначити теплоту утворення оксиду цинку з простих речовин при 500 К і сталому тиску, якщо теплота утворення оксиду цинку в стандартних умовах дорівнює $348,3 \text{ МДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а теплоємності цинку, кисню і оксиду цинку визначаються рівняннями:

$$C_p^{\text{Zn}} = 22,4 \cdot 10^3 + 10,05T;$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 34,62 \cdot 10^3 + 1,08T - 7,859 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{ZnO}} = 49,03 \cdot 10^3 + 5,11T - 9,13 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

Розв'язання. Реакція утворення оксиду цинку протікає за рівнянням:



Зміна теплоємності системи в реакції дорівнюватиме:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p^{\text{ZnO}} - C_p^{\text{Zn}} - \frac{1}{2} C_p^{\text{O}_2} = \\ &= 49,03 \cdot 10^3 + 5,11 T - 9,13 \cdot 10^8 T^{-2} - 22,4 \cdot 10^3 - 10,05 T - \\ &\quad - \frac{1}{2} (34,62 \cdot 10^3 + 1,08T - 7,859 \cdot 10^8 T^{-2}) = \\ &= 9,32 \cdot 10^3 - 5,48T - 5,201 \cdot 10^8 T^{-2}. \end{aligned}$$

Залежність теплового ефекту реакції від температури знайдемо за рівнянням:

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\Delta C_p = -9,32 \cdot 10^3 + 5,48T + 5,201 \cdot 10^8 T^{-2},$$

інтегруючи яке, дістанемо:

$$Q_p = -9,32 \cdot 10^3 T + \frac{5,48}{2} T^2 - 5,201 \cdot 10^8 T^{-1} + B.$$

Знаючи теплоту утворення оксиду цинку при стандартній температурі 298 К, знаходимо сталу інтегрування В:

$$348,3 \cdot 10^6 = -9,32 \cdot 10^3 \cdot 298 + \frac{5,48}{2} \cdot 298^2 - 5,201 \cdot 10^8 \cdot 298^{-1} + B.$$

Звідси стала інтегрування:

$$B = 348,3 \cdot 10^6 + 2,777 \cdot 10^6 - 0,243 \cdot 10^6 + 1,745 \cdot 10^6 = 352,579 \cdot 10^6.$$

Отже, залежність теплоти утворення оксиду цинку від температури можна знайти за рівнянням

$$Q_p = Q_{\text{утв}} = 352,579 \cdot 10^6 - 9,32 \cdot 10^3 T + 2,74 \cdot T^2 - 5,201 \cdot 10^8 T^{-1}.$$

Теплота утворення оксиду цинку при 500 К

$$\begin{aligned} Q_{\text{утв}} &= 352,579 \cdot 10^6 - 9,32 \cdot 10^3 \cdot 500 + 2,74 \cdot 500^2 - 5,201 \cdot 10^8 \cdot 500^{-1} = \\ &= 352,579 \cdot 10^6 - 4,66 \cdot 10^6 + 0,685 \cdot 10^6 - 1,04 \cdot 10^6 = 347,564 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Приклад 2. При 2023 К теплота випаровування свинцю $-177,9 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$. Визначити теплоту випаровування свинцю при 2500 К, якщо атомні теплоємності рідкого і газоподібного свинцю можна визначити за рівняннями:

$$C_p^{\text{рід}} = 32,45 \cdot 10^3 - 3,056 T;$$

$$C_p^{\text{г}} = 20,81 \cdot 10^3.$$

Розв'язання. Залежність теплоти випаровування свинцю від температури визначається рівнянням Кірхгофа:

$$L_{\text{вип.}T_2} = L_{\text{вип.}T_1} - \int_{T_1}^{T_2} (C_p^{\text{г}} - C_p^{\text{рід}}) dT.$$

Звідси теплота випаровування свинцю при температурі 2500 К:

$$\begin{aligned} L_{\text{вип.}2500} &= L_{\text{вип.}2023} - \int_{2023}^{2500} (20,81 \cdot 10^3 - 32,45 \cdot 10^3 + 3,056 T) dT = \\ &= -177,9 \cdot 10^3 - \int_{2023}^{2500} (-11,64 \cdot 10^3 + 3,056 T) dT = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -177,9 \cdot 10^6 + 11,64 \cdot 10^3 \cdot (2500 - 2023) - \frac{3,056}{2} (2500^2 - 2023^2) = \\
&= -177,9 \cdot 10^6 + 11,64 \cdot 10^3 \cdot 477 - 1,528(2500^2 - 2023^2) = \\
&= -177,9 \cdot 10^6 + 5,552 \cdot 10^6 - 3,3 \cdot 10^6 = -175,648 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}.
\end{aligned}$$

1.5.2 Задачі для самостійного рішення

48. Знайти залежність ΔC_p від температури для реакції $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ за такими даними:

$$C_p^{\text{CaO}} = 41,86 \cdot 10^3 + 20,26 T - 4,52 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,42 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$C_p^{\text{CaCO}_3} = 104,21 \cdot 10^3 + 21,94 T - 25,96 \cdot 10^8 T^{-2}$$

Відповідь: $\Delta C_p = 30,11 \cdot 10^3 - 20,52 T + 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 21,44 \cdot 10^8 T^{-2}$

49. Знайти рівняння залежності теплового ефекту Q_p від температури для реакції $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{гр.}) = 2\text{CO}$ за такими даними:

$$Q_{\text{утв.}}^{\text{CO}_2} = 393,8 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$Q_{\text{утв.}}^{\text{CO}} = 110,6 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$C_p^{\text{гр.}} = 17,15 \cdot 10^3 + 4,27 T - 8,79 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}} = 27,634 \cdot 10^3 + 5,0 T.$$

Відповідь: $Q_p = -174,478 \cdot 10^6 - 5,878 \cdot 10^3 T + 8,235 T^2 - 1,16 \cdot 10^{-3} T^3 + 8,79 \cdot 10^8 T^{-1}$

50. Визначити тепловий ефект реакції $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ при 1000 К, якщо для цієї реакції залежність теплового ефекту від температури визначається рівнянням:

$$Q_{p,T} = 17,722 \cdot 10^6 - 8,924 \cdot 10^3 T - 75,605 T^2 + 4,64 \cdot 10^{-3} T^3 + 6,99 \cdot 10^8 T^{-1}$$

Відповідь: $-61,498 \text{ МДж}$.

51. Визначити теплоту випаровування води при 373 К, якщо при 298 К вона дорівнює $-40,905 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Теплоємності водяної пари і води визначаються рівняннями

$$C_p^n = 30,0 \cdot 10^3 + 10,71 T + 0,33 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{рід.}} = 75,49 \cdot 10^3.$$

Відповідь: –37,784 МДж.

52. Визначити тепловий ефект реакції $\text{MnO} + \text{H}_2 = \text{Mn} + \text{H}_2\text{O} + Q_x$ при 800 К. Теплоти утворення MnO і H_2O в стандартних умовах відповідно дорівнюють 385,2 і 242,1 МДж·кмоль⁻¹. Теплоємності Mn , H_2O , H_2 , MnO визначаються рівняннями:

$$C_p^{\text{Mn}} = 23,86 \cdot 10^3 + 14,15T - 1,549 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{MnO}} = 46,52 \cdot 10^3 + 8,12T - 3,68 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,72 \cdot 10^3 + 3,39T;$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,00 \cdot 10^3 + 10,71T + 0,33 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

Відповідь: –137,07 МДж.

53. Теплоти утворення FeO , CO і CO_2 відповідно дорівнюють 266,7; 110,6 і 393,78 МДж·кмоль⁻¹ в стандартних умовах.

Визначити кількість теплоти, яка виділиться при відновленні 100 кг оксиду заліза (II) за рівнянням $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$, виходячи з таких даних: температура 1200 К;

$$C_p^{\text{Fe}} = 14,11 \cdot 10^3 + 29,73 T + 1,8 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{FeO}} = 52,80 \cdot 10^3 + 6,24 T - 3,19 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$C_p^{\text{CO}} = 27,634 \cdot 10^3 + 5,0 T.$$

Відповідь: 20,432 МДж.

54. Визначити, яка кількість теплоти виділяється при спалюванні 160,43 кг метану за рівнянням $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (п.), якщо спалювання відбувається при 1000 К.

Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 1 і 2 додатку.

Відповідь: 8067,94 МДж.

55. Вивести рівняння залежності теплового ефекту від температури для реакції $2\text{C}(\text{гр.}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2$.

Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 1 і 2 додатку.

Відповідь: $Q_{p,T} = -232,485 \cdot 10^6 + 11,23 \cdot 10^3 T - 2,075 T^2 + 7,28 \cdot 10^8 T^{-1}$.

56. Визначити кількість теплоти, яка потрібна для розкладу 100,088 кг вапняку при температурі 1200 К, за рівнянням $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 1 і 2 додатку.

Відповідь: –168,755 МДж.

57. (багатоваріантна задача).

Таблиця 3 –

№ пор.	Рівняння реакцій	T, K
1	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	1200
2	$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$	1000
3	$\text{H}_2\text{O} + \text{C(гр.)} = \text{CO} + \text{H}_2$	1000
4	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1300
5	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	900
6	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	800
7	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	700
8	$\text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	1400
9	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	800
10	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	1000
11	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	1300
12	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = 1/2\text{S}_2(\text{г.}) + 2\text{CO}_2$	900
13	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$	1500
14	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$	1500
15	$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	800
16	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	1000
17	$\text{Mn} + \text{FeO} = \text{MnO} + \text{Fe}$	1700
18	$\text{Si} + 2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$	1800
19	$\text{CO}_2 + \text{C(гр.)} = 2\text{CO}$	1300
20	$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2000
21	$\text{Mg(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O(рід.)}$	300
22	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O(рід.)}$	300
23	$\text{SnO} + \text{H}_2 = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$	400
24	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	450
25	$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$	650
26	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	400

1. Обчислити ізобарний тепловий ефект реакції при температурі 298 К.
2. Знайти рівняння залежності ΔC системи від температури.
3. Розрахувати ΔC_p системи при стандартній температурі і при температурі T.
4. Подати рівнянням залежність теплового ефекту реакції від температури.
5. Обчислити тепловий ефект реакції при температурі T.
6. Визначити, як Q_p відрізняється від Q_v при температурі T.
7. Визначити кількість теплоти, яка поглинається або виділяється під час утворення 1 кг будь-якого продукту реакції при температурі T. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 1 і 2 додатку.

2 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

2.1 Ентропія

З другого закону термодинаміки випливає, що теплоту неможливо повністю перетворити в роботу. Для характеристики ступеня необоротності таких процесів призначена ентропія.

Ентропія – це зведена теплота:

$$dS = \frac{\delta q}{T}, \quad (2.1)$$

де δq – нескінченно мала кількість теплоти, надана системі.

При оборотному ізотермічному процесі перехід речовини або енергії від однієї частини системи до іншої супроводиться зміною ентропії, що можна записати рівнянням:

$$\Delta S = \frac{\delta q}{T}, \quad (2.2)$$

де ΔS – зміна ентропії системи;

q – теплота, поглинута системою;

T – температура.

Ентропія адіабатичного процесу визначається рівнянням

$$dS \geq 0 \quad (2.3)$$

де знак $=$ стосується оборотного процесу і рівноваги;

знак $>$ стосується необоротного процесу.

З цього співвідношення випливає, що в ізольованих системах ентропія зберігає сталі значення ($dS = 0$), якщо в системі відбуваються тільки оборотні процеси, і зростає ($dS > 0$) при всякому необоротному процесі.

При ізотермічному переході речовини з однієї фази в іншу ентропія змінюється за рівнянням:

$$\Delta S = S^\beta - S^\alpha = \frac{L_{\text{пер.}}}{T} \quad (2.4)$$

де S^α – ентропія фази α ;

S^β – ентропія фази β ;

$L_{\text{пер.}}$ – теплота переходу речовини з фази α у фазу β ;

T – температура фазового перетворення речовини.

Нагрівання речовини від T_1 до T_2 при сталих тиску або об'ємі супроводиться зростанням ентропії:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}; \quad (2.5)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T}, \quad (2.6)$$

де S_1 – ентропія речовини при T_1 ;

S_2 – ентропія речовини при T_2 .

При ізотермічному розширенні ідеального газу ентропія також зростає:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.7)$$

або

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (2.8)$$

де n – число кіломолей газу;

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

V_1 – початковий об'єм газу;

V_2 – кінцевий об'єм газу;

p_1 – початковий тиск газу;

p_2 – кінцевий тиск газу.

Якщо одночасно змінюються T , p і V ідеального газу, то зміну ентропії можна записати такими рівняннями:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.9)$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.10)$$

Згідно з постулатом Планка ентропія кристала, що має правильну форму, для будь-якої речовини в чистому стані при абсолютному нулі дорівнює нулю $S_0^0 = 0$.

Ентропію речовини при температурі T можна обчислити за рівнянням

$$S_T^0 = \int_0^{T_{\text{пер.}}} \frac{C_p^\alpha dT}{T} + \frac{L_{\text{пер.}}}{T_{\text{пер.}}} + \int_{T_{\text{пер.}}}^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_p^\beta dT}{T} + \frac{L_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{вып.}}} \frac{C_p^{\text{рід.}} dT}{T} + \frac{L_{\text{вып.}}}{T_{\text{вып.}}} + \int_{T_{\text{вып.}}}^T \frac{C_p^\Gamma dT}{T}, \quad (2.11)$$

де C_p^α, C_p^β – ізобарні теплоємності фаз α і β ;

$T_{\text{пер}}$ – температура переходу речовини з фази α у фазу β ;

$L_{\text{пер}}$ – теплота переходу речовини з α -фази в β -фазу;

$L_{\text{пл}}, L_{\text{вып}}$ – теплоти плавлення і випаровування;

$C_p^{\text{рід}}, C_p^\Gamma$ – ізобарні теплоємності рідини і пари;

$T_{\text{пл}}, T_{\text{вып}}$ – температури плавлення і випаровування.

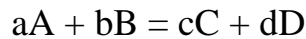
Ентропію речовини в стандартних умовах позначають через S_{298}^0 ; для деяких речовин її наведено в табл. 2 додатку.

Ентропія речовини при температурі T визначається рівнянням

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \Delta S^0, \quad (2.12)$$

де S^0 – зростання ентропії при підвищенні температури від 298 до T К.

Зміна ентропії системи, що відбувається в результаті реакції



дорівнює різниці між сумою ентропії кінцевих речовин і сумою ентропії початкових речовин:

$$\Delta S_T^0 = (cS_{C,T}^0 + dS_{D,T}^0) - (aS_{A,T}^0 + bS_{B,T}^0); \quad (2.13)$$

де $aS_{A,T}^0, bS_{B,T}^0, cS_{C,T}^0, dS_{D,T}^0$ – відповідно ентропії речовин А, В, С і D при температурі T .

2.1.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Ентропія α -нікелю в стандартних умовах дорівнює $29,881 \text{ кДж} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. При 626 К α -нікель перетворюється в β -нікель з виділенням теплоти, що дорівнює $0,385 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$. Теплота плавлення β -нікелю при 1728 К дорівнює $17,63 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$. Теплоємності α - і β -нікелю визначаються рівняннями

$$C_p^\alpha = 17,0 \cdot 10^3 + 29,487 T;$$

$$C_p^\beta = 25,2 \cdot 10^3 + 7,536 T.$$

Обчислити зміну ентропії 5,871 кг нікелю при нагріванні від 298 К до розплавлення і ентропію цієї кількості рідкого нікелю при 1728 К.

Розв'язання. Зміна ентропії при нагріванні нікелю від 298 К до розплавлення дорівнює сумі таких змін ентропії: при нагріванні α -нікелю від 298 до 626 К, при перетворенні α - в β -нікель, при нагріванні β -нікелю від 626 до 1728 К і при плавленні β -нікелю:

$$\Delta S^0 = \Delta S_{\text{нагр.}\alpha}^0 + \Delta S_{\text{пер}}^0 + \Delta S_{\text{нагр.}\beta}^0 + \Delta S_{\text{пл.}\beta}^0.$$

Зміну ентропії при нагріванні 5,871 кг α -нікелю від 298 до 626 К можна обчислити за рівнянням:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{нагр.}\alpha}^0 &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\alpha dT}{T} = \frac{m}{A} \int_{T_1}^{T_2} \frac{(17,0 \cdot 10^3 + 29,487T)dT}{T} = \frac{5,871}{58,71} \times \\ &\times \int_{T_1}^{T_2} \frac{(17,0 \cdot 10^3 + 29,487T)dT}{T} = 0,1 \left[17,0 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{626}{298} + 29,48 \cdot (626 - 298) \right] = \\ &= 1,262 \cdot 10^3 + 0,967 \cdot 10^3 = 2,229 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Зміну ентропії при перетворенні α - в β -нікелю знаходять за рівнянням:

$$\Delta S_{\text{пер}}^0 = n \frac{L_{\text{пер.}}}{T_{\text{пер.}}} = \frac{5,871 \cdot 0,385 \cdot 10^6}{58,71 \cdot 626} = 0,0615 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Зміну ентропії при нагріванні β -нікелю від 626 до 1728 К обчислюють за рівнянням:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{нагр.}\beta}^0 &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\beta dT}{T} = \frac{m}{A} \int_{T_1}^{T_2} \frac{(25,2 \cdot 10^3 + 7,536T)dT}{T} = \frac{5,871}{58,71} \times \\ &\times \int_{T_1}^{T_2} \frac{(25,2 \cdot 10^3 + 7,536T)dT}{T} = 0,1 \left[25,2 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{1728}{626} + 7,536 \cdot (1728 - 626) \right] = \\ &= 2,559 \cdot 10^3 + 0,831 \cdot 10^3 = 3,39 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Зміну ентропії при плавленні β -нікелю можна обчислити за рівнянням:

$$\Delta S_{\text{пер.}}^0 = n \frac{L_{\text{пер.}}}{T_{\text{пер.}}} = \frac{5,871 \cdot 17,63 \cdot 10^6}{58,71 \cdot 1728} = 1,02 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Отже, сумарна зміна ентропії дорівнюватиме:

$$\Delta S^0 = 2,229 \cdot 10^3 + 0,0615 \cdot 10^3 + 3,39 \cdot 10^3 + 1,02 \cdot 10^3 = 6,701 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Ентропія рідкого нікелю при 1728 К дорівнює сумі ентропії α -нікелю при 298 К і зміні ентропії при нагріванні α -нікелю до його розплавлення:

$$S_{1723}^0 = S_{298}^0 + \Delta S^0 = 0,1 \cdot 29,881 \cdot 10^3 + 6,701 \cdot 10^3 = 9,689 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Приклад 2. Знайти рівняння залежності ΔS_T від температури для реакції $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$. У стандартних умовах ентропії оксиду заліза (II), вуглекислого газу і карбонату заліза (II) відповідно дорівнюють 54; 213,78 і 92,9 кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹, а їх теплоємності визначаються рівняннями:

$$C_p^{\text{FeO}} = 52,80 \cdot 10^3 + 6,24 T - 3,19 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$C_p^{\text{FeCO}_3} = 48,69 \cdot 10^3 + 112,2 T.$$

Розв'язання. Для цієї реакції залежність ентропії від температури визначається таким рівнянням:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T,\text{FeO}}^0 + S_{T,\text{CO}_2}^0 + S_{T,\text{FeCO}_3}^0; \quad (\text{a})$$

Ентропію FeO, CO₂, FeCO₃ можна визначити за рівняннями:

$$\Delta S_{T,\text{FeO}}^0 = S_{298,\text{FeO}}^0 + \Delta S_{\text{FeO}}^0;$$

$$\Delta S_{T,\text{CO}_2}^0 = S_{298,\text{CO}_2}^0 + \Delta S_{\text{CO}_2}^0;$$

$$\Delta S_{T,\text{FeCO}_3}^0 = S_{298,\text{FeCO}_3}^0 + \Delta S_{\text{FeCO}_3}^0.$$

Залежність ентропії FeO, CO₂, FeCO₃ від температури визначаються рівняннями:

$$\Delta S_{\text{FeO}}^0 = \int_{298}^T \frac{C_p^{\text{FeO}} dT}{T};$$

$$\Delta S_{\text{CO}_2}^0 = \int_{298}^T \frac{C_p^{\text{CO}_2} dT}{T};$$

$$\Delta S_{\text{FeCO}_3}^0 = \int_{298}^T \frac{C_p^{\text{FeCO}_3} dT}{T};$$

Підставивши C_p^{FeO} , $C_p^{\text{CO}_2}$, $C_p^{\text{FeCO}_3}$ у рівняння і проінтегрувавши їх, одержимо:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{FeO}}^0 &= \int_{298}^T \left(\frac{52,8 \cdot 10^3 + 6,24 T - 3,19 \cdot 10^8 T^{-2}}{T} \right) dT = \\ &= 52,8 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg T - 52,8 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg 298 + 6,24 T - 6,24 \cdot 298 + \\ &+ \frac{3,19 \cdot 10^8}{2 \cdot 298^2} \left(T^{-2} - 1 \right) = 121,6 \cdot 10^3 \cdot \lg T - 300,9 \cdot 10^3 + 6,24 T - \\ &- 1,86 \cdot 10^3 + 1,595 \cdot 10^8 T^{-2} - 1,796 \cdot 10^3 = \\ &= -304,556 \cdot 10^3 + 121,6 \cdot 10^3 \lg T + 6,24 T + 1,595 \cdot 10^8 T^{-2}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{CO}_2}^0 &= \int_{298}^T \left(\frac{32,24 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2}{T} \right) dT = \\ &= 32,24 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg T - 32,24 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg 298 + 22,2 T - 22,2 \cdot 298 - \\ &- \frac{3,48 \cdot 10^{-3} T^2}{2} + \frac{3,48 \cdot 10^3 \cdot 298^2}{2} = \\ &= 74,25 \cdot 10^3 \cdot \lg T - 183,7 \cdot 10^3 + 22,2 T - 6,616 \cdot 10^3 - 1,74 \cdot 10^3 T^2 + 0,155 \cdot 10^3 = \\ &- 190,161 \cdot 10^3 + 74,25 \cdot 10^3 \lg T + 22,2 T - 1,74 \cdot 10^{-3} T^2. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{FeCO}_3}^0 &= \int_{298}^T \left(\frac{48,69 \cdot 10^3 + 112,2 T}{T} \right) dT = \\ &= 48,69 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg T - 112,2 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg 298 + 112,2 T - 112,2 \cdot 298 = \\ &= 112,1 \cdot 10^3 \lg T - 277,4 \cdot 10^3 + 112,2 T - 33,44 \cdot 10^3 = \\ &= -310,84 \cdot 10^3 + 112,1 \cdot 10^3 \lg T + 112,2 T. \end{aligned}$$

Підставивши в рівняння (а) ΔS_{FeO}^0 , $\Delta S_{\text{CO}_2}^0$, $\Delta S_{\text{FeCO}_3}^0$ і стандартні значення ентропії FeO, CO₂, FeCO₃, одержимо рівняння залежності ентропії від температури:

$$\begin{aligned} \Delta S_T^0 &= 54 \cdot 10^3 - 304,556 \cdot 10^3 + 121,6 \cdot 10^3 \lg T + 6,24T + 1,595 \cdot 10^8 T^{-2} + \\ &213,78 \cdot 10^3 - 190,161 \cdot 10^3 + 74,25 \cdot 10^3 \lg T + 22,2T - 1,74 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ &- 92,9 \cdot 10^3 + 310,84 \cdot 10^3 - 112,1 \cdot 10^3 \lg T - 112,2 = \\ &= -8,997 \cdot 10^3 + +83,75 \cdot 10^3 \lg T - 83,76T - 1,74 \cdot 10^{-3} + 1,595 \cdot 10^8 T^{-2}. \end{aligned}$$

2.1.2 Задачі для самостійного рішення

58. Обчислити зміну ентропії при нагріванні 11,87 кг олова від 298 до 498 К. Залежність атомної теплоємності олова від температури визначається рівнянням

$$C_p = 18,51 \cdot 10^3 + 26,387T.$$

Відповідь: 1,478 кДж·К⁻¹.

59. Ентропія сс-заліза в стандартних умовах дорівнює 27,177 кДж·катом⁻¹·К⁻¹. Залежність теплоємності а-заліза від температури визначається рівнянням:

$$C_p = 14,11 \cdot 10^3 + 29,73T + 1,8 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

При 1033 К а-залізо перетворюється в р-залізо з виділенням 1,72 МДж·катом⁻¹ теплоти. Визначити ентропію р-заліза при 1033 К.

Відповідь: 69,161 кДж·катом⁻¹·К⁻¹.

60. Визначити зміну ентропії при нагріванні 1 м³ вуглекислого газу від 298 до 1000 К при $p = 1,01325 \cdot 10^5$ Па. Залежність теплоємності вуглекислого газу від температури можна визначити рівнянням:

$$C_p = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Відповідь: 2,17 кДж·К⁻¹.

61. Визначити зміну ентропії при змішуванні 2 катомів аргону, узятото при $T = 293$ К і $p = 1,01325 \cdot 10^6$ Па, з 3 кмолями азоту, що перебуває при $p = 1,01325 \cdot 10^6$ Па і $T = 350$ К. Тиск суміші дорівнює $p = 1,01325 \cdot 10^6$ Па. Вважати аргон і азот ідеальними газами, а теплоємність кожного газу в зазначеному інтервалі температур - сталою величиною, що дорівнює:

$$C_p^{\text{N}_2} = 29,11 \text{ кДж·кмоль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$C_p^{Ar} = 20,793 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Відповідь: 28,369 кДж·К⁻¹. Знак плюс біля ΔS показує, що процес змішування водню з азотом протікає самодовільно.

62. Визначити стандартну зміну ентропії при 298 К для реакції $\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ за такими даними:

$$S_{298, \text{Zn}}^0 = 41,66; \quad S_{298, \text{ZnO}}^0 = 43,5;$$

$$S_{298, \text{CO}_2}^0 = 213,78; \quad S_{298, \text{CO}}^0 = 198,04 \text{ кДж} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Відповідь: 13,9 кДж·К⁻¹.

63. Залежність теплоємності оксиду вуглецю (II) від температури виражається рівнянням

$$C_p^{\text{CO}} = 27,634 + 5,0T.$$

Обчислити мольну ентропію CO при 1000 К і $2,0265 \cdot 10^6$ Па, якщо

$$S_{298; \text{CO}}^0 = 198,04 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Відповідь: 229,672 кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹.

64. Знайти рівняння залежності S_T^0 від температури для реакції $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$. Теплоємності FeO, CO, Fe і CO₂ визначаються рівняннями:

$$C_p^{\text{Fe}} = 14,11 \cdot 10^3 + 29,73T + 1,8 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{FeO}} = 52,80 \cdot 10^3 + 6,24T - 3,19 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}} = 27,634 \cdot 10^3 + 5,0T;$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2.$$

У стандартних умовах ентропії FeO, CO, Fe і CO₂ відповідно дорівнюють 54,0; 198,04; 27,177 і 213,78 кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹.

Відповідь:

$$\Delta S_T^0 = 173,397 \cdot 10^3 - 18,49 \cdot 10^3 \ln T + 40,69T - 1,74 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,495 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

65. Теплоємність твердого молібдену визначається рівнянням

$$C_p = 22,94 \cdot 10^3 + 5,443 T.$$

Знайти рівняння залежності S^0 від T для молібдену. Ентропія в стандартних умовах дорівнює $28,6 \text{ кДж} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Відповідь: $S_T^0 = -103,722 \cdot 10^3 + 22,94 \cdot 10^3 \ln T + 5,443T$.

66. Обчислити атомну ентропію титану при 1000 К. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 2 додатку.

Відповідь: 64,472 кДж·като⁻¹·К⁻¹.

67. Визначити зміну ентропії для реакції $3\text{Fe} + 1,5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ в стандартних умовах. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл.2 додатку.

Відповідь: – 299,28 кДж·К⁻¹.

2.2 Термодинамічні потенціали

Ізохорний, або ізохорно-ізотермічний потенціал – це функція стану системи, що визначається різницею між внутрішньою енергією і добутком абсолютної температури на ентропію – так звану зв'язану енергією.

$$A = U - TS \quad (2.14)$$

де A – ізохорний потенціал системи;

U – внутрішня енергія системи;

S – ентропія системи.

Зміна ізохорного потенціалу системи в ізотермічному процесі дорівнюватиме

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = Q_v - T\Delta S \quad (2.15)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи;

Q_v – ізохорний тепловий ефект процесу;

ΔS – зміна ентропії системи.

Максимальну роботу ізотермічного процесу можна записати таким рівнянням:

$$W_{\max} = -\Delta A. \quad (2.16)$$

Залежність ізохорного потенціалу від об'єму і температури визначається рівнянням:

$$dA \leq -SdT - pdV, \quad (2.17)$$

де P – тиск;

знак $=$ стосується оборотних процесів і рівноваг;

знак $<$ – необоротних процесів.

Якщо $dV = 0$ і $dT = 0$, то ізохорний потенціал системи можна записати таким рівнянням:

$$dA \leq 0. \quad (2.18)$$

З останнього рівняння випливає, що в системах при сталих об'ємі і температурі самодовільно можуть протікати ті процеси, які супроводяться зменшенням ізохорного потенціалу ($dA < 0$). Умовою рівноваги є досягнен-

ня деякого мінімального для описуваних умов значення ізохорного потенціалу ($dA = 0$).

Ізобарний, або ізобарно-ізотермічний потенціал – це функція стану системи, що визначається різницею між ентальпією і зв'язаною енергією:

$$G = H - TS \quad (2.19)$$

де G – ізобарний потенціал системи;

H – ентальпія системи;

TS – зв'язана енергія системи.

Зміну ізобарного потенціалу системи в ізотермічному процесі можна записати рівнянням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -Q_p - T\Delta S, \quad (2.20)$$

де ΔH – зміна ентальпії системи в процесі;

Q_p – ізобарний тепловий ефект процесу;

ΔS – зміна ентропії системи.

Максимальна корисна робота ізотермічного процесу дорівнюватиме

$$W_{\max}^p = -\Delta G. \quad (2.21)$$

Залежність ізобарного потенціалу від температури і тиску визначається рівнянням

$$dG \leq -SdT + VdP, \quad (2.22)$$

де знак $=$ стосується оборотних процесів і рівноваг, а знак $<$ – необоротних процесів.

Якщо $dT = 0$ і $dp = 0$, то ізобарний потенціал системи дорівнюватиме

$$dG \leq 0. \quad (2.23)$$

У системах, де температура і тиск сталі, самодовільно можуть протікати тільки ті процеси, які супроводяться зменшенням ізобарного потенціалу ($dG < 0$). Умовою рівноваги є досягнення деякого мінімального значення ізобарного потенціалу ($dG = 0$).

Залежність ізобарного потенціалу від парціального тиску ідеального газу визначається рівнянням

$$G_T = G_T^0 + RT \ln p, \quad (2.24)$$

де G_T^0 – ізобарний потенціал 1 кмоль ідеального газу при T_{V_1} тиску

$$p^0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

p – парціальний тиск газу, Па.

Зміна ізобарного потенціалу ідеального газу при сталій температурі дорівнює

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (2.25)$$

де n – число кіломолив ідеального газу;

p_1 – початковий тиск газу;

p_2 – кінцевий тиск газу;

V_1 – початковий об'єм газу;

V_2 – кінцевий об'єм газу.

Зміна ізобарного потенціалу системи в реакції $aA + bB = cC + dD$ дорівнює різниці між сумою ізобарних потенціалів утворення продуктів реакції і сумою ізобарних потенціалів утворення вихідних речовин: дорівнює різниці між сумою ентропії кінцевих речовин і сумою ентропії початкових речовин:

$$\Delta G_T^0 = (cG_{C,T}^0 + dG_{D,T}^0) - (aG_{A,T}^0 + bG_{B,T}^0); \quad (2.26)$$

де $G_{A,T}^0$, $G_{B,T}^0$, $G_{D,T}^0$, $G_{C,T}^0$ – відповідно ізобарні потенціали утворення речовин А, В, С і D при температурі Т.

Ізобарним потенціалом утворення називається ізобарний потенціал реакції утворення 1 кмоль складної сполуки з відповідних простих речовин. Значення ізобарних потенціалів утворення речовин у стандартних умовах наведено в довідниках.

Співвідношення між максимальною корисною роботою і максимальна пійптою при сталому тиску видно з такого рівняння:

$$W_{\max}^+ = W_{\max} - p\Delta V, \quad (2.27)$$

де p – зовнішній тиск;

ΔV – зміна об'єму системи.

2.2.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Обчислити зміну ізобарного потенціалу при ізотермічному стисканні 10 л кисню. Початковий і кінцевий тиск відповідно дорівнюють $1,01325 \cdot 10^5$ Па і 1,01325 МПа, температура 273 К.

Розв'язання. При ізотермічному стисканні 10 л кисню зміну ізобарного потенціалу можна обчислити за рівнянням

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = p_1 V \ln \frac{p_2}{p_1} =$$

$$= 1,01325 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2} \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1,01325 \cdot 10^6}{1,01325 \cdot 10^5} = 2,334 \text{ кДж.}$$

Приклад 2. Визначити стандартну зміну ізобарного потенціалу при $\text{ZnS} + \text{H}_2 = \text{Zn} + \text{H}_2\text{S}$ за такими даними:

$$\Delta H_{298, \text{ZnS}}^0 = -201,8 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}; \Delta H_{298, \text{H}_2\text{S}}^0 = -20,1 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$S_{298, \text{ZnS}}^0 = 57,78 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; S_{298, \text{H}_2}^0 = 306,74 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$S_{298, \text{Zn}}^0 = 41,66 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; S_{298, \text{H}_2\text{S}}^0 = 205,57 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Розв'язання. Тепловий ефект реакції в стандартних умовах можна визначити з рівняння

$$Q_{298} = Q_{\text{H}_2\text{S}} - Q_{\text{ZnS}} = 20,1 \cdot 10^6 - 201,8 \cdot 10^6 = -181,7 \text{ МДж.}$$

Ентропія реакції в стандартних умовах дорівнює:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298, \text{Zn}}^0 + S_{298, \text{H}_2\text{S}}^0 - S_{298, \text{ZnS}}^0 - S_{298, \text{H}_2}^0 =$$

$$41,66 \cdot 10^3 + 205,57 \cdot 10^3 - 57,78 \cdot 10^3 - 306,74 \cdot 10^3 = -117,29 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Стандартну зміну ізобарного потенціалу для реакції при температурі 298 К знаходимо з рівняння

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

$$= -Q_{298} - T \Delta S_{298}^0 = 181,7 \cdot 10^6 - 298(-117,29 \cdot 10^3) = 216,65 \text{ МДж.}$$

Додатне значення ΔG_{298}^0 ; показує, що в стандартних умовах процес може протікати самодовільно в напрямі утворення початкових речовин.

Приклад 3. Знайти рівняння залежності зміни ізобарного потенціалу від температури для реакції $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$, коли відомо, що при 298К тепловий ефект і зміна ентропії для цієї реакції відповідно дорівнюють $-101,023$ і $174,84$ МДж, а теплоємності карбонату магнію, оксиду магнію і вуглекислого газу визначаються рівняннями:

$$C_p^{\text{MgCO}_3} = 77,96 \cdot 10^3 + 57,78 T - 17,42 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{MgO}} = 45,47 \cdot 10^3 + 5,012 T - 8,738 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Розв'язання. Зміна теплоємності системи дорівнює

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p^{\text{MgO}} + C_p^{\text{CO}_2} - C_p^{\text{MgCO}_3} = 45,47 \cdot 10^3 - 5,012 T - \\ &- 8,738 \cdot 10^8 T^{-2} + 32,24 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 77,96 \cdot 10^3 - 57,78 T + \\ &+ 17,42 \cdot 10^8 T^{-2} = -0,25 \cdot 10^3 - 30,568 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,682 \cdot 10^8 T^{-2}, \end{aligned}$$

Залежність теплового ефекту реакції від температури визначається рівнянням

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\Delta C_p = 0,25 \cdot 10^3 + 30,568 T + 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 8,682 \cdot 10^8 T^{-2},$$

або в інтегральній формі

$$Q_p = 0,25 \cdot 10^3 T + \frac{30,568 T^2}{2} + \frac{3,48 \cdot 10^{-3} T^3}{3} - 8,682 \cdot 10^8 T^{-1} + B.$$

За цим рівнянням стала інтегрування дорівнює:

$$\begin{aligned} B &= -101,023 \cdot 10^6 - 0,25 \cdot 10^3 \cdot 298 - 15,284 \cdot 298^2 - 1,16 \cdot 10^{-3} \cdot 298^3 - \\ &- 8,682 \cdot 10^8 \cdot 298^{-1} = -101,023 \cdot 10^6 - 0,075 \cdot 10^6 - 1,357 \cdot 10^6 - \\ &- 0,03 \cdot 10^6 - 2,913 \cdot 10^6 = -105,397 \cdot 10^6. \end{aligned}$$

Отже, залежність теплового ефекту реакції від температури визначається рівнянням

$$Q_p = 0,25 \cdot 10^3 T + 15,284 T^2 + 1,16 \cdot 10^{-3} T^3 - 8,682 \cdot 10^8 T^{-1} - 105,397 \cdot 10^6.$$

Залежність ентропії реакції від температури:

$$\begin{aligned}\Delta S_T &= \int \frac{\Delta C_p dT}{T} = \int \left(\frac{0,25 \cdot 10^3 - 30,568 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,682 \cdot 10^8 T^{-2}}{T} \right) dT = \\ &= \int \left(\frac{-0,25 \cdot 10^3}{T} - 30,568 - 3,48 \cdot 10^{-3} T + \frac{8,682 \cdot 10^8}{T^3} \right) dT = \\ &= -0,25 \cdot 10^3 \ln T - 30,568 T - \frac{3,48 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 - \frac{8,682 \cdot 10^8}{2T^2} + B_1.\end{aligned}$$

Знаходимо з рівняння сталу інтегрування:

$$\begin{aligned}B_1 &= 174,84 \cdot 10^3 + 0,25 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg 298 + 30,568 \cdot 298 + \\ &+ 1,74 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + \frac{8,682 \cdot 10^8}{2 \cdot 298^2} = 174,84 \cdot 10^3 + 1,424 \cdot 10^3 + 9,11 \cdot 10^3 + \\ &+ 0,155 \cdot 10^3 + 4,889 \cdot 10^3 = 190,458 \cdot 10^3.\end{aligned}$$

Отже, залежність ентропії реакції від температури визначається рівнянням

$$\Delta S_T^0 = 190,458 \cdot 10^3 - 0,25 \cdot 10^3 \ln T - 30,568 T - 1,74 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,341 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

Тоді залежність ізобарного потенціалу реакції від температури можна записати рівнянням:

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= -Q_p - T \Delta S_T^0 = -0,25 \cdot 10^3 T - 15,284 T^2 - 1,16 \cdot 10^{-3} T^3 + 8,682 \cdot 10^8 T^{-1} + \\ &+ 105,397 \cdot 10^6 - 190,458 \cdot 10^3 T + 0,25 \cdot 10^3 T \ln T + 30,568 T^2 + 1,74 \cdot 10^{-3} T^3 + \\ &+ 4,341 \cdot 10^8 T^{-1} = 105,397 \cdot 10^6 + 0,25 \cdot 10^3 T \ln T - 190,708 \cdot 10^3 T + 15,284 \cdot T^2 + \\ &+ 0,58 \cdot 10^{-3} T^3 + 13,023 \cdot 10^8 T^{-1}\end{aligned}$$

2.2.2 Задачі для самостійного рішення

68. Обчислити зміну ізобарного потенціалу при ізотермічному стисканні. 160 кг кисню від $0,101325 \cdot 10^6$ до $1,01325 \cdot 10^5$ Па, якщо температура газу становить 300 К.

Відповідь: 28,72 МДж.

69. Визначити ізобарний потенціал утворення вуглекислого газу при 298 К і тиску 1,01325 Па, якщо в стандартних умовах він дорівнює $394,8$ МДж·кмоль⁻¹.

Відповідь: $-360,53 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

70. Визначити стандартну зміну ізобарного потенціалу при 298 К для реакції $\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ якщо теплоти утворення ZnO , CO і CO_2 відповідно дорівнюють 348,3; 110,6 і 3.93,78 $\text{МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$, а ентропії ZnO , CO , Zn і CO_2 – відповідно 43,5; 198,04; 41,66 і 213,78 $\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Відповідь: 60,978 МДж.

71. Визначити стандартну зміну ізобарного потенціалу при 298 К для реакції $\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$ за такими даними:

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -602,2 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgCO}_3}^0 = -1097,0 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$\Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,8 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1};$$

$$S_{298, \text{MgO}}^0 = 26,8 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$S_{298, \text{MgCO}_3}^0 = 65,7 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$S_{298, \text{CO}_2}^0 = 213,78 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Відповідь: $-48,89 \text{ МДж}$.

72. Визначити ΔG і ΔA при ізотермічному випаровуванні 1 кмоль води. Відомо, що H_2O (рід.) ($p_1 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$) \rightarrow H_2O (г.) ($p_2 = 0,50663 \cdot 10^6 \text{ Па}$), а температура кипіння 373 К. Вважати водяну пару ідеальним газом. Об'ємом рідини знехтувати.

Відповідь: $-69,165 \text{ МДж}$; $-72,266 \text{ МДж}$.

73. Знайти залежність ΔG_T від температури для возгонки цинку за рівнянням Zn (тв.) \rightarrow Zn (г.) за такими даними:

$$\Delta H_{298}^0 = 130,54 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}; \quad \Delta G_{298}^0 = 18,04 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1};$$

$$C_p^{\text{г}} = 20,81 \cdot 10^3; \quad C_p^{\text{тв}} = 22,4 \cdot 10^3 + 10,05T.$$

Відповідь:

$$\Delta G_T^0 = 131,46 \cdot 10^6 - 392,044 \cdot 10^3 T + 3,662 \cdot 10^3 T \lg T + 5,025 T^2.$$

74. Обчислити A_{max} , ΔH , ΔU , ΔA , ΔS і ΔG при ізотермічному стисканні 5 кмоль ідеального двоатомного газу від $p_1 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $p_2 = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ Па}$, якщо температура дорівнює 298 К.

Відповідь: $W_{\text{max}} = -\Delta G = -\Delta A = -28,53 \text{ МДж}$;

$$\Delta H = \Delta U = 0, \quad \Delta S = -95,75 \text{ кДж} \cdot \text{K}^{-1}$$

75. Визначити стандартну зміну ізобарного потенціалу при 298 К для реакції C (гр.) $+ \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.

Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 2 додатку.

Відповідь: 119,4 МДж.

76. Знайти залежність ΔG_T^0 від температури для реакції
 $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ (п.).

Потрібні для позв'язування задачі дані взяти з табл. 2 додатку.

Відповідь:

$$\Delta Z_T^0 = 81,7 \cdot 10^3 T \lg T - 113,54 \cdot 10^3 T + 6,2T^2 - 0,165 \cdot 10^8 T^{-1} - 75,568 \cdot 10^6.$$

3 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

3.1 Константа хімічної рівноваги

Хімічною рівновагою називається така рівновага в системі, яка встановилася в результаті оборотної хімічної реакції. У момент рівноваги хімічної реакції



Швидкість прямої реакції, що протікає зліва направо,

$$v_1 = k_1 C_A^a C_B^b \quad (3.1)$$

і швидкість зворотної реакції, що протікає справа наліво,

$$v_2 = k_2 C_C^c C_D^d \quad (3.2)$$

рівні між собою:

$$v_1 = v_2, \quad (3.3)$$

де k_1 – константа швидкості прямої реакції;

k_2 – константа швидкості зворотної реакції;

C_a, C_b – рівноважні концентрації початкових речовин А і В, кмоль·м⁻³;

C_c, C_d – рівноважні концентрації початкових кінцевих речовин С і D, кмоль·м⁻³;

a, b, c, d – відповідно число кіломолив реагуючих речовин А, В, С і D за рівнянням.

Константи швидкості прямої і зворотної реакцій є сталими величинами для кожної оборотної реакції. Тому відношення цих констант, що дорівнює відношенню добутку рівноважних концентрацій кінцевих речовин С і D до добутку рівноважних концентрацій початкових речовин А і В, також є величиною сталою, яка називається константою хімічної рівноваги і визначається рівнянням

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (3.4)$$

Константа рівноваги не залежить від концентрації початкових і кінцевих речовин, але залежить від температури.

Для реакції, що протікає між ідеальними газами, константу рівноваги визначають через парціальні тиски реагуючих речовин за таким рівнянням:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \quad (3.5)$$

де p_A, p_B – рівноважні парціальні тиски початкових газів А і В;

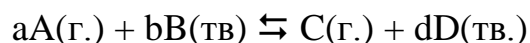
p_C, p_D – рівноважні парціальні тиски кінцевих газів С і D;

a, b, c, d – відповідно число кіломолів реагуючих і утворених газів А, В, С, D за рівнянням.

Для оборотної реакції, що протікає в концентрованих розчинах або між реальними газами, константу рівноваги визначають через активності реагуючих речовин за таким рівнянням:

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (3.6)$$

де a_A, a_B, a_C, a_D – відповідно активності реагуючих речовин А, В, С, D. Для оборотної гетерогенної реакції



де А(г.), С(г.) – газоподібні речовини;

В(тв.), D (тв.) – тверді речовини, константа рівноваги дорівнює

$$K_p = \frac{P_C^c}{P_A^a}, \quad (3.7)$$

де p_A, p_C – рівноважні парціальні тиски реагуючих газів А і С.

Наведені вище співвідношення (3.4), (3.5), (3.6) і (3.7), що зв'язують рівноважні концентрації, парціальні тиски і активності реагуючих речовин у вирази констант рівноваги K_C, K_p, K_a і K'_p , мають назву закону діючих мас.

Співвідношення між K_p і K_C визначається рівнянням

$$K_p = K_C (RT)^{(c+d-a-b)} = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (3.8)$$

де Δn – зміна числа кіло молів газів у реакції.
Якщо $\Delta n = c + d - a - b = 0$, то

$$K_p = K_C, \quad (3.9)$$

і в цьому випадку константа рівноваги дорівнюватиме

$$K_p = K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (3.10)$$

де C_C і C_D – відповідно число кіло молів кінцевих речовин C і D в умовах рівноваги;

C_A і C_B – відповідно число кіло молів початкових речовин A і B в умовах рівноваги.

Для оборотної реакції розкладу карбонату кальцію



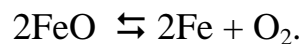
константа рівноваги дорівнює

$$K_p = p_{\text{CO}_2}, \quad (3.11)$$

де p_{CO_2} – тиск вуглекислого газу, що перебуває в рівновазі з карбонатом кальцію, і називається тиском (пружністю) дисоціації карбонату кальцію.

Температура, при якій тиск (пружність) дисоціації карбонату дорівнює зовнішньому тиску ($1,01325 \cdot 10^6$ Па), називається температурою розкладу карбонату.

Термічний розклад оксиду заліза (II) протікає за рівнянням



Константа рівноваги реакції дорівнює

$$K_p = p_{\text{O}_2}, \quad (3.12)$$

де p_{O_2} – тиск кисню, що перебуває в рівновазі з оксидом і називається тиском (пружністю) дисоціації оксиду.

Температура, при якій тиск (пружність) дисоціації оксиду дорівнює зовнішньому тиску, називається температурою розкладу оксиду.

3.1.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. При 2000 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па ступінь дисоціації водяної пари дорівнює 0,55%. Визначити K_p і K_c для реакції $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.
Розв'язання. Константа дисоціації водяної пари дорівнює

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (\text{а})$$

Якщо ступінь дисоціації водяної пари α , то при досягненні рівноваги число кіломолярів водяної пари дорівнюватиме $1 - \alpha$, число кіломолярів водню – α і число кіломолярів кисню – $\alpha/2$.

Загальне число кіломолярів газової суміші знайдемо за рівнянням

$$\sum n = 1 - \alpha + \alpha + \frac{\alpha}{2} = 1 + \frac{\alpha}{2} = \frac{2 + \alpha}{2}.$$

Мольні частки H_2O , H_2 і O_2 відповідно дорівнюватимуть

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum n} = \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha}; \quad N_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha}; \quad N_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2 + \alpha}.$$

Парціальні тиски H_2O , H_2 і O_2 визначаються рівняннями

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2} = 2(1 - \alpha)p/(2 + \alpha)$$

Підставивши вирази парціальних тисків для H_2O , H_2 і O_2 в рівняння (а), дістанемо

$$K_p = \frac{2^2 \alpha^2 p^2 \alpha p (2 + \alpha)^2}{(2 + \alpha)^2 (2 + \alpha) 2^2 (1 - \alpha)^2 p^2} = \frac{p \alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}. \quad (\text{б})$$

Підставивши числові значення p і α в рівняння (б), дістанемо:

$$K_p = \frac{1,01325 \cdot 10^5 (0,0055)^3}{(2 + 0,0055)(1 - 0,0055)^2} = 8,45 \cdot 10^{-3} \text{ Па.}$$

Ступінь дисоціації водяної пари дуже низький, а тому величиною α як додатком можна знехтувати, вважаючи, що $2 + \alpha = 2$ і $1 - \alpha = 1$; тоді рівняння (б) матиме вигляд

$$K_p = \frac{p\alpha^3}{2}. \quad (в)$$

У цьому випадку константа рівноваги дорівнюватиме:

$$K_D = \frac{1,01325 \cdot 10^5 (0,0055)^3}{2} = 8,432 \cdot 10^{-3} \text{ Па.}$$

Значення, знайдені за рівняннями (б) і (в), майже збігаються, тому константу дисоціації водяної пари можна обчислити з достатньо високою точністю за рівнянням (в).

Співвідношення між K_p і K_c визначається рівнянням (3.8). Для реакції розкладання водяної пари на водень і кисень зміна числа кіломолей дорівнюватиме

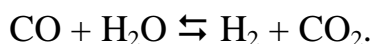
$$\Delta n = c + d - a - b = n_{H_2} + n_{O_2} - n_{H_2O} = 2 - 1 - 2 = 1,$$

а константа рівноваги, визначена через мольну концентрацію водяної пари водню і кисню,

$$K_C = K_p (RT)^{-1} = 8,45 \cdot 10^{-3} (8,314 \cdot 10^3 \cdot 2000)^{-1} = 5,082 \cdot 10^{-10} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Приклад 2. При 1500 К і тиску $1,01325 \cdot 10^6$ Па ступінь дисоціації водяної пари на водень і кисень дорівнює $1,9 \cdot 10^{-4}$, а ступінь дисоціації вуглекислого газу на оксид вуглецю (II) і кисень— $3,6 \cdot 10^{-4}$. Визначити склад водяного газу, утвореного при зазначеній температурі з рівних об'ємів оксиду вуглецю (II) і водяної пари.

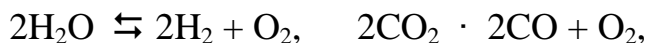
Розв'язання. Утворення водяного газу протікає за рівнянням



Константа рівноваги реакції визначається як

$$K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}. \quad (а)$$

Константу рівноваги цієї реакції можна визначити через константу дисоціації водяної пари і константу дисоціації вуглекислого газу:



$$K_p^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (\text{б})$$

$$K_p^{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2}. \quad (\text{в})$$

Оскільки водяна пара перебуває в рівновазі з вуглекислим газом, то рівноважні парціальні тиски кисню при дисоціації H_2O і CO_2 рівні. Беручи це до уваги і поділивши рівняння (б) на рівняння (в), дістанемо:

$$\frac{K_p^{\text{H}_2\text{O}}}{K_p^{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{CO}}^2}. \quad (\text{г})$$

Порівнявши рівняння (г) з рівнянням (а), дістанемо:

$$K_p = \sqrt{\frac{K_p^{\text{H}_2\text{O}}}{K_p^{\text{CO}_2}}}.$$

Рівноважні парціальні тиски H_2 , O_2 і H_2O , визначені через загальний тиск p і ступінь дисоціації водяної пари α , можна записати як

$$p_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha p}{2 + \alpha}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{2\alpha p}{2 + \alpha}; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(1 - \alpha)p}{2 + \alpha},$$

звідки константа дисоціації водяної пари буде:

$$K_p^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}. \quad (\text{д})$$

Беручи до уваги, що ступінь дисоціації водяної пари дуже малий, величиною α як доданком можна знехтувати; тоді константа дисоціації водяної пари буде

$$K_p^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\alpha^3}{2}. \quad (\text{е})$$

Аналогічно можна написати вираз константи дисоціації вуглекислого газу:

$$K_p^{\text{CO}_2} = \frac{p\alpha^3}{2}. \quad (\text{ж})$$

Підставивши числові значення p і α в рівняння (е) і (ж), дістанемо:

$$K_p^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 (1,9 \cdot 10^{-4})^3}{2} = 3,476 \cdot 10^{-7} \text{ Па};$$

$$K_p^{\text{CO}_2} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 (3,6 \cdot 10^{-4})^3}{2} = 2,363 \cdot 10^{-6} \text{ Па}.$$

Знайдемо константу рівноваги реакції утворення водяного газу:

$$K_p = \sqrt{\frac{3,476 \cdot 10^{-7}}{2,363 \cdot 10^{-6}}} = 0,3835.$$

Оскільки реакція утворення водяного газу протікає без зміни загального тиску, то $K_p = K_c$.

Початкові об'ємні концентрації H_2O і CO дорівнюють 50% (за умовою задачі) тому, позначивши H_2 і CO_2 , що утворюються в стані рівноваги, через $x\%$, а концентрації CO і H_2O через $(50 - x)\%$, дістанемо:

$$K = \frac{xx}{(50 - x)^2} = 0,3835,$$

або

$$\frac{x}{50 - x} = 0,6193.$$

Звідси $x = 19,13\%$

Склад водяного газу: H_2 і CO_2 по 19,13% і H_2O і CO – по 30,87об.%

Приклад 3. Газову суміш, що містить 20 об. % CO і 80 об. % N_2 , пропускають при 1300 К і тиску $1,01325 \cdot 10^3$ Па над оксидом заліза (II), який відновлюється до заліза за рівнянням $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$.

Обчислити кількість заліза, що утворюється на 1000 м^3 газу (приведеного до нормальних умов), і склад рівноважної газової суміші, якщо в таких умовах константа рівноваги дорівнює 0,398.

Розв'язання. Позначивши ступінь окислення CO в CO_2 через x , дістанемо склад газової суміші до рівноваги: 0,2 кмоль CO і 0,8 кмоль N_2 ; у стані рівноваги 0,2 x кмоль CO_2 і 0,2(1 - x) кмоль CO .

Константу рівноваги реакції можна описати рівнянням

$$K_C = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}}$$

Підставивши в це рівняння значення K_C і вираз рівноважних концентрацій CO_2 і CO , дістанемо

$$0,398 = \frac{0,2x}{0,2(1-x)},$$

Звідки $x = 0,285$.

Внаслідок взаємодії оксиду вуглецю (II) з оксидом заліза (II) на 1 кмоль газової суміші утворюється:

- вуглекислого газу: $n_{CO_2} = 0,285 \cdot 0,2 = 0,057$ кмоль;

- заліза: $m_{Fe} = 0,057$ катомів = $0,057 \cdot 55,847 = 3,184$ кг.

Отже, на 1000 м^3 приведеної до нормальних умов суміші CO і N_2 зазначеного вище складу заліза утворюється

$$m_{Fe} = 3,184 \frac{1000}{22,4} = 142,1 \text{ кг.}$$

Склад рівноважної газової суміші:

- вуглекислого газу: $0,057 \cdot 100\% = 5,7$ об.%;

- оксиду вуглецю (II): $(0,2 - 0,057) \cdot 100\% = 14,3$ об.%;

- азоту: $0,8 \cdot 100\% = 80$ об.%.]

Приклад 4. Взаємодія вуглекислого газу з вуглецем протікає за рівнянням $CO_2 + C (\text{гр.}) \rightleftharpoons 2CO$. При 1400 К і тиску $3 \cdot 10^6 \text{ Па}$ рівноважна суміш містить 7 об. % CO_2 . Визначити K_p і K_C .

Розв'язання. Рівноважна газова суміш містить оксид вуглецю (II)

$$100 - 7 = 93 \text{ об.}\%$$

Парціальні тиски CO і CO_2 в рівноважній газовій суміші можна обчислити з рівнянь:

$$p_{CO} = \frac{p \cdot \text{об.}\% CO}{100 \text{ об.}\%} = \frac{3 \cdot 10^6 \cdot 93}{100} = 2,79 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

$$p_{CO_2} = \frac{p \cdot \text{об.}\% CO_2}{100 \text{ об.}\%} = \frac{3 \cdot 10^6 \cdot 7}{100} = 0,21 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

Константа рівноваги реакції, визначена через парціальні тиски CO і CO_2 , дорівнюватиме

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(2,79 \cdot 10^6)^2}{0,21 \cdot 10^6} = 3,71 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Зміна числа кіломолив газової суміші дорівнює

$$\Delta n = n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}_2} = 2 - 1 = 1.$$

Константу рівноваги, визначену через мольні концентрації CO і CO₂, можна знайти за рівнянням

$$K_C = K_p (RT)^{-1} = \frac{3,71 \cdot 10^7}{8,314 \cdot 10^6 \cdot 1400} = 3,188 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

3.1.2 Задачі для самостійного рішення

77. При 1000 К парціальні тиски CO₂, H₂, CO і H₂O в стані рівноваги відповідно дорівнюють 0,1013·10⁵; 0,2027·10⁵ і 0,2027·10⁵ Па.

Визначити константу рівноваги реакції CO+H₂O ⇌ CO₂+H₂.

Відповідь: 1,4.

78. Визначити константу рівноваги і склад рівноважної суміші реакції Fe₃O₄+4H₂ ⇌ 3Fe+4H₂O, якщо при 900 К рівноважні парціальні тиски водню і водяної пари відповідно дорівнюють 9490 і 6516 Па.

Відповідь: 0,687; 59,3 і 40,7 об. %.

79. Визначити рівноважні парціальні тиски CO₂ і CO для реакції FeO+CO ⇌ Fe+CO₂, що протікає в доменній печі, якщо при 1400 К і тиску 1,01325·10⁵ Па константа рівноваги дорівнює 0,339.

Відповідь: 2,5675·10⁴ і 7,565·10⁴ Па.

80. Константа рівноваги реакції CO+H₂O ⇌ CO₂+H₂ при 800 К дорівнює 4,12. Суміш, що складається з 40,0 об. % CO і 60,0 об. % H₂O, нагрівають до 800 К.

Визначити склад суміші при досягненні рівноваги і вихід водню, якщо було взято 36,03 кг води.

Відповідь: 31,54 об. %; 31,54 об. %; 8,46 об. % і 28,46 об. %; 2,119 кг.

81. При 1400 К константа рівноваги реакції C(гр)+H₂O ⇌ CO+H₂ дорівнює 2,83·10⁷ Па. Визначити рівноважний парціальний тиск водяної пари, якщо початковий тиск дорівнює 1,01325·10⁵ Па.

Відповідь: 1,325·10³ Па.

82. Залізо і водяна пара реагують за рівнянням Fe+H₂O ⇌ FeO+H₂. Константа рівноваги реакції при 1400 К дорівнює 1,328. Визначити тиск (пружність) дисоціації FeO при цій температурі, якщо відомо, що константа

дисоціації водяної пари в цих умовах дорівнює $2 \cdot 10^{-8}$ Па.

83. Визначити константу рівноваги K_p реакції $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ через константи рівноваги реакцій: $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$; $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$.

$$\text{Відповідь: } K_p = \frac{K_{p(a)}}{K_{p(b)}}.$$

84. При 1000 К константа рівноваги реакції $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ дорівнює $7,36 \cdot 10^{-16}$ Па, а тиск (пружність) дисоціації оксиду заліза(II) за рівнянням $2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2$ дорівнює $2,95 \cdot 10^{-16}$ Па.

Визначити константу рівноваги реакції $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ при 1000 К.

Відповідь: 0,633.

85. При 2500 К водяна пара частково дисоціює на кисень і водень за рівнянням $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 100 м³ утвореної суміші при цих умовах важить 77,57 кг. Ступінь дисоціації водяної пари дорівнює 4,1 %. Визначити K_c і K_p для цієї реакції.

Відповідь: $1,484 \cdot 10^{-6}$ кмоль·м⁻³; 30,83 Па.

86. При 700 К оксид заліза (II) і водяна пара реагують за рівнянням $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ При початковому тиску водяної пари $1,0772 \cdot 10^5$ Па парціальний тиск утвореного водню в рівноважній суміші дорівнює $1,0265 \cdot 10^5$ Па. Визначити вихід водню, якщо в апарат об'ємом 5 м³, що містить оксид заліза (II), ввести водяну пару під тиском $5,065 \cdot 10^5$ Па і при 700 К.

Відповідь: 0,836 кг.

87. Визначити константу дисоціації молекулярного водню за рівнянням $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ при 2000 К, якщо при цій температурі і тиску $101,325 \cdot 10^3$ Па ступінь дисоціації дорівнює $8,11 \cdot 10^{-4}$.

Відповідь: 0,267 Па.

88. Визначити константу дисоціації водяної пари за реакцією $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 2000 К і тиску $1,01325 \cdot 10^3$ Па. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 3 додатку.

Відповідь: $8,2 \cdot 10^{-3}$ Па.

3.2 Зміщення рівноваги

Рівновагою називається такий стан системи, відповідні параметри якої в усіх її частинах однакові.

Рівновага є динамічним процесом, бо вона зумовлена одночасним протіканням процесів у двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю.

Зміна одного з факторів, що визначають рівноважний стан, порушує рівновагу. Система самодовільно, без затрати роботи ззовні, переходить з нерівноважного стану в рівноважний.

Напрямок переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний,

тобто зміщення рівноваги залежно від зміни зовнішніх умов, визначається принципом ле Шательє.

Якщо змінити одну з умов, при яких система перебуває в стані рівноваги, то рівновага зміщується в напрямі того процесу, який протидіє зробленій зміні.

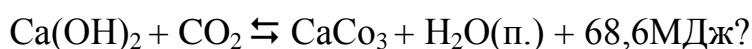
При підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з поглинанням теплоти, а при зниженні температури – в бік процесу, що протікає з виділенням теплоти.

При збільшенні тиску рівновага зміщується в бік утворення меншого числа молекул газу, а при зменшенні тиску – в бік утворення більшого числа молекул газу.

При збільшенні концентрації однієї з початкових речовин рівновага зміщується в бік утворення кінцевих речовин, а при зменшенні концентрації вихідної речовини – в бік утворення початкових речовин.

3.2.1 Приклади рішення задач

Приклад. В який бік зміститься рівновага при підвищенні температури і загального тиску в таких реакціях:

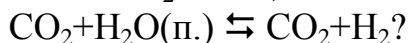
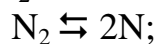
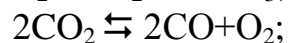
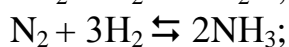
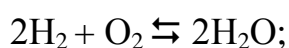


Розв'язання. При підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з поглинанням теплоти. Отже, для першої реакції підвищення температури зміщує рівновагу в бік утворення оксиду вуглецю(II), а підвищення загального тиску зміщує рівновагу в бік утворення CO_2 .

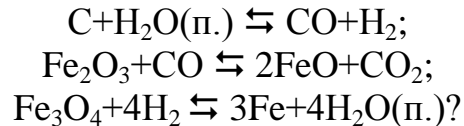
Для другої реакції підвищення температури зміщує рівновагу в бік протікання ендотермічного процесу, тобто в бік утворення початкових речовин. Збільшення тиску не призведе до зміщення рівноваги реакції, бо числа молекул газоподібних речовин у вихідних і кінцевих продуктах однакові.

3.2.2 Задачі для самостійного рішення

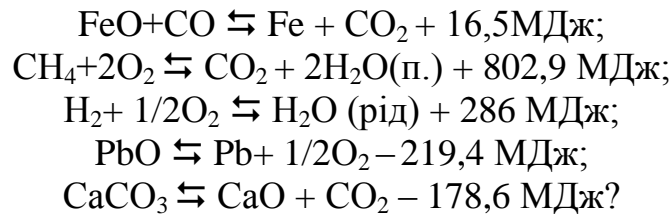
89. В який бік зміститься рівновага при збільшенні тиску в таких реакціях:



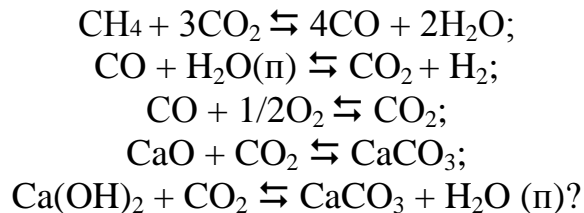
90. В який бік зміститься рівновага при збільшенні тиску в таких реакціях:



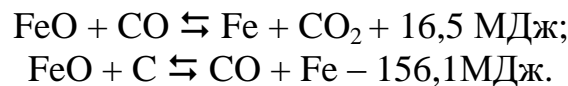
91. В який бік зміститься рівновага при підвищенні температури для таких реакцій:



92. В який бік зміщується рівновага при збільшенні парціального тиску вуглекислого газу для таких реакцій:

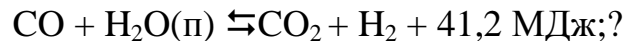


93. Оксид заліза (II) відновлюють коксом або оксидом вуглецю(II):

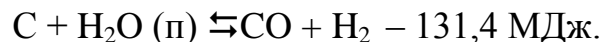


В який бік зміститься рівновага при збільшенні тиску і підвищенні температури?

94. Як впливає зміна концентрації вихідних речовин і температури на збільшення виходу водню для реакції



95. При 1000 К протікає реакція



В який бік зміститься рівновага при зміні концентрації реагуючих речовин, температури и тиску?

3.3 Рівняння ізотерми хімічної реакції

Для реакції



що протікає при сталій температурі і сталому тиску, залежність ізобарного потенціалу від складу реагуючих речовин визначається рівнянням ізотерми хімічної реакції:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p'_C{}^c p'_D{}^d}{p'_A{}^a p'_B{}^b} - \ln K_p \right), \quad (3.13)$$

де p'_A, p'_B, p'_C, p'_D – парціальні тиски початкових і кінцевих газів у нерівноважних умовах, Па;

a, b, c, d – число кіломолив газів, що реагують за рівнянням;

K_p – константа рівноваги, визначена через рівноважні парціальні тиски реагуючих газів (3.5).

Максимальна корисна робота реакції дорівнює:

$$W_{\max} = -\Delta G = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p'_C{}^c p'_D{}^d}{p'_A{}^a p'_B{}^b} \right). \quad (3.14)$$

Якщо реакція протікає при сталому об'ємі і сталій температурі, то залежність ізохорного потенціалу від складу системи визначається рівнянням ізотерми реакції:

$$\Delta A = RT \left(\ln \frac{C'_C{}^c C'_D{}^d}{C'_A{}^a C'_B{}^b} - \ln K_C \right), \quad (3.15)$$

де C'_A, C'_B, C'_C, C'_D – концентрація початкових і кінцевих речовин у нерівноважних умовах, кмоль·м³;

K_C – константа рівноваги, визначена через рівноважні концентрації реагуючих речовин (3.4).

Максимальна робота реакції в цих умовах дорівнюватиме:

$$A_{\max} = -\Delta A = RT \left(\ln K_C - \ln \frac{C'_C{}^c C'_D{}^d}{C'_A{}^a C'_B{}^b} \right) \quad (3.16)$$

Знак мінус перед ΔG і ΔA показує можливість протікання хімічної реакції в бік утворення кінцевих речовин; знак плюс – можливість протікання реакції в бік утворення початкових речовин. Якщо ΔA і ΔG дорівнюють нулю, то система перебуває в рівновазі.

Значення ΔA і ΔG визначають величину хімічної спорідненості реагуючих речовин, тобто здатність їх вступати в хімічну взаємодію між собою.

Здатності різних хімічних реакцій до самодовільного протікання зіставляють при стандартних умовах вихідної суміші. Стандартними вважають умови, коли концентрація кожного компонента вихідної суміші дорівнює $1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^3$:

$$C'_A = C'_B = C'_C = C'_D = 1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \quad (3.17)$$

або парціальний тиск кожного компонента дорівнює $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$:

$$p'_A = p'_B = p'_C = p'_D = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \quad (3.18)$$

У цьому випадку рівняння ізотерми хімічної реакції (3.13) і (3.15) матимуть вигляд:

$$\Delta A_T^0 = -RT \ln K_C, \quad (3.19)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta n R T \ln 1,01325 \cdot 10^5 - RT \ln K_p, \quad (3.20)$$

де Δn – зміна числа кіломолив газів системи в результаті протікання реакції.

Зміна числа кіломолив газової системи дорівнює

$$\Delta n = c + d - a - b. \quad (3.21)$$

Підставивши числові значення p і $\ln 1,01325 \cdot 10^5$ у рівняння (3.20), дістанемо

$$\Delta G_T^0 = 9,585 \cdot 10^4 \Delta n T - RT \ln K_p. \quad (3.22)$$

3.3.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити хімічну спорідненість і напрям реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 1000 і 1200 К, якщо константи рівноваги K_p при цих температурах відповідно дорівнюють 1,39 і 0,71.

Розв'язання. При 1000 К хімічну спорідненість реакції знайдемо за рівнянням

$$\Delta G_{1000}^0 = -RT \ln K_p = 8,314 \cdot 10^3 \cdot 1000 \cdot 2,303 \lg 1,39 = -2,738 \text{ МДж.}$$

Реакція протікає самодовільно в бік утворення кінцевих газів, CO_2 і H_2 , оскільки ΔG_{1000}^0 – величина від'ємна.

При 1200 К хімічна спорідненість реакції дорівнює

$$\Delta G_{1200}^0 = -RT \ln K_p = 8,314 \cdot 10^3 \cdot 1200 \cdot 2,303 \lg 0,71 = 3,417 \text{ МДж.}$$

Реакція протікає в бік утворення вихідних речовин CO і H_2O , оскільки ΔG_{1000}^0 – величина додатна.

Приклад 2. Хімічна спорідненість заліза до кисню за реакцією $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$ при 1000 К дорівнює - 393,295 МДж·кмоль⁻¹. Визначити тиск (пружність) дисоціації оксиду заліза (II) при цій температурі.

Розв'язання. Константа реакції окислення заліза дорівнює

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{O}_2}}.$$

Хімічна спорідненість заліза до кисню визначається рівнянням

$$\Delta G_T^0 = 9,585 \cdot 10^4 \Delta n T + RT \ln p_{\text{O}_2},$$

або

$$\Delta G_T^0 = 9,585 \cdot 10^4 \Delta n T + RT \ln K_p,$$

звідки

$$\lg p_{\text{O}_2} = \frac{\Delta G_T^0 - 9,585 \cdot 10^4 \Delta n T}{2,303 RT}.$$

Для цієї реакції

$$\Delta n - n_{\text{O}_2} = -1.$$

Отже, рівноважний парціальний тиск кисню можна знайти, підставивши значення величин Δn , ΔG_T^0 , R , і T в рівняння

$$\lg p_{\text{O}_2} = \frac{-393,295 \cdot 10^6 - 9,585 \cdot 10^4 (-1) \cdot 1000}{2,303 \cdot 8,317 \cdot 10^3 \cdot 1000} = -15,54 = 16,46,$$

звідки знаходимо, що

$$p_{O_2} = 2,88 \cdot 10^{-16} \text{ Па} .$$

Рівноважний парціальний тиск кисню є тиском (пружністю) дисоціації оксиду заліза (II): Отже, тиск дисоціації оксиду заліза (II) дорівнює $2,88 \cdot 10^{-16}$ Па.

При 1000 К відбуватиметься окислення заліза на повітрі, оскільки тиск дисоціації оксиду заліза (II) менший від парціального тиску кисню повітря ($0,213 \cdot 10^5$ Па).

Приклад 3. Визначити, чи можливе при стандартній температурі (298 К) протікання такої реакції: $PbO + H_2 \rightleftharpoons Pb + H_2O(п.)$, коли відомо, що при цій температурі ізобарні потенціали утворення водяної пари і оксиду свинцю (II) відповідно дорівнюють $-228,8$ і $-189,7$ МДж·кмоль⁻¹

Розв'язання. Хімічна спорідненість реакції дорівнює

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298, H_2O}^0 - \Delta G_{298, PbO}^0 = -228,8 \cdot 10^6 - (-189,7 \cdot 10^6) = -39,1 \text{ МДж}.$$

Реакція може протікати в бік утворення кінцевих речовин Pb і H₂O (п.). Вихід продуктів реакції буде мізерно малий.

3.3.2 Задачі для самостійного рішення

96. Константа рівноваги реакції $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ при 700 К дорівнює 50. Чи утворюватиметься йодоводень у газовій суміші, що складається з H₂, I₂ і HI, коли парціальні тиски цих газів матимуть такі значення:

1) $p'_{H_2} = 2,0 \cdot 10^5$ Па; $p'_{I_2} = 5,0 \cdot 10^5$ Па; $p'_{HI} = 1,0 \cdot 10^6$ Па?

2) $p'_{H_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; $p'_{I_2} = 0,1 \cdot 10^5$ Па; $p'_{HI} = 5,0 \cdot 10^5$ Па?

3) $p'_{H_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; $p'_{I_2} = 2,0 \cdot 10^5$ Па; $p'_{HI} = 1,0 \cdot 10^6$ Па?

Відповідь: 1) $\Delta G_1 = -9,37$ МДж; 2) $\Delta G_2 = 9,37$ МДж; 3) $\Delta G_3 = 0$.

97. Константа рівноваги реакції $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ при 800 К дорівнює 4,12. В який бік піде реакція в суміші, склад якої (у мол. %) CO 10; H₂O 20; CO₂ 40; H₂ 30?

Відповідь: 2,5 МДж.

98. Визначити хімічну спорідненість оксиду кальцію до вуглекислого газу, який перебуває під тиском $1,01325 \cdot 10^5$ Па при 1130 К, якщо тиск (пружність) дисоціації CaCO₃ при цій температурі дорівнює $0,56 \cdot 10^5$ Па.

Відповідь: -5,569 МДж.

99. Визначити хімічну спорідненість аліза до кисню повітря ($p_{O_2} = 0,212 \cdot 10^5$ Па) при 1000 К, якщо константа рівноваги реакції $2Fe + O_2 \rightleftharpoons 2FeO$ при цій температурі дорівнює $3,39 \cdot 10^{15}$ Па⁻¹

Відповідь: -380,2 МДж.

100. Визначити хімічну спорідненість водню до кисню при 1000 К, коли відомо, що ступінь дисоціації водяної пари за рівнянням $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2$ при цій температурі і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па дорівнює $2,44 \cdot 10^{-7}$.

Відповідь: 385,6 МДж.

101. Визначити максимальну і максимально корисну роботу реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ при 1000 К, якщо при цій температурі константа рівноваги реакції K_p дорівнює $1,359 \cdot 10^{15}$ Па⁻¹.

Відповідь: 422,2 і 385,6 МДж.

102. Визначити хімічну спорідненість міді до кисню при 773 К, якщо константа рівноваги реакції при цій температурі дорівнює $1,01325 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹.

Відповідь: 73,87 МДж.

103. Визначити тиск (пружність) дисоціації оксиду кремнію (IV) при 1000 К, якщо хімічна спорідненість кремнію до кисню при цій температурі дорівнює -771,79 МДж.

Відповідь: $5,01 \cdot 10^{-36}$ Па.

104. Визначити хімічну спорідненість для реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ при 2000 К, якщо ступінь дисоціації вуглекислого газу при цій температурі і тиску $1,01325 \cdot 10^6$ Па дорівнює $7,0 \cdot 10^{-3}$.

Відповідь: -220,81 МДж.

105. Визначити хімічну спорідненість олова до кисню повітря ($p = -0,212 \cdot 10^6$ Па) для реакцій утворення оксиду олова SnO і діоксиду олова SnO₂ при 298 К, якщо тиски (пружності) дисоціації цих оксидів при такій температурі відповідно дорівнюють $9,03 \cdot 10^{-12}$ і $2,81 \cdot 10^{-11}$ Па.

Відповідь: -87,71 МДж; -84,92 МДж.

106. Тиск (пружність) дисоціації оксиду нікелю (II) при 873 К дорівнює $5,33 \cdot 10^{-16}$ Па. Визначити хімічну спорідненість нікелю до кисню і максимальну корисну роботу реакції $2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NiO}$ при 873 К, якщо кисень узято під тиском $1,01325 \cdot 10^6$ Па.

Відповідь: -322,2 МДж; 322,2 МДж.

107. Тиск (пружність) дисоціації оксиду заліза (II) при 2273 К дорівнює $1,19 \cdot 10^{-2}$ Па. Визначити хімічну спорідненість ΔZ_{2273}^0 для реакції $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$ і ΔZ_{2273} для цієї самої реакції при умові, що окислення заліза відбувається на повітрі ($p_{\text{O}_2} = 0,212 \cdot 10^5$ Па).

Відповідь: -301,68 МДж; -272,1 МДж.

3.4 Залежність константи хімічної рівноваги від температури

Для реакцій, що протікають при сталому тиску, залежність константи рівноваги від температури визначається рівнянням ізобари:

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{\Delta H}{R T^2} = - \frac{Q_p}{R T^2}, \quad (3.23)$$

де ΔH – зміна ентальпії системи в результаті протікання реакції;

Q_p – ізобарний тепловий ефект реакції.

Для реакцій, що протікають при сталому об'ємі, залежність константи рівноваги від температури визначається рівнянням ізохори:

$$\frac{d \ln K_C}{d T} = \frac{\Delta U}{R T^2} = - \frac{Q_V}{R T^2}, \quad (3.24)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи в результаті протікання реакції;

Q_V – ізохорний тепловий ефект реакції.

У невеликому температурному інтервалі можна вважати, що ΔH , Q_p , ΔU і Q_V не залежать від температури. Тоді рівняння (3.23) і (3.24) в інтегральній формі матимуть вигляд:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H}{R T} + B_1 = - \frac{Q_p}{R T} + B_1; \quad (3.25)$$

$$\ln K_C = - \frac{\Delta H}{R T} + B_2 = - \frac{Q_V}{R T} + B_2. \quad (3.26)$$

де B_1 , B_2 – сталі інтегрування.

Якщо інтегрувати рівняння (3.23) в межах температур від T_1 до T_2 і відповідно від K_{p,T_1} до K_{p,T_2} то дістанемо рівняння:

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{Q_p (T_1 - T_2)}{R T_1 T_2}, \quad (3.27)$$

де K_{p,T_1} – константа рівноваги при T_1 ;

K_{p,T_2} – константа рівноваги при T_2 ;

Q_p – ізобарний тепловий ефект реакції, який вважають сталим в інтервалі температур від T_1 до T_2 .

Якщо різниця між сумою теплоємностей кінцевих речовин і сумою теплоємностей початкових речовин ΔC_p не змінюється в певному температурному інтервалі, то залежність константи рівноваги від температури в інтегральній формі визначається рівнянням:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta C_p T_1}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + B, \quad (3.28)$$

де ΔH_1 – зміна ентальпії системи при T_1 в результаті протікання реакції;

ΔC_p – зміна теплоємності системи в результаті реакції, що визначається рівнянням (I,41);

B – стала інтегрування.

Якщо різниця теплоємностей реагуючих речовин ΔC_p залежить від температури, то залежність константи рівноваги від температури в інтегральній формі визначається таким рівнянням:

$$\ln K_p = -\frac{Q_{p,0}}{RT} - \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1 T}{2R} + \frac{\Delta a_2 T^2}{6R} + \frac{\Delta a_{-2}}{2RT^2} + B, \quad (3.29)$$

де $Q_{p,0}$ – ізобарний тепловий ефект реакції при ОК;

$\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}$ – сталі для певної реакції (1.43) і (1.44).

3.4.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити середнє значення теплового ефекту розкладу карбонату кальцію, що протікає за реакцією $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ в інтервалі температур від 1073 до 1171 К, якщо тиски (пружності) дисоціації його при таких температурах відповідно дорівнюють $0,24398 \cdot 10^5$ і $1,01325 \cdot 10^5$ Па.

Розв'язання. Константа рівноваги реакції розкладу карбонату кальцію дорівнює тиску (пружності) дисоціації:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Тому для реакції розкладу карбонату кальцію рівняння ізобари матиме вигляд:

$$\ln \frac{P_{T_2}}{P_{T_1}} = \frac{\bar{Q}_p (T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}$$

Розв'язавши рівняння відносно теплового ефекту дисоціації карбонату кальцію, дістанемо:

$$\bar{Q}_p = \frac{RT_1T_2 \cdot 2303 \lg \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}}}{T_1 - T_2} =$$

$$= \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 1171 \cdot 1073 \cdot 2,303 \lg \frac{1,01325 \cdot 10^5}{0,24398 \cdot 10^5}}{1073 - 1171} = -151,9 \text{ МДж.}$$

Приклад 2. Константа рівноваги K_p реакції $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ при 1000К дорівнює $2,02 \cdot 10^5$ Па. Визначити склад газової суміші при 1200 К і загальному тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па, якщо в цьому інтервалі температур середнє значення теплового ефекту $Q_p = -170,97$ МДж.

Розв'язання. Оскільки в інтервалі температур від 1000 до 1200 К тепловий ефект не залежить від температури, то залежність константи рівноваги від температури визначається рівнянням

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\bar{Q}_p (T_1 - T_2)}{RT_1T_2}.$$

Розв'язавши рівняння відносно $\lg K_{T_2}$ дістанемо:

$$\lg K_{T_2} = \frac{\bar{Q}_p (T_1 - T_2)}{2,303RT_1T_2} + \lg K_{T_1}.$$

Підставивши числові значення \bar{Q}_p , K_{T_1} , T_1 і T_2 в рівняння, дістанемо:

$$\lg K_{1200} = \frac{-170,97 \cdot 10^6 (1000 - 1200)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^6 \cdot 1200} + \lg 2,02 \cdot 10^5 = 6,7964,$$

або

$$K_{p,1200} = 6,26 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

Константа рівноваги реакції дорівнює:

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}.$$

Позначивши загальний тиск газової суміші через p , рівноважний парціальний тиск CO_2 через $p - p_{CO}$ і підставивши в рівняння замість p_{CO_2} його

вираз, дістанемо:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p - p_{\text{CO}}}$$

або

$$p_{\text{CO}}^2 + K_p p_{\text{CO}} - K_p p = 0.$$

Звідси рівноважний парціальний тиск оксиду вуглецю (II) дорівнюватиме

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}} &= \frac{-K_p \pm \sqrt{K_p^2 + 4K_p p}}{2} = \\ &= \frac{-6,26 \cdot 10^6 \pm \sqrt{(6,26 \cdot 10^6)^2 + 4 \cdot 6,26 \cdot 10^6 \cdot 1,01325 \cdot 10^5}}{2} = \\ &= \frac{-6,26 \cdot 10^6 \pm 6,46 \cdot 10^6}{2}. \end{aligned}$$

$$p_{\text{CO}} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Знаходимо парціальний тиск вуглекислого газу:

$$p_{\text{CO}_2} = p - p_{\text{CO}} = 1,01325 \cdot 10^5 - 1,0 \cdot 10^5 = 0,01325 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Склад газової суміші в мольних процентах буде таким:

- вуглекислого газу

$$\% \text{CO}_2 = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot 100\%}{p} = \frac{0,01325 \cdot 10^5 \cdot 100}{1,01325 \cdot 10^5} = 1,31 \text{ мол.}\%$$

- оксиду вуглецю (II)

$$\% \text{CO} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \cdot 100}{1,01325 \cdot 10^5} = 98,72 \text{ мол.}\%$$

Приклад 6. Для реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ константа рівноваги при 1000 К дорівнює 1,39. Визначити константу рівноваги реакції при 1200 К, якщо теплоти утворення CO, H₂O і CO₂ при 298 К відповідно дорівнюють 110,6; 242,1 і 393,8 МДж·кмоль⁻¹, а мольні теплоємності оксиду вуглецю (II), водяної пари, вуглекислого газу і водню визначаються рівняннями:

$$C_p^{\text{CO}} = 27,634 \cdot 10^3 + 5,0 T;$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,0 \cdot 10^3 + 10,71 T + 0,33 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,72 \cdot 10^3 + 3,39 T.$$

Розв'язання. Ізобарний тепловий ефект реакції при 298 К знаходимо з рівняння:

$$Q_p = Q_{\text{утв. CO}_2} - Q_{\text{утв. CO}} - Q_{\text{утв. H}_2\text{O}} =$$

$$= 393,8 \cdot 10^6 - 110,6 \cdot 10^6 - 242,1 \cdot 10^6 = 41,1 \text{ МДж.}$$

Залежність теплового ефекту реакції від температури визначаємо за рівнянням:

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\Delta C_p = C_p^{\text{CO}} + C_p^{\text{H}_2\text{O}} - C_p^{\text{CO}_2} - C_p^{\text{H}_2} =$$

$$= 27,634 \cdot 10^3 + 5,0 T + 30,0 \cdot 10^3 + 10,71 T + 0,33 \cdot 10^8 T^{-2} - 32,24 \cdot 10^3 -$$

$$- 22,2 T + 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 27,72 \cdot 10^3 - 3,39 T =$$

$$= -2,326 \cdot 10^3 - 9,88 T + 3,48 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,33 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

Інтегруючи рівняння, дістанемо:

$$Q_p = -2,326 \cdot 10^3 T - \frac{9,88}{2} T^2 + \frac{3,48 \cdot 10^{-3} T^3}{3} - 0,33 \cdot 10^8 T^{-1} + B.$$

Підставляючи в це рівняння значення теплового ефекту при 298К (41,1 МДж), визначаємо сталу інтегрування В:

$$41,1 \cdot 10^6 = -2,326 \cdot 10^3 \cdot 298 - 4,94 \cdot 298^2 + 1,16 \cdot 10^{-3} \cdot 298^3 - 0,33 \cdot 10^8 \cdot 298^{-1} + B.$$

Звідси стала інтегрування

$$B = 41,1 \cdot 10^6 + 0,693 \cdot 10^6 + 0,439 \cdot 10^6 - 0,031 \cdot 10^6 + 0,111 \cdot 10^6 = 42,312 \cdot 10^6.$$

Отже, залежність теплового ефекту від температури можна визначити за таким рівнянням:

$$Q_p = 42,312 \cdot 10^6 - 2,326 \cdot 10^3 T - 4,94 T^2 + 1,16 \cdot 10^{-3} T^3 - 0,33 \cdot 10^8 \cdot T^{-1}.$$

Залежність константи рівноваги від температури визначаємо за рівнянням:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}.$$

Підставивши в це рівняння вираз Q_p , дістанемо:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-42,312 \cdot 10^6}{RT^2} + \frac{2,326 \cdot 10^3}{RT} + \frac{4,94}{R} - \frac{1,16 \cdot 10^{-3} T}{R} + \frac{0,33 \cdot 10^8}{RT^3}.$$

Інтегруємо рівняння:

$$\ln K_p = \frac{42,312 \cdot 10^6}{RT^2} + \frac{2,326 \cdot 10^3}{R} \ln T + \frac{4,94T}{R} - \frac{1,16 \cdot 10^{-3} T^2}{R} + \frac{0,33 \cdot 10^8}{RT^2} + B_1,$$

або

$$\lg K_p = \frac{2,21 \cdot 10^3}{T} + 0,2797 \lg T + 0,258 \cdot 10^{-3} T - 3,03 \cdot 10^{-8} T^2 - 0,862 \cdot 10^3 \cdot T^{-2} + B_1.$$

У це рівняння підставляємо значення константи рівноваги при 1000К і визначаємо сталу інтегрування:

$$\begin{aligned} \lg 1,39 &= \frac{2,21 \cdot 10^3}{1000} + 0,2797 \lg 1000 + 0,258 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 - \\ &- 3,03 \cdot 10^{-8} \cdot 1000^2 - 0,862 \cdot 10^3 \cdot 1000^{-2} + B_1. \end{aligned}$$

$$B_1 = 0,1430 - 2,21 - 0,2797 \cdot 3 - 0,258 + 0,0303 + 0,00086 = -3,1329.$$

Отже, залежність константи рівноваги від температури можна визначити за рівнянням

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -3,1329 + 2,21 \cdot 10^3 T^{-1} + 0,2797 \lg T + 0,258 \cdot 10^{-3} T - \\ &- 3,03 \cdot 10^{-8} T^2 - 0,862 \cdot 10^3 T^{-2}. \end{aligned}$$

Константа рівноваги реакції при 1200 К дорівнює

$$\begin{aligned}
\lg K_{1200} &= -3,1329 + \frac{2,21 \cdot 10^3}{1200} + 0,27971 \lg 1200 + \\
&+ 0,258 \cdot 10^{-3} \cdot 1200 - 3,03 \cdot 10^{-8} \cdot 1200^2 - 0,862 \cdot 10^2 \cdot 1200^{-2} = \\
&= -3,1329 + 1,842 + 0,862 + 0,3096 - 0,0436 - 0,0006 = \\
&= -0,1643 = \bar{1},8357,
\end{aligned}$$

або $K_{p,1200} = 0,685$.

3.4.2 Задачі для самостійного рішення

108. Тиск водяної пари над системою $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ при 308,16К дорівнює $2,077 \cdot 10^3$ Па, а при 298,16К – $0,98 \cdot 10^3$ Па. Визначити тепловий ефект цієї реакції.

Відповідь: -114,8 МДж.

109. Визначити температуру розкладу карбонату кальцію при тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па, коли відомо, що при 1050 К тиск вуглекислого газу дорівнює 13,99 Па і що тепловий ефект реакції $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ в цьому інтервалі температур дорівнює -151,9 МДж.

Відповідь: 1185 К.

110. Константа рівноваги реакції $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 2000 К дорівнює $8,501 \cdot 10^{-3}$ Па, а при 2500 К – 0,646 Па. Визначити тепловий ефект реакції в цьому інтервалі температур.

Відповідь: -360,1 МДж.

111. Визначити константу рівноваги реакції $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ при 800 К, якщо при 1000 К вона дорівнює 2,4. Відомо, що теплоти утворення водяної пари і оксиду заліза (II) відповідно дорівнюють 242,1 і 266,7 МДж·кмоль⁻¹, а теплоємності заліза, водяної пари, оксиду заліза (II) і водню визначаються рівняннями:

$$C_p^{\text{Fe}} = 14,11 \cdot 10^3 + 29,73 T + 1,18 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,0 \cdot 10^3 + 10,71 T + 0,33 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{FeO}} = 52,80 \cdot 10^3 + 6,24 T - 3,19 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,72 \cdot 10^3 + 3,39 T.$$

Відповідь: 3,78.

112. При 1029 К константа рівноваги реакції $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ дорівнює $1,01325 \cdot 10^5$ Па. Вивести рівняння, що визначає залежність пружності дисоціації карбонату магнію від температури, коли відомо, що при 298 К тепловий ефект реакції Q_p дорівнює -101,023 МДж·кмоль⁻¹. Теплоєм-

ності MgCO_3 , MgO і CO_2 можна визначити за рівняннями:

$$C_p^{\text{MgCO}_3} = 77,96 \cdot 10^3 + 57,78 T - 17,42 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{MgO}} = 45,47 \cdot 10^3 + 5,012 T - 8,738 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 32,24 \cdot 10^3 + 22,2 T - 3,48 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Відповідь: $\lg p_{\text{CO}_2} = 14,9686 - 0,031 \lg T - 0,798 \cdot 10^{-3} T - 3,03 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 22,66 \cdot 10^3 T^2 - 5,5 \cdot 10^3 T^{-1}.$

113. Визначити константу рівноваги реакції $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ при 1600 К, якщо при 1000 К константа рівноваги цієї реакції дорівнює $6,1 \cdot 10^2$. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 2 додатку.

Відповідь: $9,31 \cdot 10^5$.

114. Знайти рівняння, що визначає залежність константи рівноваги реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ від температури, якщо при 1000 К константа рівноваги дорівнює 1,39. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл.2 додатку.

Відповідь: $\lg K_{p,T} = -3,1329 + 0,281 \lg T + 0,258 \cdot 10^{-3} T - 3,03 \cdot 10^{-8} T^2 + 2,21 \cdot 10^3 T - 0,862 \cdot 10^3 T^{-2}.$

115. Константа рівноваги реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ за 717 К дорівнює 46,7. Визначте кількість HI, який розклався при нагріванні 1 моль HI до 717 К.

116. Визначте константи рівноваги K_p і K_C реакції дисоціації I_2 при нагріванні $1,513 \cdot 10^{-3}$ моль йоду до 1073 К, якщо його пари займають об'єм, який дорівнює $249,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ при тиску $5,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

117. Визначте константи рівноваги K_p і K_C реакції $1/2 \text{ N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2$, якщо $\alpha = 0,533$, а тиск $5,49 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

118. За 375 К константа рівноваги реакції $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$ $K_C = 9,27$. Визначте концентрацію SO_2Cl_2 за рівноваги, якщо початкові концентрації SO_2 і Cl_2 мають слідуєчі значення: 1) $C_{\text{SO}_2} = C_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ кмоль/м}^3$; 2) $C_{\text{SO}_2} = C_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ кмоль/м}^3$; 3) $C_{\text{SO}_2} = 1 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ моль/м}^3$.

119. За 525 К для реакції $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ $K_p = 1,780$. За яким тиском треба взяти еквімолекулярну суміш Cl_2 і PCl_3 , щоб у стані рівноваги тиск PCl_5 був $5,00 \cdot 10^4 \text{ Па}$, $V = \text{const}$?

120. Розрахуйте тиск газу після дисоціації фосгена за 673 К, якщо $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ його помістити до балону ємністю $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ і додати $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ азоту. Константа рівноваги $K_p = 4,99 \cdot 10^{-2} \text{ (атм)}$.

121. За 633 К і $10,133 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ступень дисоціації HI дорівнює 20%. Розрахуйте стандартну спорідненість газоподібного йоду до водню.

3.5 Розрахунок константи хімічної рівноваги за термічними даними

Наявність у рівняннях (3.25), (3.26), (3.28) і (3.29) сталої B не дає можливості обчислити значення константи рівноваги з теплових ефектів і теплоємностей реагуючих речовин; треба знати константу рівноваги при якій-небудь температурі. Теплова теорема Нернста дає змогу визначити її розрахунком, користуючись даними теплового ефекту, ентропії реакції і теплоємностей речовин, які беруть участь у реакції.

Суть цієї теореми полягає в тому, що для реакцій, які протікають у конденсованих системах в області низьких температур, при наближенні до абсолютного нуля значення теплових ефектів і зміни ізобарних потенціалів зближуються ($\Delta G = \Delta H$).

З теплової теореми Нернста випливає, що при абсолютному нулі ентропія правильно утвореної кристалічної речовини в чистому стані дорівнює нулю (постулат Планка).

Користуючись цим постулатом, можна визначити абсолютне значення ентропії речовини при будь-якій температурі з теплоємностей і теплот фазових перетворень за рівнянням (2.11).

Ентропію реакції визначають за рівнянням (2.13), виходячи з числових значень ентропії речовин, які беруть участь у реакції.

Тепловий ефект реакції обчислюють за формулою Кірхгофа (1.46) або (1.49).

Знаючи ентропію і тепловий ефект реакції, ізобарний потенціал її в стандартних умовах при температурі T можна визначити за рівнянням

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (3.30)$$

де ΔH_T^0 – тепловий ефект реакції при температурі T ;

ΔS_T^0 – ентропія реакції при цій температурі.

Константу рівноваги реакції при температурі T можна визначити за рівнянням

$$\lg K_{p,T} = \frac{9,585 \cdot 10^4 \Delta n T - \Delta G_T^0}{2,303RT}, \quad (3.31)$$

де Δn – зміна числа кіло молів газів системи при протіканні реакції;

ΔZ_T^0 – ізобарний потенціал реакції при температурі T .

Ізобарний потенціал реакції при температурі T можна обчислити різними способами.

1) Знаючи ізобарний потенціал утворення речовин, ізобарний потенціал реакції знаходять за рівнянням (2.26).

2) Якщо відомі тепловий ефект і ентропія реакції, то ізобарний потенціал розраховують за рівнянням

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}, \quad (3.32)$$

де ΔH_{298}^0 – тепловий ефект реакції при температурі 298К;

ΔC_p – зміна ізобарної теплоємності системи;

ΔS_{298}^0 – ентропія реакції при 298К.

3) Ізобарний потенціал реакції можна обчислити методом Гьомкіна - Шварцмана за рівнянням

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0 a_0 + M_1 \Delta a_1 + M_2 \Delta a_2 + M_{-2} \Delta a_{-2}), \quad (3.33)$$

де M_0, M_1, M_2, M_{-2} – сталі при певній температурі (наведені в довідниках);

$\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}$ – сталі для певної реакції; їх можна обчислити за рівняннями (1.43) і (1.44).

4) Знаючи тепловий ефект реакції в стандартних умовах і сталі величин реакції, ізобарний потенціал реакції в стандартних умовах при T знаходять за рівнянням

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - 2,303\Delta a_0 T \lg T - \frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 - \frac{1}{6}\Delta a_2 T^3 - \frac{1}{2}\Delta a_{-2} T^{-1} + B_1 T + B_2, \quad (3.34)$$

де ΔH_{298}^0 – тепловий ефект реакції при температурі 298К;

$\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}$ – сталі для певної реакції (наведені в довідниках);

B_1, B_2 – сталі для певної реакції (наведені в довідниках).

5) Ізобарний потенціал реакції розраховують за величиною електро-рушійної сили гальванічного елемента. Експериментальне визначають е. р. с. гальванічного елемента, під час роботи якого на електродах протікає оборотний окислювально-відновний процес.

Ізобарний потенціал окислювально-відновної реакції, що протікає на електродах, при температурі T дорівнює

$$\Delta G_T = -nFE_T, \quad (3.35)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі;

F – число Фарадея ($9,65 \cdot 10^7 \cdot \text{Кл} \cdot \text{кекв}^{-1}$);

E_T – е. р. с. елемента при температурі T , В.

6) Знаючи рівноважний склад реакційної суміші, також можна обчислити ізобарний потенціал за рівнянням

$$\Delta G_T^0 = \Delta nRT \ln 1,01325 \cdot 10^5 - RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}, \quad (3.36)$$

де Δn – зміна числа кіломолив газів;

p_A, p_B – рівноважні парціальні тиски початкових газів А і В при температурі Т;

p_C, p_D – рівноважні парціальні тиски кінцевих газів С і D при температурі Т;

a, b, c, d – відповідно число кіломолив газів А, В, С і D.

7) Якщо відомі ізобарні потенціали проміжних реакцій, то ізобарний потенціал реакції можна обчислити за рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{1,T}^0 + \Delta G_{2,T}^0 + \Delta G_{3,T}^0, \quad (3.37)$$

де $\Delta G_{1,T}^0, \Delta G_{2,T}^0, \Delta G_{3,T}^0$ – ізобарні потенціали проміжних реакцій при температурі Т.

Константу рівноваги можна наближено обчислити за методом Владимира:

$$\lg K_{p,T} = \frac{\Delta M}{T} + \Delta N, \quad (3.38)$$

де $\Delta M, \Delta N$ – сталі реакції, які можна визначити за рівняннями:

$$\Delta M = (cM_C + dM_D) - (aM_A + bM_B), \quad (3.39)$$

$$\Delta N = (cN_C + dN_D) - (aN_A + bN_B), \quad (3.40)$$

де M_A, M_B, M_C, M_D – відповідно сталі для речовин А, В, С, D;

N_A, N_B, N_C, N_D – відповідно сталі для речовин А, В, С, D;

a, b, c, d – відповідно число кіломолив газів А, В, С і D.

Сталі М і N наведено в довідниках.

Останнім часом для визначення константи рівноваги почали користуватися спектроскопічними даними. У цьому разі константу рівноваги можна обчислити за рівнянням

$$\lg K_T = -\frac{1}{2,303R} \left[\frac{\Delta(G^0 - H_0^0)}{T} + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right], \quad (3.41)$$

де $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ – ізобарний потенціал реакції в стандартних умовах;

ΔH_0^0 – тепловий ефект реакції в стандартних умовах при абсолютному нулі.

Значення $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ визначають за спектроскопічними даними реагуючих речовин, які наведено в довідниках.

Тепловий ефект реакції при абсолютному нулі дорівнює

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0), \quad (3.42)$$

де ΔH_T^0 – тепловий ефект реакції при 298 К.

3.5.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити хімічну спорідненість і константу рівноваги реакції $\text{SnO}_2 + 2\text{CO} \leftrightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}_2$ при 298 К. Стандартні ізобарні потенціали утворення SnO_2 , С і CO_2 відповідно дорівнюють -520,8; -137,7 і -394,8 МДж•кмоль⁻¹.

Розв'язання. Хімічна спорідненість реакції

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= 2\Delta G_{298,\text{CO}_2}^0 - \Delta G_{298,\text{SnO}_2}^0 - 2\Delta G_{298,\text{CO}}^0 = \\ &= -2 \cdot 394,8 \cdot 10^6 + 520,8 \cdot 10^6 + 2 \cdot 137,7 \cdot 10^6 = 6,6 \text{ МДж.} \end{aligned}$$

Константа рівноваги реакції при 298 К

$$\lg K_p = \frac{-\Delta G_{298}^0}{2,303RT} = -\frac{6,6 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298} = -1,157 = \bar{2},843,$$

або

$$K_p = 6,967 \cdot 10^{-2}.$$

Приклад 2. Визначити константу рівноваги реакції $\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{FeO}$ при 1000 К. Залежність ізобарного потенціалу утворення оксиду заліза(II) від температури можна визначити за рівнянням

$$\Delta G_T^0 = -270,898 \cdot 10^6 - 47,05 \cdot 10^3 T \lg T + 11,745 T^2 - 0,27 \cdot 10^8 T^{-1} + 205,2 \cdot 10^3 T.$$

Розв'язання. Ізобарний потенціал утворення оксиду заліза(II) при 1000К дорівнює:

$$\Delta G_{1000}^0 = -270,898 \cdot 10^6 - 47,05 \cdot 10^3 \cdot 1000 \lg \cdot 1000 + 11,745 \cdot 1000^2 - \\ - 0,27 \cdot 10^8 \cdot 1000^{-1} + 205,2 \cdot 10^6 \cdot 1000 = -270,898 \cdot 10^6 - 141,15 \cdot 10^6 + \\ 11,745 \cdot 10^6 - 0,027 \cdot 10^6 + 205,2 \cdot 10^6 = -195,13 \text{ МДж.}$$

Константу рівноваги реакції при 1000 К обчислюємо за рівнянням

$$\lg K_p = \frac{9,585 \cdot 10^4 \Delta n T - \Delta Z_{1000}^0}{2,303 RT} = \frac{9,585 \cdot 10^4 (-0,5) \cdot 1000 + 195,13 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 1000} = 7,687,$$

або

$$K_p = 4,864 \cdot 10^7 \text{ Па}^{-0,5}.$$

Приклад 3. Визначити константу рівноваги реакції $C(\text{гр.}) + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ за методом Гьомкіна – Шварцмана при 1000 К. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 2 і 6 додатку.

Розв'язання. Тепловий ефект реакції при 298. К знайдемо з рівняння

$$Q_{298} = 2Q_{298}^{CO} - Q_{298}^{CO_2} = 2 \cdot 110,598 \cdot 10^6 - 393,777 \cdot 10^6 = -172,581 \text{ МДж.}$$

Ентропія реакції при 298 К:

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{298,CO}^0 - S_{298,C}^0 - S_{298,CO_2}^0 = \\ = 2 \cdot 198,04 \cdot 10^3 - 5,74 \cdot 10^3 - 213,78 \cdot 10^3 = 176,56 \text{ кДж.}$$

Коефіцієнти реакції Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 і Δa_{-2} :

$$\Delta a_0 = 2a_0^{CO} - a_0^C - a_0^{CO_2} = 2 \cdot 27,634 \cdot 10^3 - 17,15 \cdot 10^3 - 32,24 \cdot 10^3 = 5,878 \text{ кДж;}$$

$$\Delta a_1 = 2a_1^{CO} - a_1^C - a_1^{CO_2} = 2 \cdot 5,0 - 4,27 - 22,2 = -16,47 \text{ Дж;}$$

$$\Delta a_2 = 2a_2^{CO} - a_2^C - a_2^{CO_2} = 0 - (-3,48 \cdot 10^{-3}) = 3,48 \cdot 10^{-3} \text{ Дж;}$$

$$\Delta a_{-2} = 2a_{-2}^{CO} - a_{-2}^C - a_{-2}^{CO_2} = 0 - (-8,79 \cdot 10^8) = 8,79 \cdot 10^8 \text{ Дж.}$$

Изобарний потенціал реакції знайдемо з рівняння:

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

Підставивши в нього значення $\Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0, \Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}, M_0, M_1, M_2, M_{-2}, T$, матимемо:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^0 &= 172,58 \cdot 10^6 - 1000 \cdot 176,56 \cdot 10^3 - 1000(0,5088 \cdot 5,878 \cdot 10^3 + \\ &+ 0,2463 \cdot 10^3 \cdot (-16,47) + 0,1134 \cdot 10^6 \cdot 3,48 \cdot 10^{-3} + 0,2783 \cdot 10^{-5} \cdot 8,79 \cdot 10^8) = \\ &172,581 \cdot 10^6 - 176,56 \cdot 10^6 - 2,991 \cdot 10^6 + 4,055 \cdot 10^6 - 0,3947 \cdot 10^6 - 2,446 \cdot 10^6 = \\ &= -5,756 \text{ МДж.} \end{aligned}$$

Константу рівноваги реакції при 1000 К обчислимо з рівняння

$$\lg K_p = \frac{9,585 \cdot 10^4 \Delta n_T - \Delta G_{1000}^0}{2,303RT} = \frac{9,585 \cdot 10^4 \cdot 1000 + 5,756 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 1000} = 5,33.$$

або $K_p = 2,138 \cdot 10^5$ Па.

Приклад 4. Обчислити наближене значення константи рівноваги реакції взаємодії метану з вуглекислим газом $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ при 1000 К за методом Владимірова

Сталі M і N для CH_4, CO_2 і CO відповідно дорівнюють 3910,2 і -4,2142; 20557,8 і 0,1524; 5774,0 і 4,6861.

Розв'язання. Наближене значення константи реакції взаємодії метану з вуглекислим газом можна обчислити за формулою

$$\lg K_p = \frac{\Delta M}{T} + \Delta N.$$

Стала ΔM дорівнює:

$$\Delta M = 2M_{\text{CO}} - M_{\text{CH}_4} - M_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 5774,0 - 3910,2 - 20557,8 = -12920.$$

Стала ΔN дорівнює:

$$\Delta N = 2N_{\text{CO}} - N_{\text{CH}_4} - N_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 4,6861 + 4,2142 - 0,1524 = -13,4340.$$

Підставивши в рівняння значення сталих ΔM і ΔN , дістанемо:

$$\lg K_p = \frac{-12920}{1000} + 13,434 = 0,514.$$

Звідси $K_p = 3,266 \text{ Па}^2$.

3.5.2 Задачі для самостійного рішення

123. Визначити хімічну спорідненість і константу рівноваги реакції $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}(\text{рід.})$ при 298 К. Ізобарні потенціали утворення CuO і H_2O відповідно дорівнюють $-128,1$ і $-237,73$ МДж·кмоль⁻¹.

Відповідь: $-109,63$ МДж; $1,62 \cdot 10^{14}$ Па⁻¹.

124. Визначити константу рівноваги реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{п.}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 298 К. У стандартних умовах ізобарні потенціали утворення CO , $\text{H}_2\text{O}(\text{п.})$, CO_2 відповідно дорівнюють $-137,7$; $-228,757$ і $-394,8$ МДж·кмоль⁻¹.

Відповідь: $9,27 \cdot 10^4$.

125. Визначити константу рівноваги реакції $\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2$ при 1000 К, якщо залежність ізобарного потенціалу утворення MoO_2 від температури визначається рівнянням

$$\Delta G_T^0 = -553,334 \cdot 10^6 - 23,03 \cdot 10^3 T \lg T - 2,95T^2 + 2,3 \cdot 10^8 T^{-1} + 246,2 \cdot 10^3 T.$$

Відповідь: $6,17 \cdot 10^{14}$ Па⁻¹.

126. Визначити константу рівноваги реакції $3\text{Fe} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$ при 1800К, якщо залежність ізобарного потенціалу утворення карбіду заліза від температури визначається рівнянням

$$\Delta G_T^0 = 10,3623 \cdot 10^6 + 10,17 \cdot 10^3 T.$$

Відповідь: 1,699.

127. Обчислити константу дисоціації водяної пари за рівнянням $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 2500 К. Теплота утворення водяної пари при цій температурі дорівнює $242,1$ МДж·кмоль⁻¹. Стандартні ентропії $\text{H}_2\text{O}(\text{п.})$, H_2 і O_2 відповідно дорівнюють $188,859$; $306,74$ і $205,166$ кДж·кмоль⁻¹. Теплоємності $\text{H}_2\text{O}(\text{п.})$, H_2 і O_2 можна визначити за рівняннями:

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30 \cdot 10^3 + 10,71 T + 0,33 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,72 \cdot 10^3 + 3,39 T;$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 34,62 \cdot 10^3 + 1,08 T - 7,859 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

Відповідь: 0,646 Па.

128. Обчислити константу рівноваги реакції, що протікає під час ту- жавіння будівельного розчину за рівнянням $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{рід.})$ при 298 К. Теплоти утворення CaCO_3 , $\text{H}_2\text{O}(\text{рід.})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CO_2 відповідно дорівнюють $1207,5$; $286,0$; $987,2$ і $393,8$ МДж·кмоль⁻¹. Стандартні ентропії CaCO_3 , $\text{H}_2\text{O}(\text{рід.})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CO_2 відповідно дорівнюють $88,8$; $70,0$; $72,9$ і $213,8$ кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹.

Відповідь: $1.07 \cdot 10^8 \text{ Па}^{-1}$.

129. Обчислити константу рівноваги реакції $\text{C(гр.)} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ при 800 К за методом Тьомкіна – Шварцмана. Теплота утворення метану при 298 К дорівнює $74,9 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Стандартні ентропії графіту, водню і метану відповідно дорівнюють $5,74$; $306,74$ і $186,3 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Теплоємності C(гр.) , H_2 і CH_4 можна визначити за рівняннями

$$C_p^{\text{C}} = 17,15 \cdot 10^3 + 4,27 T - 8,79 \cdot 10^8 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,72 \cdot 10^3 + 3,39 T;$$

$$C_p^{\text{CH}_4} = 28,66 \cdot 10^3 + 47,897T - 1,926 \cdot 10^8 T^{-2}.$$

При 800 К сталі $M_0 = 0,3597$; $M_1 = 0,1574$ і $M_2 = 0,2213 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $6,76 \cdot 10^{-24} \text{ Па}^{-1}$.

130. Обчислити наближене значення константи рівноваги реакції $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ при 1000 К за методом Владимирова, якщо сталі M і N відповідно дорівнюють $20,5578 \cdot 10^3$ і $0,1524$.

Відповідь: $5,131 \cdot 10^{20}$.

131. Знайти залежність логарифма константи рівноваги від температури для реакції $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$.

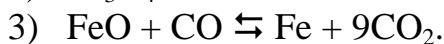
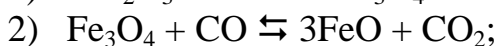
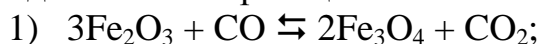
Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 7 додатку.

Відповідь: $\lg K_p = \frac{46,3168 \cdot 10^3}{T} - 7,7330$.

132. Обчислити константу рівноваги утворення оксиду вуглецю (II) при 1200 К за рівнянням $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$. При цій температурі константи рівноваги реакції повного згорання вуглецю і оксиду вуглецю (II) відповідно дорівнюють $1,775 \cdot 10^{17}$ і $6,0 \cdot 10^7 \text{ Па}^{-0,5}$.

Відповідь: $2,958 \cdot 10^9 \text{ Па}^{0,5}$.

133. Відновлення оксиду заліза (III) оксидом вуглецю (II) протікає в три стадії за такими реакціями:



Знайти залежність константи рівноваги реакції відновлення оксиду заліза (III) до вільного заліза $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{CO} \rightleftharpoons 6\text{Fe} + 9\text{CO}_2$ від константи рівноваги проміжних реакцій.

Відповідь: $K_p = K_{p,1} K_{p,2}^2 K_{p,3}^6$.

134. Обчислити константу рівноваги реакції $\text{SiO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{CO}$ при 1800 К за методом Владимирова. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 7 додатку.

Відповідь: $5,827 \cdot 10^{13} \text{ Па}^2$.

135. Обчислити константу рівноваги реакції $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ при 298 К, якщо ізобарні потенціали реакції горіння вуглецю до оксиду вугле-

цю (II) і до вуглекислого газу при цій температурі відповідно дорівнюють $-137,7$ і $-394,8$ МДж·кмоль⁻¹.

Відповідь: $3,55 \cdot 10^{42} \cdot \text{Па}^{0,5}$.

136. Обчислити константу рівноваги реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ при 2000 К, якщо значення функції $-\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ для H_2 , O_2 і H_2O при цій температурі відповідно дорівнюють $157,603$; $234,722$ і $223,392$ кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹, а значення функції $H_T^0 - H_0^0$ для H_2 , O_2 і H_2O відповідно $-8,447$; $8,682$ і $9,908$ МДж·кмоль⁻¹. Теплота утворення водяної пари при 298К дорівнює $242,1$ МДж·кмоль⁻¹.

Відповідь: $3,614 \cdot 10^{11} \text{ Па}^{-1}$.

137. Обчислити константу рівноваги реакції $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ при 298 К, якщо при цій температурі е. р. с. гальванічного елемента



дорівнює $0,78$ В.

Відповідь: $2,345 \cdot 10^{26}$.

138. Визначити константу рівноваги реакції $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ при 298 К. Ізобарні потенціали утворення FeO , CO і CO_2 взяти з табл. 5 додатку.

Відповідь: $1,892 \cdot 10^2$.

139. За даними табл. 5 додатку визначити залежність ізобарного потенціалу від температури для реакції $\text{W} + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{WO}_3$ і обчислити константу рівноваги цієї реакції при 1700 К.

Відповідь:

$$\Delta G_T^0 = -837,765 \cdot 10^6 - 7,83 \cdot 10^3 T \lg T - 13,8T^2 + 237,10^3 - 5,85 \cdot 10^8 T^{-1};$$

$$2,594 \cdot 10^8 \text{ Па}^{-1,5}.$$

140. (багатоваріантна задача).

Таблиця 4

№ пор.	Рівняння реакцій	T, К
1	2	3
1	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1100
2	$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	1100
3	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	1000
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	1100
5	$\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$	1300
6	$\text{FeO} + \text{C(гр.)} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}$	1300
7	$2\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	1100
8	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{MnO} + \text{CO}_2$	1200
9	$\text{MnO} + \text{C(гр.)} \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{CO}$	1500
10	$2\text{Mn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MnO}$	1500

1	2	3
11	$\text{Si} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$	1800
12	$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cr}_2\text{O}_3$	1650
13	$\text{C}(\text{гр.}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	1500
14	$2\text{FeO} + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$	800
15	$2\text{MnO} + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Mn} + \text{SiO}_2$	800
16	$4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{P}_2\text{O}_5$	1500
17	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	1200
18	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$	1000
19	$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}_2$	900
20	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1200
21	$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$	1500
22	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1000
23	$3\text{FeO} + 2\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}$	800
24	$3\text{MnO} + 2\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn}$	800
25	$\text{SiO}_2 + 2\text{C}(\text{гр.}) \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{CO}$	1800
26	$\text{SiO}_2 + 2\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{FeO}$	1900
27	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}(\text{гр.}) \rightleftharpoons 2\text{Cr} + 3\text{CO}$	1900
28	$\text{CoO} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{Co}$	1800
29	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	1200
30	$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	800

1. Визначити ізобарний тепловий ефект реакції в стандартних умовах.
 2. Визначити залежність ізобарного теплового ефекту від температури.
 3. Визначити ентропію реакції в стандартних умовах.
 4. Знайти залежність ентропії реакції від температури.
 5. Знайти залежність ізобарного потенціалу від температури.
 6. Обчислити ізобарний потенціал при 298 К, виходячи з ізобарних потенціалів утворення реагуючих речовин.
 7. Обчислити ізобарний потенціал реакції при температурі Т.
 8. Визначити константу рівноваги при 298 К.
 9. Знайти залежність логарифма константи рівноваги реакції від температури [$\lg K_p = f(T)$].
 10. Визначити константу рівноваги реакції при температурі Т (Т+100) і (Т – 100).
 11. Обчислити константу рівноваги реакції при температурі Т за методом Тьомкіна – Шварцмана.
 12. Побудувати графік залежності $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в межах температур від (Т – 100) К до (Т + 100) К.
 13. Виходячи з графіка, показати, як змінюється константа рівноваги реакції із зміною температури.
- Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 2 і 6 додатку.

4 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

4.1 Правило фаз

Термодинамічною системою називається сукупність тіл, які можуть енергетичне взаємодіяти між собою і з іншими тілами.

Гомогенною називається система, всередині якої немає поверхонь поділу, що відокремлюють одну від одної різні за властивостями частини системи. Прикладом гомогенної системи може бути суміш газів, водний розчин кухонної солі, твердий розчин срібла і золота.

Гетерогенною називається система, всередині якої є поверхні поділу, що відокремлюють одну від одної різні за властивостями частини системи. Наприклад, система, що складається з води, льоду і водяної пари, є гетерогенною, бо однорідні її частини відокремлені одна від одної поверхнею.

Компонентом, або складовою частиною системи називається хімічно однорідна речовина, яка може бути виділена з системи і тривалий час існувати в ізольованому вигляді. Так, наприклад, компонентами водного розчину сірчаної кислоти є вода і сірчана кислота. Речовини, найменша кількість яких необхідна і достатня для утворення всіх можливих фаз певної системи, називаються незалежними компонентами.

Кількість незалежних компонентів системи дорівнює різниці між кількістю компонентів і кількістю хімічних рівноваг:

$$K = K_0 - x, \quad (4.1)$$

де K_0 – кількість компонентів системи;

x – кількість хімічних рівноваг.

Наприклад, система



в якій установилась хімічна рівновага, складається з трьох компонентів (карбонату кальцію, оксиду кальцію і вуглекислого газу) і двох незалежних компонентів (будь-які два компоненти).

Фазою називається сукупність гомогенних частин гетерогенної системи в рівноважному стані, однакових за всіма термодинамічними властивостями. Наприклад, система лід – вода складається з двох фаз: лід і вода.

Проста фаза має один компонент, а змішана – кілька компонентів. Наприклад, повітря або розчин кухонної солі являють собою змішану фазу.

Рівновагою між фазами гетерогенної системи називається такий стан системи, коли відповідні параметри її в усіх частинах однакові.

Число умов, які можна довільно змінювати в певних межах, не змінюючи числа і виду фаз системи, називається числом ступенів вільності системи.

Якщо при зміні однієї з умов (температури, тиску або концентрації),

що визначають стан системи, фазова її рівновага не порушується, то система має один ступінь вільності.

Співвідношення між числом ступенів вільності рівноважної гетерогенної системи C , числом фаз Φ , числом незалежних компонентів K і зовнішніх факторів n , що зумовлюють стан системи, визначається правилом Гіббса:

$$C + \Phi = K + n. \quad (4.2)$$

Якщо фазова рівновага системи визначається двома зовнішніми факторами (температурою і тиском), то правило фаз матиме вигляд

$$C + \Phi = K + 2. \quad (4.3)$$

Стан конденсованих систем визначається одним зовнішнім фактором (температурою) і тому така система вважається умовно варіантною. Для неї правило фаз набирає вигляду

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1. \quad (4.4)$$

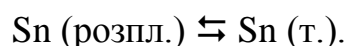
Це рівняння широко використовують для визначення числа ступенів вільності металевих і шлакових систем залежно від числа компонентів і числа фаз.

4.1.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити число ступенів вільності при затвердінні розплавлених: 1) чистого олова; 2) сплаву з олова і свинцю, що утворює кристали свинцю; 3) сплаву з олова і свинцю, що утворює кристали олова і свинцю.

Розв'язання. Зміна тиску майже не впливає на температуру плавлення чистих металів і сплавів. Тому для такої системи газову фазу до уваги не беруть, а враховують тільки один зовнішній фактор – температуру. Число ступенів вільності такої умовно варіантної системи обчислюють за рівнянням (4.4).

1) Охолодження розплавленого олова приводить до утворення твердої фази – кристалів олова. Настає рівновага однокомпонентної системи між рідкою і твердою фазами:



Число ступенів вільності такої системи:

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1. C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Система стає безваріантною. Тому температура кристалізації набуває

строго певного значення і не змінюється, поки відбувається кристалізація олова.

До початку кристалізації і після повного затвердіння всієї маси рідкого олова число фаз системи дорівнює одиниці, система одноваріантна і має один ступінь вільності (температуру можна змінювати в певних межах, не змінюючи агрегатного стану олова).

2) У момент кристалізації свинцю з розплаву свинець – олово система складається з двох фаз: рідкої (розплав свинець – олово) і твердої (кристали свинцю). Число ступенів вільності такої двокомпонентної системи

$$C_{ум} = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Система одноваріантна, тобто кристалізація свинцю з розплаву відбувається із зміною температури.

3) У момент кристалізації одночасно свинцю і олова з розплаву свинець-олово система складається з трьох фаз: рідкої (розплав Pb-Sn) і двох твердих (кристали олова і свинцю). Число ступенів вільності такої двокомпонентної системи

$$C_{ум} = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Отже система безваріантна і затвердіння відбувається при строго певній температурі і складі системи.

4.1.2 Задачі для самостійного рішення

141. Визначити максимальне число ступенів вільності однокомпонентної, двокомпонентної і трикомпонентної систем.

Відповідь: 2; 3; 4.

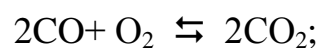
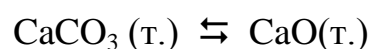
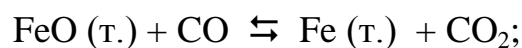
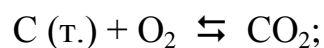
142. Визначити максимальне число фаз однокомпонентної, двокомпонентної і трикомпонентної систем.

Відповідь: 3; 4; 5.

143. Назвати фази систем, що складаються з води та кухонної солі, і визначити число ступенів вільності цих систем.

Відповідь: 3; 2; 1; 0.

144. Визначити число незалежних компонентів і число фаз для таких систем:



Відповідь: 2 і 2; 3 і 3; 2 і 3; 2 і 1; 3 і 4.

145. Визначити число незалежних компонентів, число фаз і число ступенів вільності системи



Відповідь: 2; 2; 2.

146. Визначити число незалежних компонентів, число фаз і число ступенів вільності системи



Відповідь: 3; 4; 1

147. У водному розчині солей аналізом виявлено такі іони: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- . Скільки компонентів у цій системі?

Відповідь: 3.

148. Скільки газоподібних фаз може бути в кожній ізольованій системі? Чи в кожній системі обов'язково повинна бути газоподібна фаза?

Відповідь:

4.2 Термічний аналіз

Термічний аналіз ґрунтується на вивченні залежності температури плавлення системи від її складу. У цьому методі результати дослідження подають графічно у вигляді діаграми температура плавлення – склад.

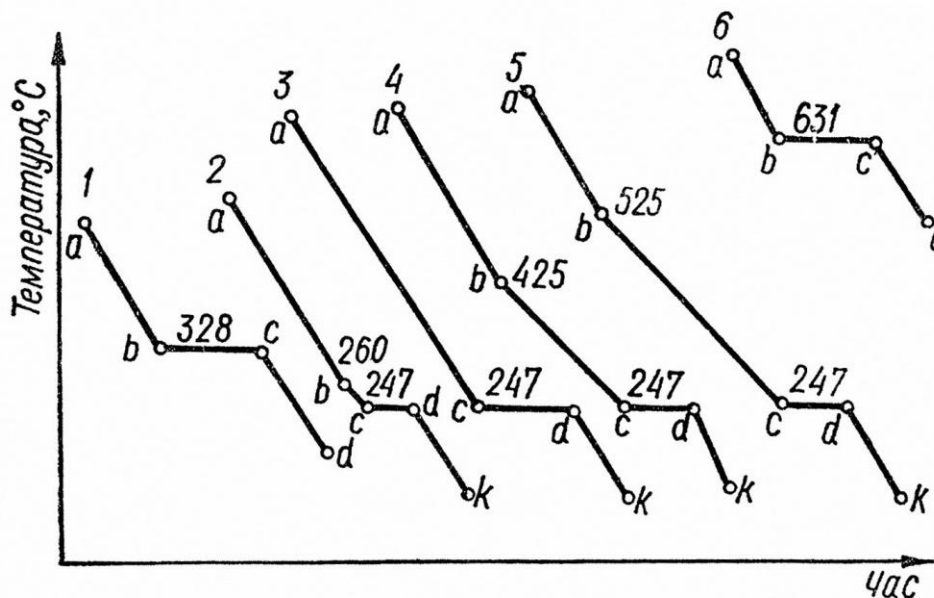
Користуючись діаграмою стану (плавкості) системи, можна визначити залежність температури плавлення сплаву від його складу, характер взаємодії компонентів системи, наявність утворення сполук з компонентів, структуру сплаву, а також можна підібрати склад сплаву з потрібними властивостями і передбачити правильний режим технологічного процесу приготування сплаву.

На рисунку 1 подано криві охолодження свинцю, сурми і їх сумішей.

При охолодженні розплавленого свинцю до 328°C температура рівномірно знижується через певні проміжки часу (ділянка ab на кривій 7). У точці b при 328°C починається кристалізація свинцю з виділенням тепла. Зниження температури припиняється, бо виділювана теплота затвердіння компенсує її відведення. Тому на кривій охолодження 1 утворюється горизонтальна ділянка bc.

Коли зникне остання краплина розплавленого свинцю (точка c на кривій 2), температура знову почне рівномірно спадати, оскільки з цього моменту втрата тепла в навколишнє середовище вже нічим не компенсується (ділянка cd на кривій 1).

Аналогічну криву охолодження має чиста сурма; ділянка bc на кривій 6 відповідає температурі кристалізації сурми 631°C .



1 – 100% Pb, 2 – 10% Sb, 90% Pb, 3 – 13% Sb, 87% Pb, 4 – 40% Sb, 60% Pb,
5 – 60% Sb, 40% Pb, 6 – 100% Sb

Рисунок 1 – Криві охолодження свинцю, сурми і їх сумішей

При охолодженні рідкого сплаву, що містить 10% сурми і 90% свинцю, відбувається рівномірне зниження температури до 260°C (ділянка ab на кривій 2). При температурі, нижчій за 260°C , починається кристалізація свинцю з виділенням тепла, що зумовлює менш різке зниження температури, бо теплота кристалізації частково компенсує втрату тепла в навколишнє середовище (ділянка bc на кривій 2).

У точці c (крива 2) при 247°C відбувається сумісна кристалізація свинцю і сурми з утворенням так званої евтектичної суміші (евтектики). Утворення евтектики супроводиться виділенням тепла, температура системи залишається сталою до повного затвердіння сплаву (ділянка cd на кривій 2). Охолодження твердого сплаву, що складається з евтектики (суміші дрібних кристаликів свинцю і сурми) і крупних кристалів свинцю, супроводиться рівномірним спадом температури (ділянка dk на кривій 2).

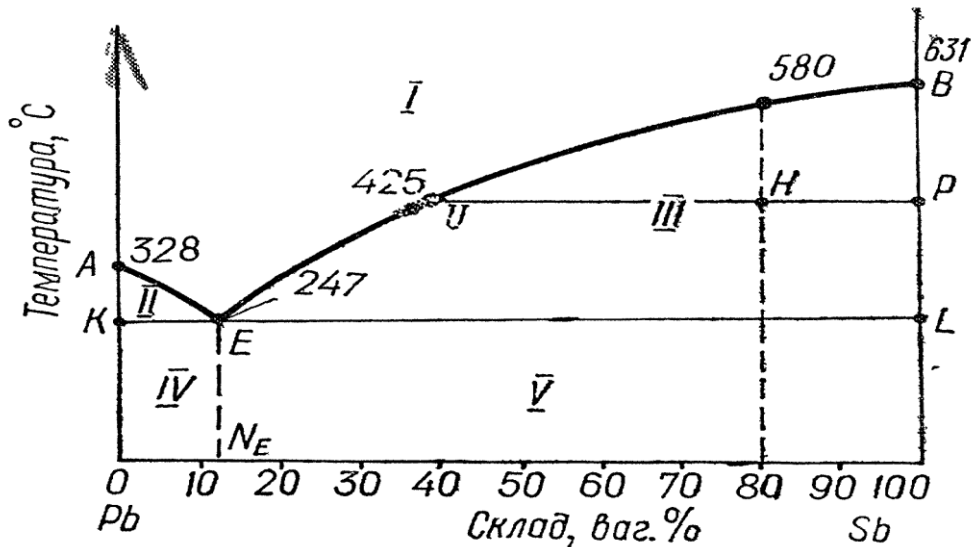
При охолодженні розплаву, склад якого відповідає складу евтектики (13 % сурми і 87 % свинцю), температура рівномірно знижується до початку утворення твердої евтектики (ділянка ac на кривій 3), а потім зниження температури припиняється (ділянка cd), поки розплав не затвердне; охолодження твердої евтектики супроводиться рівномірним зниженням температури (ділянка dk).

При охолодженні розплаву, що складається з 40% сурми і 60 % свинцю, спочатку кристалізується сурма при 425°C (ділянка bc на кривій 4), а потім утворюється тверда евтектика при 247°C (ділянка cd). Для рідкого сплаву, що складається з 60 % сурми і 40% свинцю, крива охолодження (крива 5) аналогічна до кривої 4, але кристалізація сурми починається при вищій температурі (525°C – точка b на кривій 5)

За кривими охолодження 1 і 6 визначають температуру кристалізації

свинцю і сурми, а за кривими охолодження 2, 4 і 5 – температуру початку кристалізації різних сплавів металів і температуру кристалізації евтектики.

На основі знайдених результатів будують діаграму плавкості системи свинець – сурма, відкладаючи на осі абсцис склад сумішей у масових процентах, а на осі ординат – температуру початку кристалізації свинцю і сурми з розплаву сумішей. Знайдені точки сполучають плавною лінією (рис. 2).



1 – розплав; 2 – розплав і кристали свинцю; 3 – розплав і кристали сурми; 4 – евтектика і кристали свинцю; 5 – евтектика і кристали сурми.

Рисунок 2 – Діаграма плавкості системи свинець – сурма

Температури кристалізації чистих свинцю і сурми знаходяться в точках А і В.

Крива, що відповідає температурам початку кристалізації, називається лінією ліквідуса (тобто рідини), або просто ліквідусом. Залежності температури кристалізації сурми і свинцю від складу сплаву позначені лініями ліквідуса відповідно ВЕ і АЕ.

Точка Е, що сполучає лінії ліквідуса АЕ і ВЕ, називається евтектичною точкою; вона визначає температуру затвердіння евтектики К і склад евтектики N_E .

Лінія КЕЛ, що відповідає температурі кінця рівноважної кристалізації (повного затвердіння) розплаву різного складу, називається лінією солідуса (тобто твердого тіла), або просто солідусом.

Крива АЕ показує рівновагу між кристалами свинцю і розплавом ізного складу, а крива ВЕ – рівновагу між кристалами сурми і розплавом різного складу.

Евтектична точка Е відповідає рівновазі між розплавом і затверділою евтектикою з двома кристалічними фазами (дрібні кристали свинцю і сурми). Така рівновага називається евтектичною рівновагою.

Вище від ліквідуса АЕВ система свинець – сурма перебуває в рідкому

стані, а нижче від солідуса KEL – у твердому. На ділянці, що лежить між лінією ліквідуса AE і лінією солідуса KE, міститься двофазна система, що складається з розплаву свинцю і сурми та кристалів свинцю, а на ділянці між лінією ліквідуса BE і лінією солідуса LE – двофазна система, що складається з розплаву свинцю та сурми і кристалів сурми.

4.2.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Користуючись правилом важеля, за діаграмою плавкості системи свинець – сурма визначити: 1) склад евтектичної суміші; 2) скільки сурми виділиться, якщо 20 кг рідкого сплаву, що містить 80 % сурми, охолодити до 425°C ; 3) скільки кілограмів і якого металу виділиться, якщо 10 кг рідкого сплаву, що містить 90 % Pb охолодити до 247°C , тобто до утворення твердої евтектики (рис. 2).

Розв'язання. 1) Перетин перпендикуляра, опущеного з точки E, з віссю абсцис, дає нам точку N_E , яка відповідає евтектичній суміші, що складається з 13% Sb і 87% Pb.

2) При охолодженні рідкого сплаву, що містить 80 % Sb, перші кристали сурми утворюються при 580°C . У міру випадання кристалів сурми процентний вміст свинцю в розплаві підвищується до 60 %.

При охолодженні m кг розплаву до 425°C викристалізується m_{Sb} кг сурми. Тоді маса розплаву в точці U буде:

$$m_{\text{рід.}} = m - m_{\text{Sb}}$$

Абсолютна кількість свинцю в розплаві при охолодженні не змінюється, але оскільки частина сурми виділиться з розплаву у вигляді кристалів, то процентний вміст свинцю підвищиться від 20 до 60% (рис. 2).

Співвідношення між кількістю твердої і рідкої фаз визначаємо за правилом важеля (рис. 2)

$$\frac{m_{\text{Sb}}}{m_{\text{рід.}}} = \frac{UH}{HP},$$

або

$$\frac{m_{\text{Sb}}}{m_{\text{рід.}} + m_{\text{Sb}}} = \frac{m_{\text{Sb}}}{m} = \frac{UH}{HP}.$$

Звідси кількість сурми, що викристалізувалася при охолодженні розплаву,

$$m_{\text{Sb}} = \frac{mUH}{UP} = \frac{20(80-40)}{100-40} = 13,33 \text{ кг.}$$

Кількість сурми, викристалізованої при охолодженні розплаву, що містить 80 % Sb, можна обчислити таким способом.

З діаграми плавкості системи Pb–Sb видно, що при охолодженні сплаву, який містить 80 % Sb, до 425° С викристалізовується сурма, процентний вміст свинцю підвищується в розплаві від 20 до 60 %.

У 20 кг розплаву до початку кристалізації сурми міститься свинцю

$$m_{Pb} = \frac{m \cdot 20}{100} = \frac{20 \cdot 20}{100} = 4 \text{ кг.}$$

Кількість розплаву після кристалізації сурми

$$m_{\text{рід.}} = \frac{100m_{Pb}}{60} = \frac{100 \cdot 4}{60} = 6,67 \text{ кг.}$$

Кількість викристалізованої при охолодженні розплаву сурми

$$m_{Sb} = m - m_{\text{рід.}} = 20 - 6,67 = 13,33 \text{ кг.}$$

3) З діаграми плавкості системи Pb–Bi видно, що при охолодженні 10 кг розплаву, який містить 90% свинцю, до температури 247° С кристалізується свинець у кількості

$$m_{Pb} = \frac{10(90 - 87)}{100 - 87} = 2,31 \text{ кг.}$$

Приклад 2. За діаграмою плавкості системи Sn-Pb-Bi (рис. 3) визначити: 1) склад у точці А; 2) температуру початку кристалізації в точці А; 3) склад подвійної евтектики Sn-Pb і склад потрійної евтектики Bi-Pb-Sn; 4) число фаз і ступенів вільності системи в точках А, Е і К.

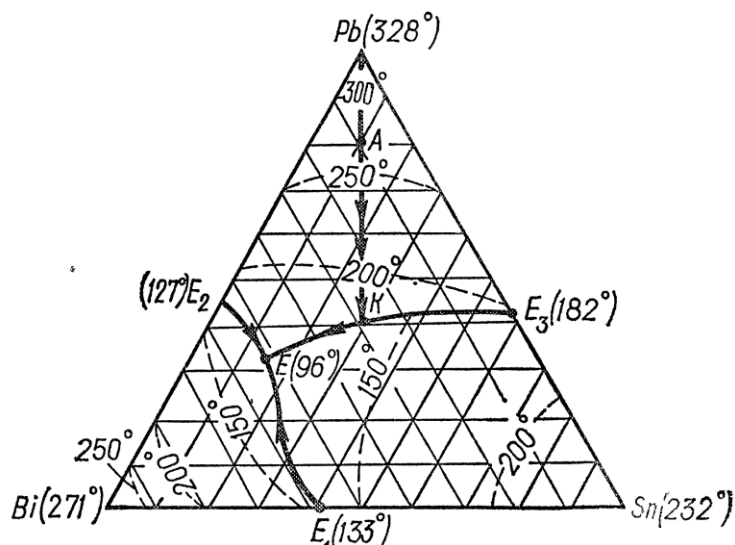


Рисунок 3 – Діаграма плавкості системи свинець – олово – вісмут

Розв'язання. Стан трикомпонентної конденсованої системи залежить від складу і температури. Для визначення складу такої системи користуються рівностороннім трикутником. Кожна вершина трикутника відповідає 100 % одного з трьох компонентів; точки, що лежать на сторонах трикутника, відповідають складу однієї з двокомпонентних систем, а точки, що лежать усередині трикутника, – складу трикомпонентної системи.

Точки E_1 , E_2 , E_3 визначають склад подвійних евтектик, відповідно Sn-Bi, Bi-Pb і Pb-Sn, а точка E – склад потрійної евтектики.

Ізотерми трикутника визначають температуру початку кристалізації одного з трьох компонентів; ізотерми області E_1 -Bi- E_2 – температуру початку кристалізації Bi, ізотерми області E_2 -Pb- E_3 – температуру початку кристалізації Pb і ізотерми області E_3 -Sn- E_1 – температуру початку кристалізації Sn.

У дужках біля знаків Bi, Pb, Sn позначено температуру кристалізації чистого металу, а біля точок E , E_1 , E_2 і E_3 – температуру затвердіння потрійної і подвійних евтектик.

Стрілками показано напрям зміни складу рідкого сплаву під час його кристалізації при охолодженні.

1. Проводимо прямі, паралельні двом сторонам трикутника, через точку A , і відтинаємо ними на третій стороні трикутника відрізки, пропорційні вмісту свинцю і вісмуту. Отже, склад системи в точці A відповідає 80% Pb, 10% Bi і 10% Sn.

2. Точка A лежить між ізотермами 250 і 300° С в області E_2 -Pb- E_3 , що відповідає кристалізації свинцю. Тому при охолодженні рідкого сплаву, склад якого відповідає точці A , з розплаву Sn-Bi-Pb почне кристалізуватися свинець приблизно при 275° С. При дальшому зниженні температури свинець випадає у вигляді кристалів, склад розплаву змінюється, але співвідношення вмісту олова і вісмуту залишається незмінним (пряма АК).

У точці K починають кристалізуватись одночасно олово і свинець, тобто затвердіває подвійна евтектика олово – свинець (крива KE) і при 96°С (точка E) затвердіває потрійна евтектика Bi-Sn-Pb.

3. З діаграми видно, що подвійна евтектика Sn-Bi (точка E_1) містить 58% Bi і 42% Sn, подвійна евтектика Bi-Pb (точка E_2) – 56% Bi і 44% Pb, подвійна евтектика Sn-Pb (точка E_3) – 57% Sn і 43% Pb, а склад потрійної евтектики Bi-Sn-Pb (точка E) такий: 52,5% Bi, 32% Pb і 15,5% Sn.

4. У точці A при температурі понад, 275° С трикомпонентна система перебуває в рідкому стані. Число ступенів вільності системи

$$C_{ум} = K - \Phi + 1 = 3 - 1 + 1 = 3.$$

У цій точці при температурі нижче 275° С починає кристалізуватися

свинець, система складається з двох фаз: рідкої і твердої (кристали свинцю).
Число ступенів вільності системи

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2.$$

У точці К відбувається кристалізація з трикомпонентної рідкої системи подвійної евтектики 8п — РЬ. Число ступенів вільності системи

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1 = 3 - 3 + 1 = 1.$$

У точці Е відбувається випадання з трикомпонентної рідкої системи потрійної евтектики Pb-Bi-Sn (кристалів Pb, Bi і Sn). Число ступенів вільності системи

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 3.$$

4.2.2 Задачі для самостійного рішення

149. З чистих свинцю і олова приготували такі суміші: 1) 80% Sn і 20% Pb; 2) 62% Sn і 38% Pb; 3) 50% Sn і 50% Pb. Зміну температури в часі при охолодженні кожної суміші наведено в табл. 5. За даними, наведеними в таблиці, побудувати для кожної суміші криві охолодження і визначити температуру початку кристалізації і температуру затвердіння евтектики в кожній суміші.

Таблиця 5 – Зміна температури в часі при охолодженні суміші

Час від початку охолодження сплаву, хв	Температура суміші, °С			Час від початку охолодження сплаву, хв	Температура суміші, °С		
	1	2	3		1	2	3
0,5	265	255	280	4,5	185	185	198
1,0	250	240	265	5,0	185	185	191
1,5	235	225	248	5,5	185	185	185
2,0	220	212	235	6,0	185	185	185
2,5	213	196	227	6,5	185	185	185
3,0	205	185	220	7,0	171	171	185
3,5	197	185	214	7,5	170	170	178
4,0	191	185	206	8,0	160	160	170

150. За кривими охолодження сумішей системи Sn-Pb, знайденими в задачі 149, побудувати діаграму плавкості системи Sn-Pb. Температури пла-

влення чистого олова і свинцю відповідно дорівнюють 232 і 328° С.

151. Скориставшись діаграмою плавкості системи Al-Si (рис. 4),

1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;

2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;

3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння.

Відповідь: 2) 8,33 і 1,67 кг; 40 мас.% Si; 95 мас.% Al; 3) 600° С.

152. За діаграмою плавкості системи Al-Si (рис.4) визначити:

1) яким станам системи відповідають області I, II, III, IV і V;

2) число фаз і число ступенів вільності системи стан систем, які позначено точками 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 і 9,

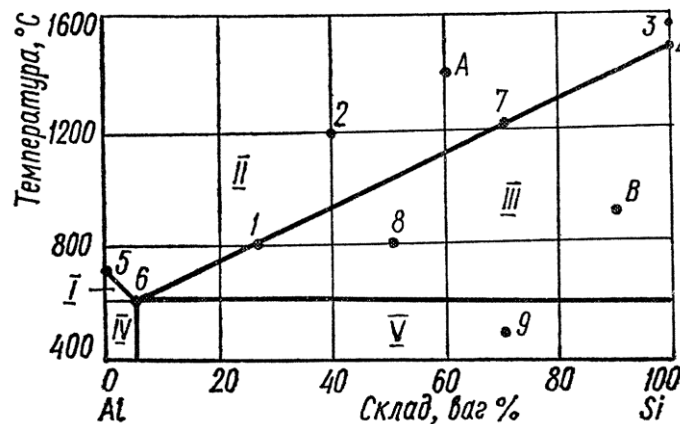


Рисунок 4 – Діаграма плавкості системи алюміній – кремній.

153. На рис. 5 наведено проекцію просторової діаграми трикомпонентної системи. Визначити:

1) склад подвійних і потрійних евтектик;

2) склад сплаву в точці N;

3) яким станам системи відповідають області I, II і III;

4) для систем, позначених точками 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 і 11, число ступенів вільності, число фаз і склад системи.

154. Скориставшись діаграмою плавкості трикомпонентної системи А-В-С (рис. 5), визначити:

1) скільки виділиться компонента В, якщо 10 кг рідкого сплаву, склад якого відповідає точці К, охолодити до випадання подвійної евтектики В-С (точка С);

2) скільки виділиться подвійної евтектики В-С при дальшому охолодженні сплаву до температури затвердіння потрійної евтектики А-В-С (точка б);

3) скільки кілограмів рідкого сплаву буде перед затвердінням потрійної евтектики.

Відповідь: 3,75 кг; 3,42 кг; 3,33 кг.

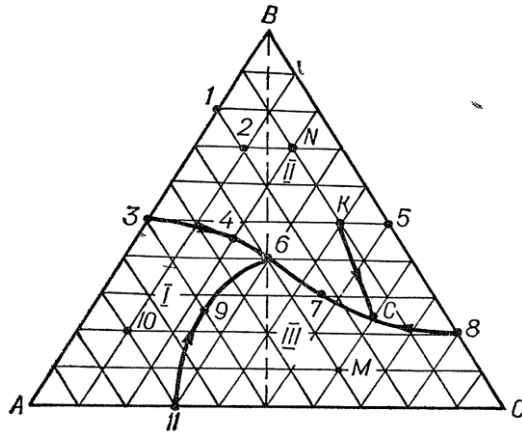


Рисунок 5 – Діаграма плавкості трикомпонентної системи

155. Скориставшись діаграмою стану «ніобій – кобальт» (рис.6):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

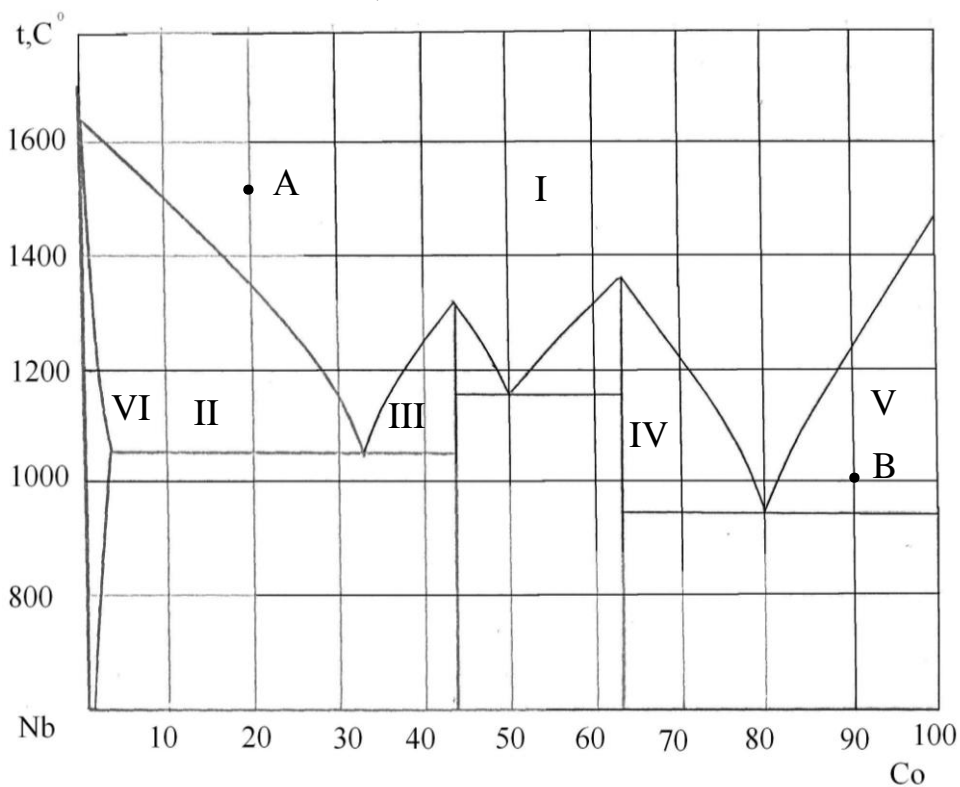


Рисунок 6 – Діаграма стану «ніобій – кобальт»

156. Скориставшись діаграмою стану «олово-цинк» (рис.7):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;

- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за цинком розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектик і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

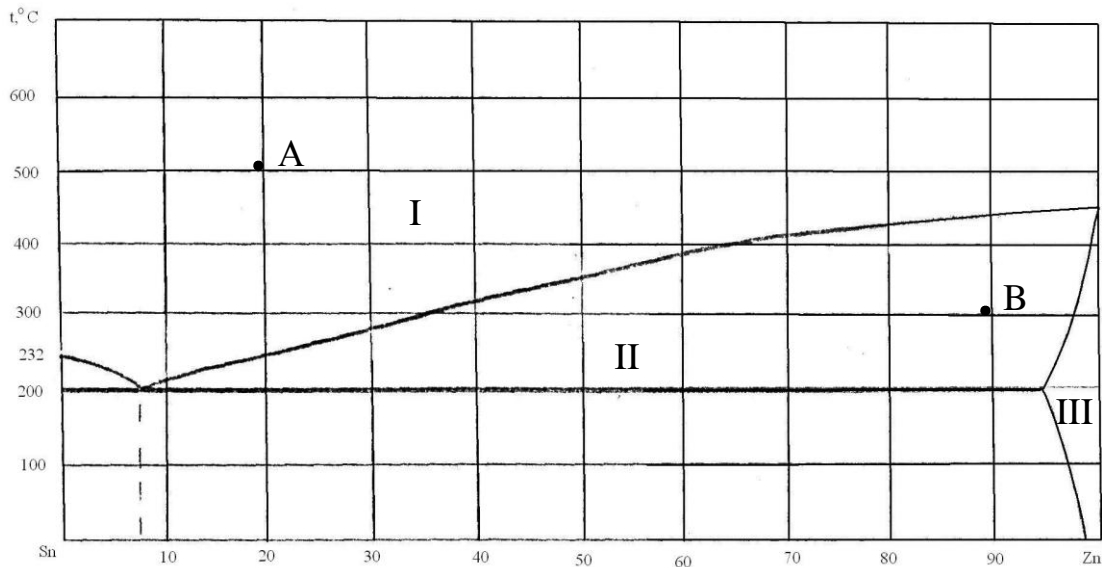


Рисунок 7 – Діаграма стану «олово-цинк»

157. Скориставшись діаграмою стану «кадмій-цинк» (рис.8):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за цинком розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

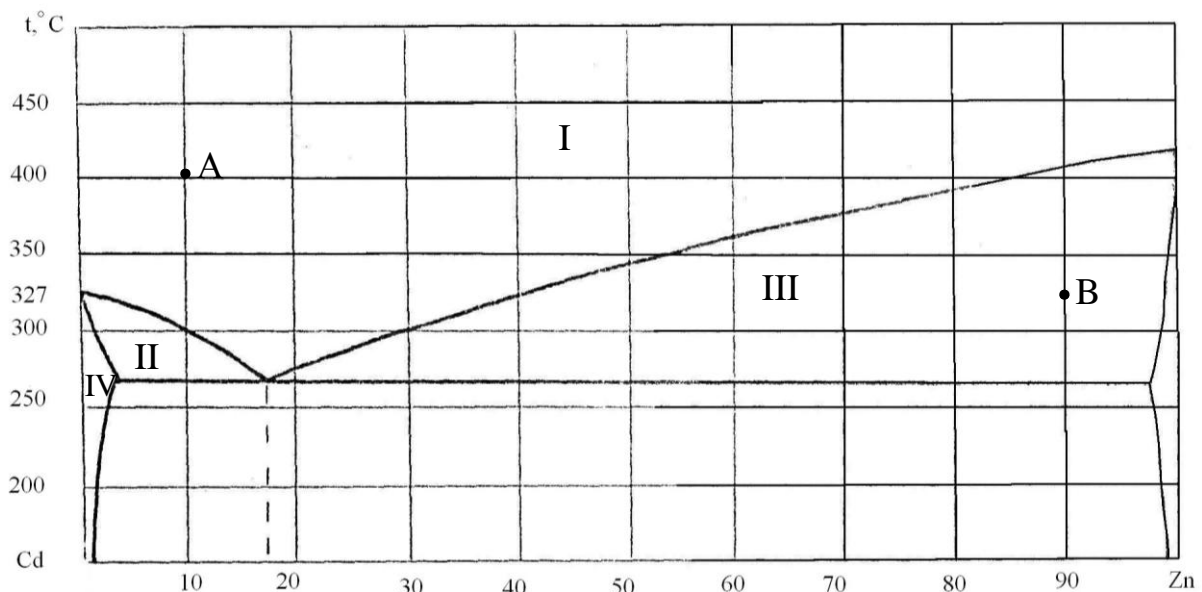


Рисунок 8 – Діаграма стану «кадмій-цинк»

158. Скориставшись діаграмою стану «мідь-нікель» (рис.9):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за нікелем розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

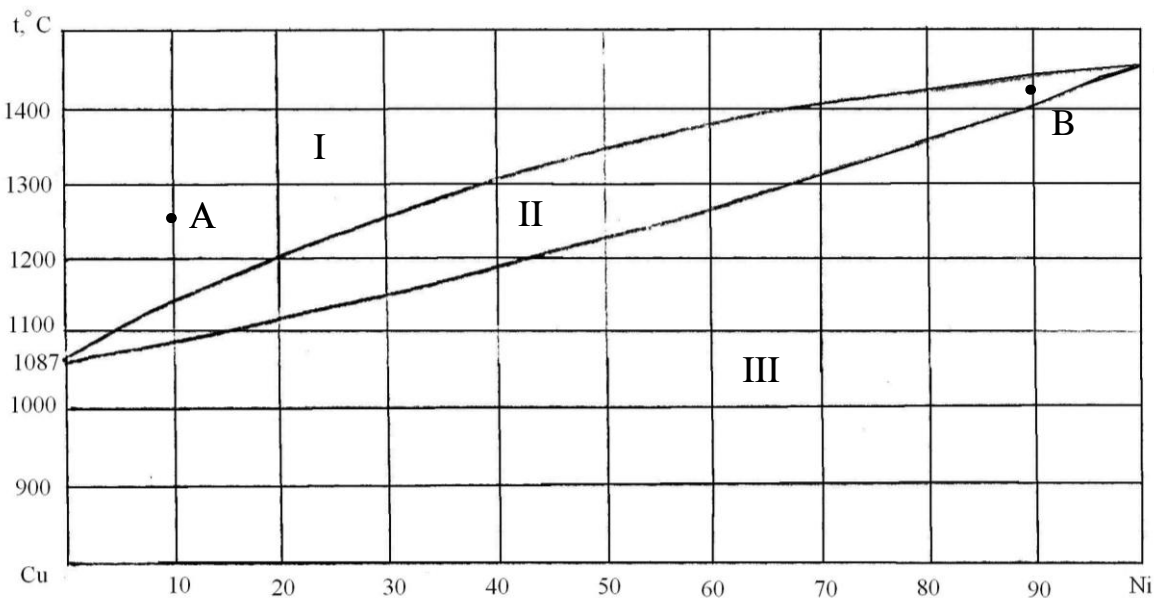


Рисунок 9 – Діаграма стану «мідь-нікель»

159. Скориставшись діаграмою стану «свинець-сурьма» (рис.10):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за сурьмою розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

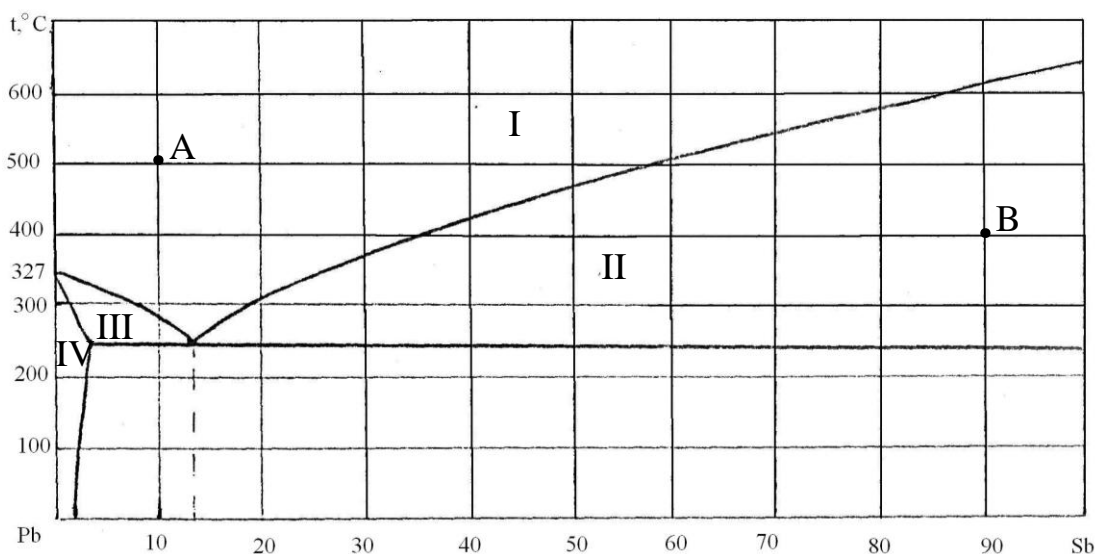


Рисунок 10 – Діаграма стану «свинець-сурьма»

160. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-кремній» (рис.11):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

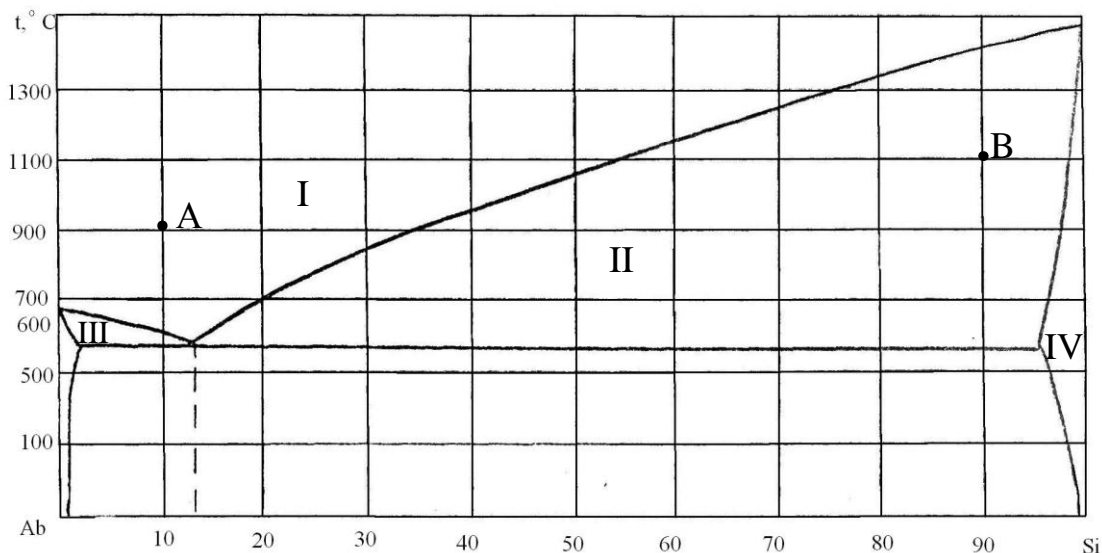


Рисунок 11 – Діаграма стану «алюміній-кремній»

161. Скориставшись діаграмою стану «натрій-калій» (рис.12):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за калієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

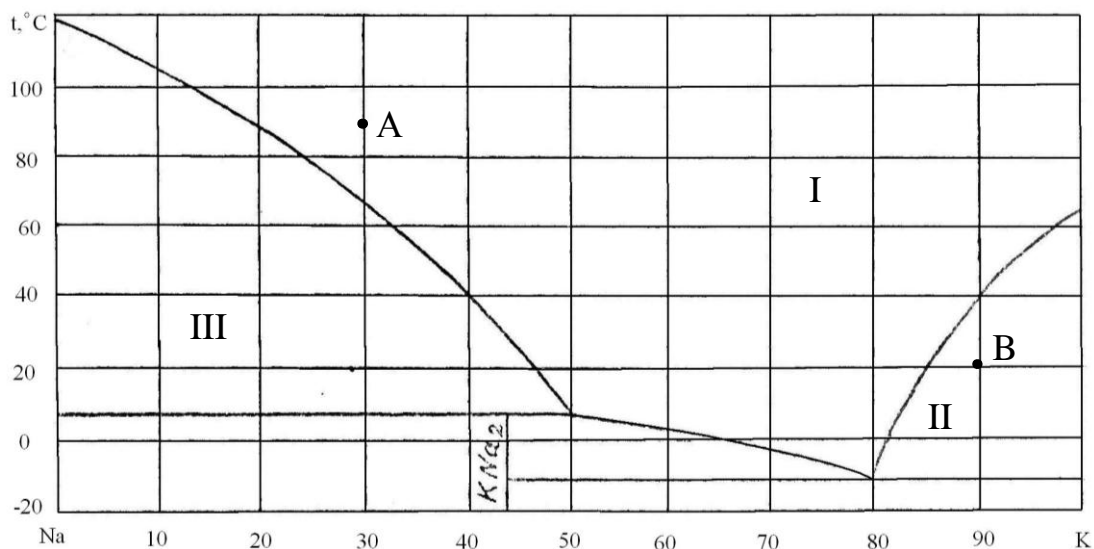


Рисунок 12 – Діаграма стану «натрій-калій»

162. Скориставшись діаграмою стану «сурма-германій» (рис.13):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за германієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

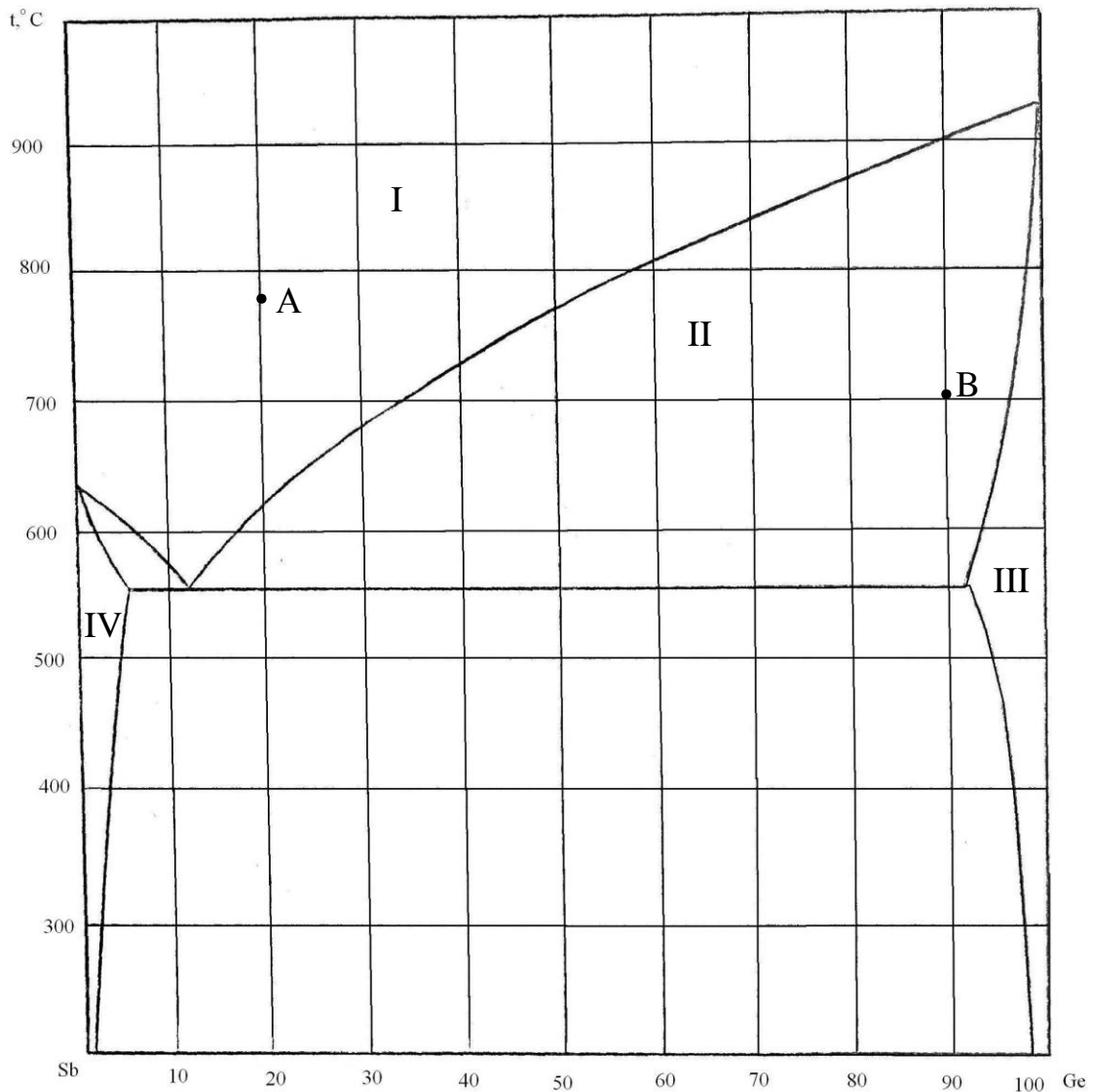


Рисунок 13 – Діаграма стану «сурма-германій»

163. Скориставшись діаграмою стану «нікель-хром» (рис.14):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за нікелем розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

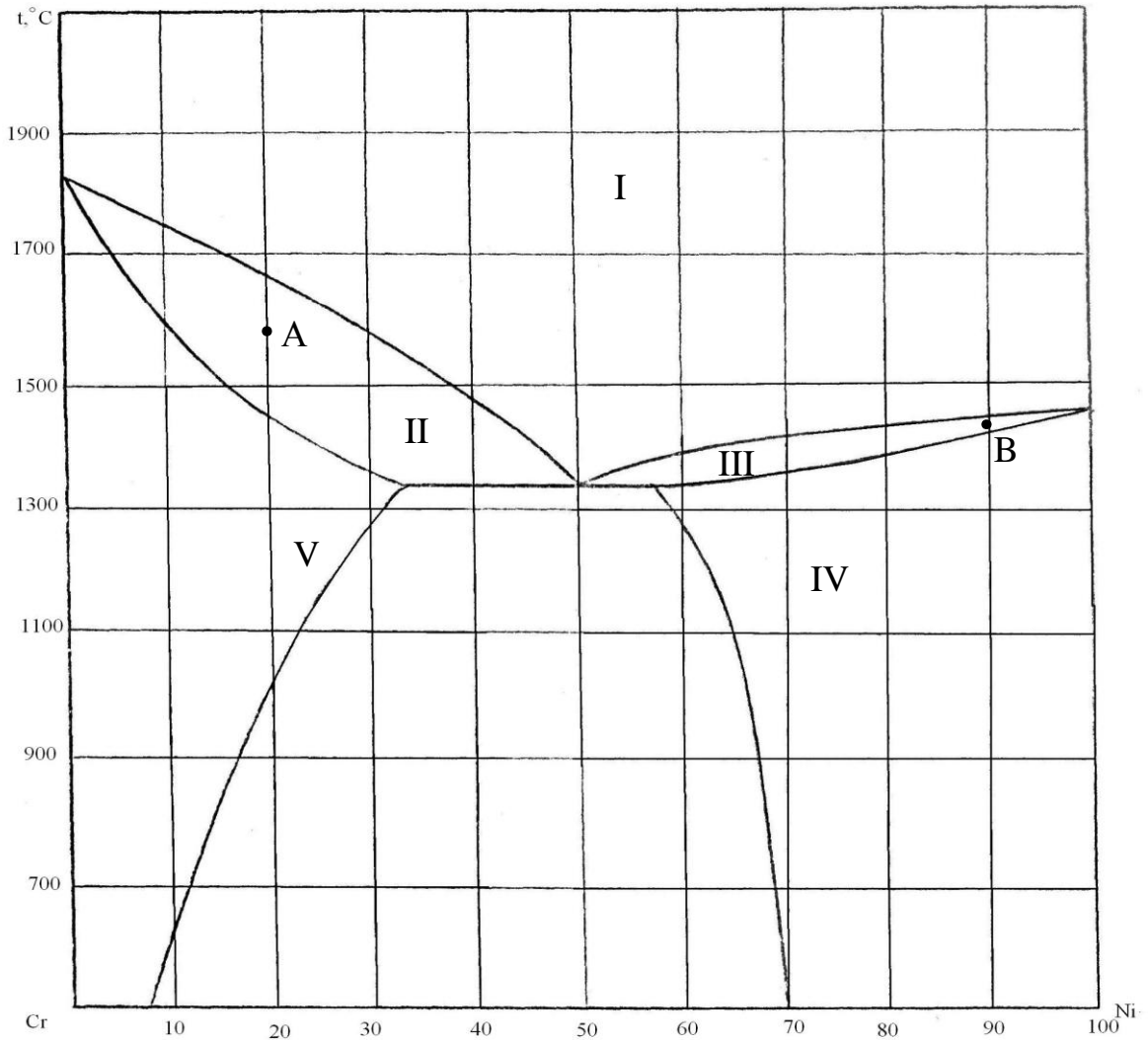


Рисунок 14 – Діаграма стану «нікель-хром»

164. Скориставшись діаграмою стану «вісмут-сурьма» (рис.15):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за сурьмою розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

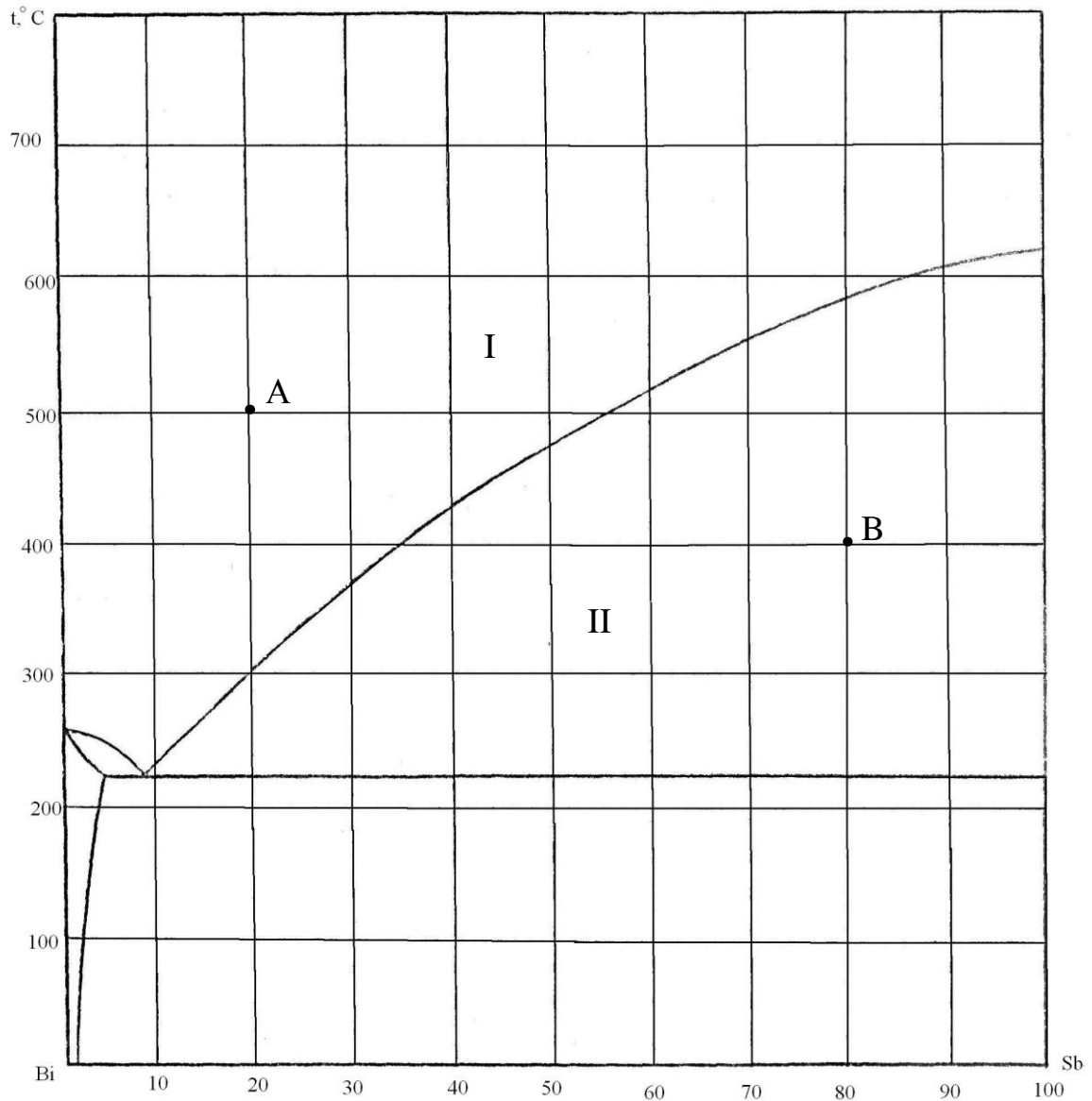


Рисунок 15 – Діаграма стану «вісмут-сурьма»

165. Скориставшись діаграмою стану «карбід хрома-карбід заліза» (рис.16):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за карбідом заліза розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

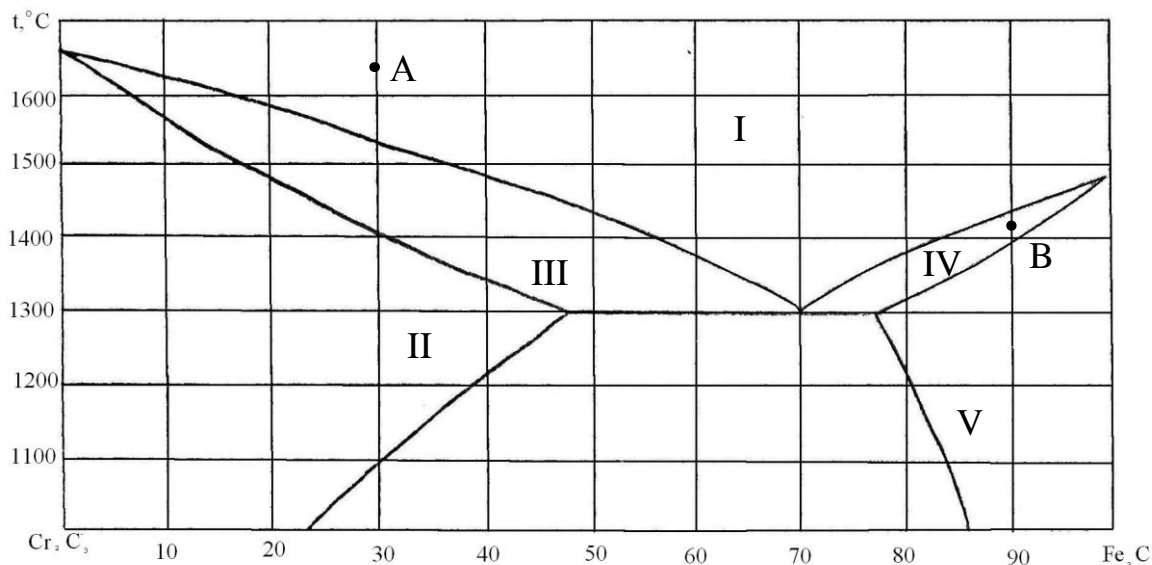


Рисунок 16 – Діаграма стану «карбід хрома-карбід заліза»

166. Скориставшись діаграмою стану «ртуть-кадмій» (рис.17):

1. Описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
2. Визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кадмієм розплаву, охолодженого до точки В;
3. Визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
4. Яким станам системи відповідають області;
5. Визначити стан систем, які позначено точками.

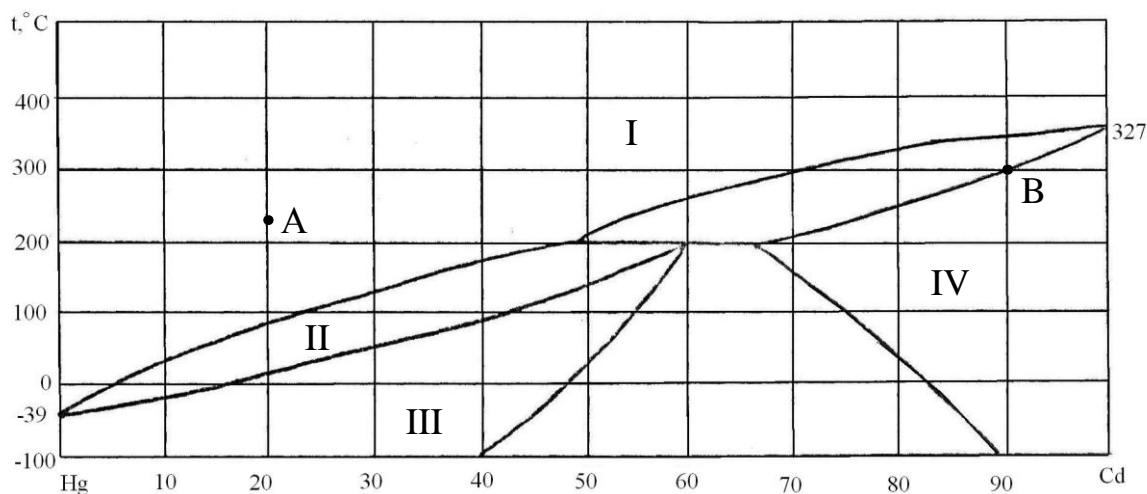


Рисунок 17 – Діаграма стану «ртуть-кадмій»

167. Скориставшись діаграмою стану «магній-германій» (рис.18):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за германієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

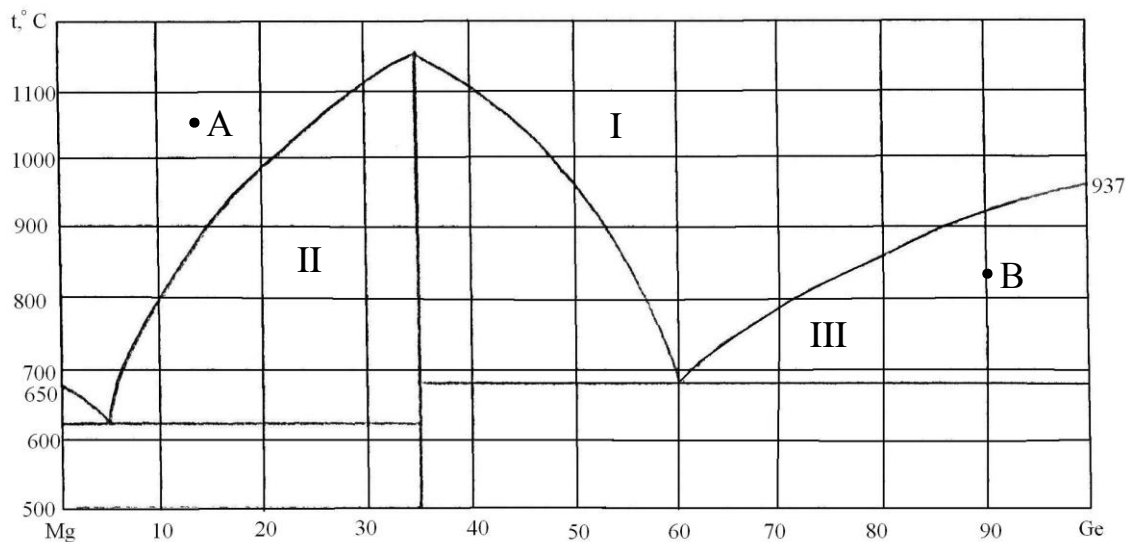


Рисунок 18 – Діаграма стану «магній-германій»

168. Скориставшись діаграмою стану «магній-кальцій» (рис.19):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кальцієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

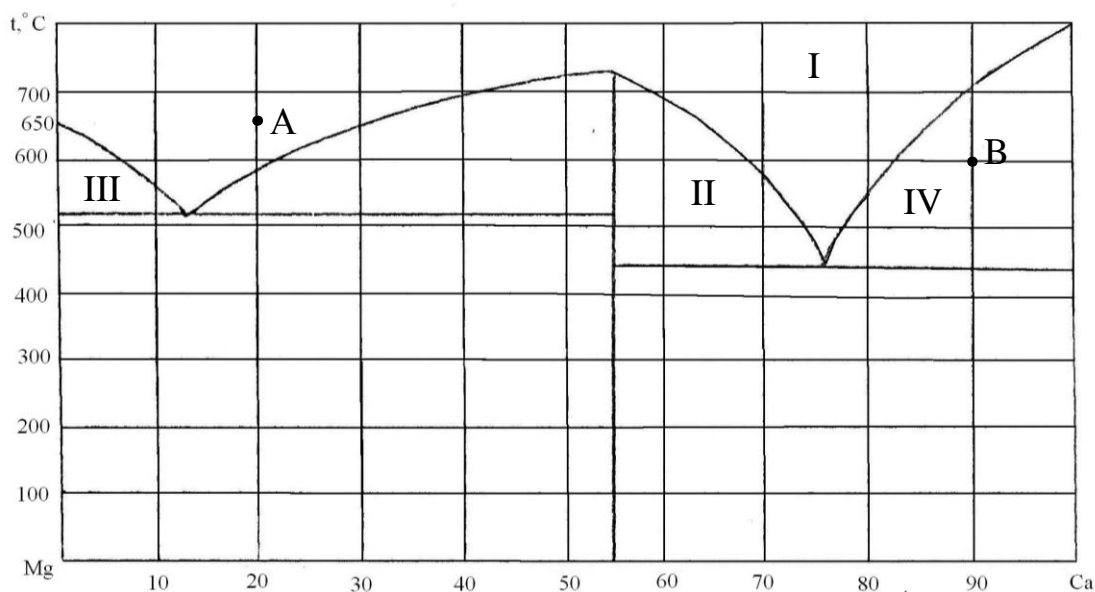


Рисунок 19 – Діаграма стану «магній-кальцій»

169. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-скандій» (рис.20):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за скандієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

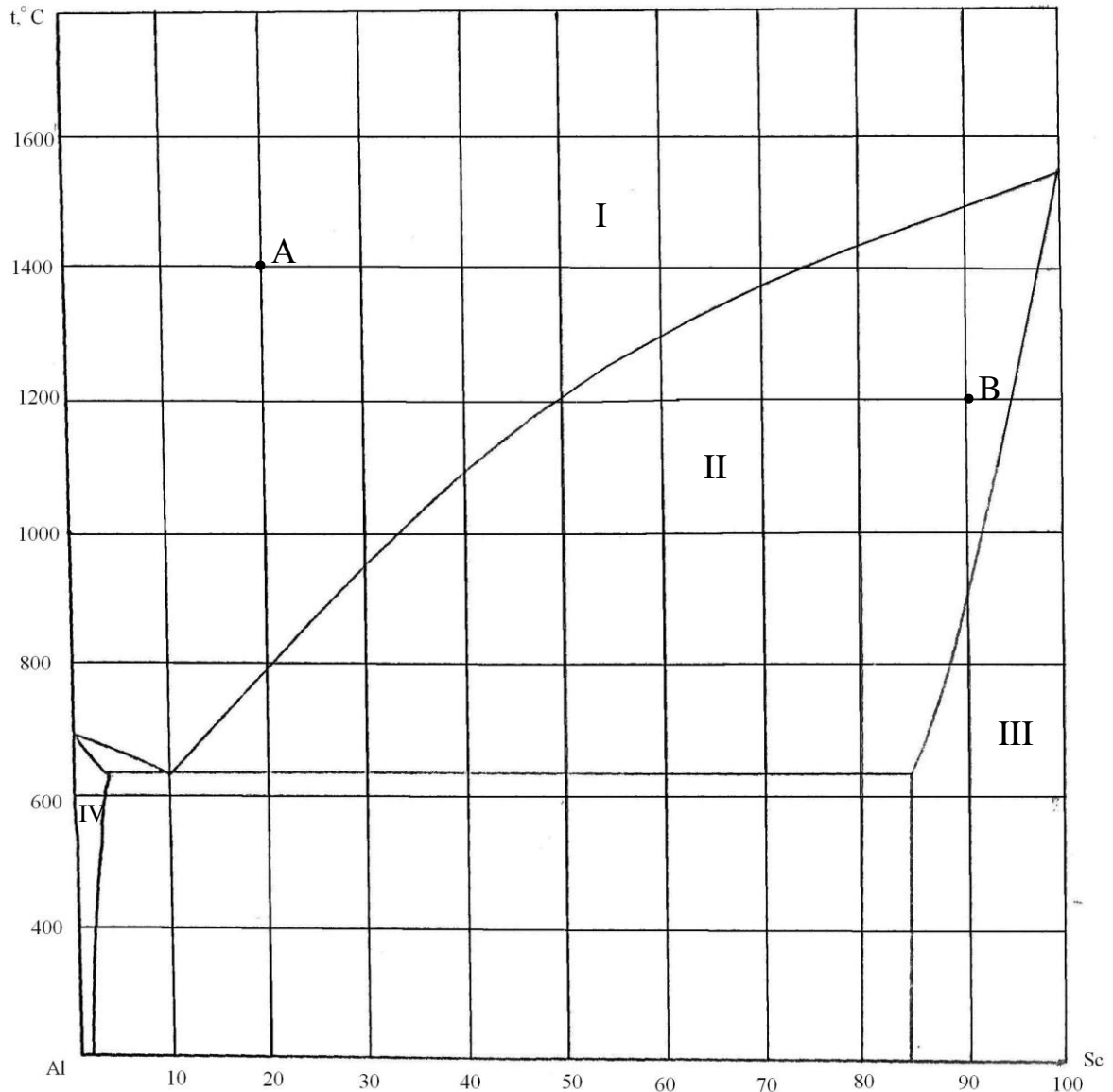


Рисунок 20 – Діаграма стану «алюміній-скандій»

170. Скориставшись діаграмою стану «мідь-берилій» (рис.21):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 3) яким станам системи відповідають області;
- 4) визначити стан систем, які позначено точками.

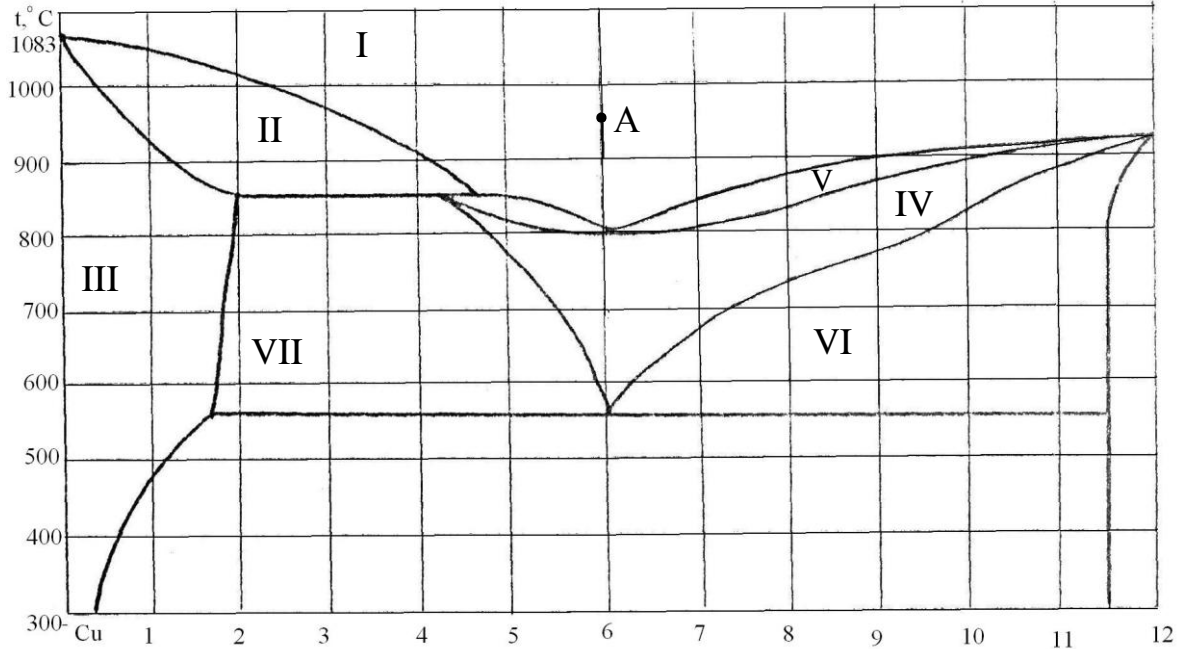


Рисунок 21 – Діаграма стану «мідь-берилій»

171. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-барій» (рис.22):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за барієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

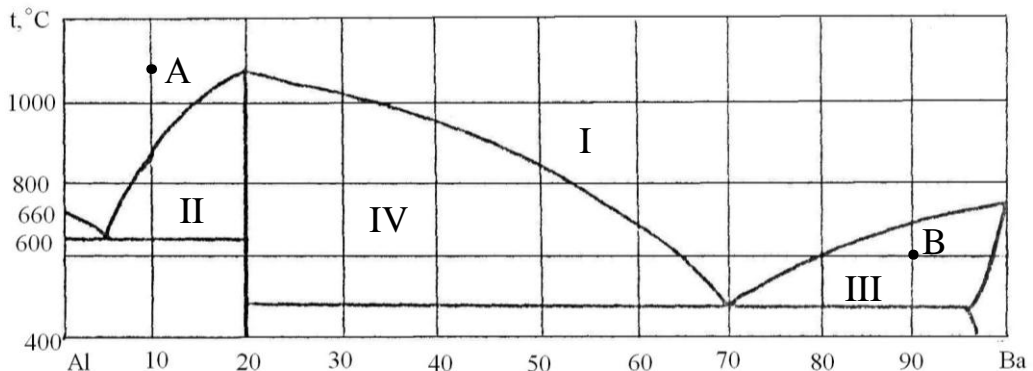


Рисунок 22 – Діаграма стану «алюміній-барій»

172. Скориставшись діаграмою стану «ніобій-кобальт» (рис.23):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кобальтом розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

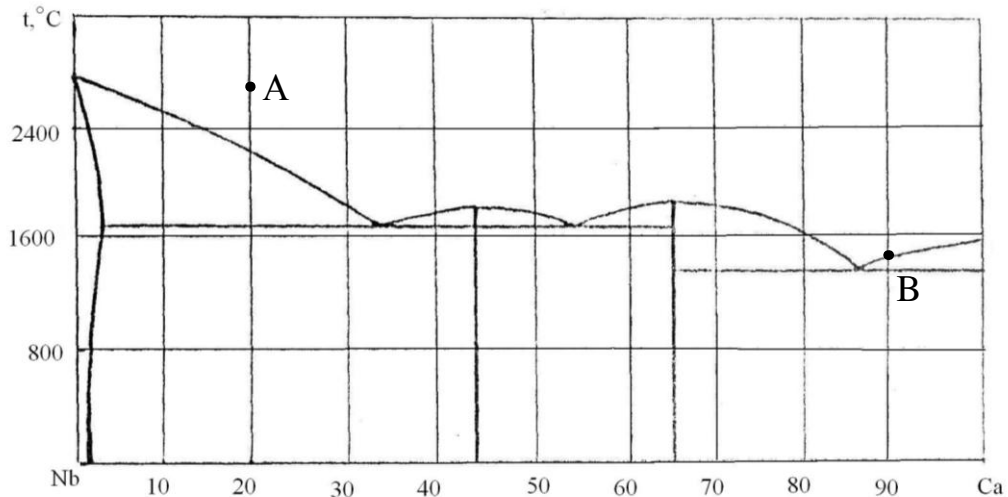


Рисунок 23 – Діаграма стану «ніобій-кобальт»

173. Скориставшись діаграмою стану «вісмут-свінець» (рис.24):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за свинцем розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

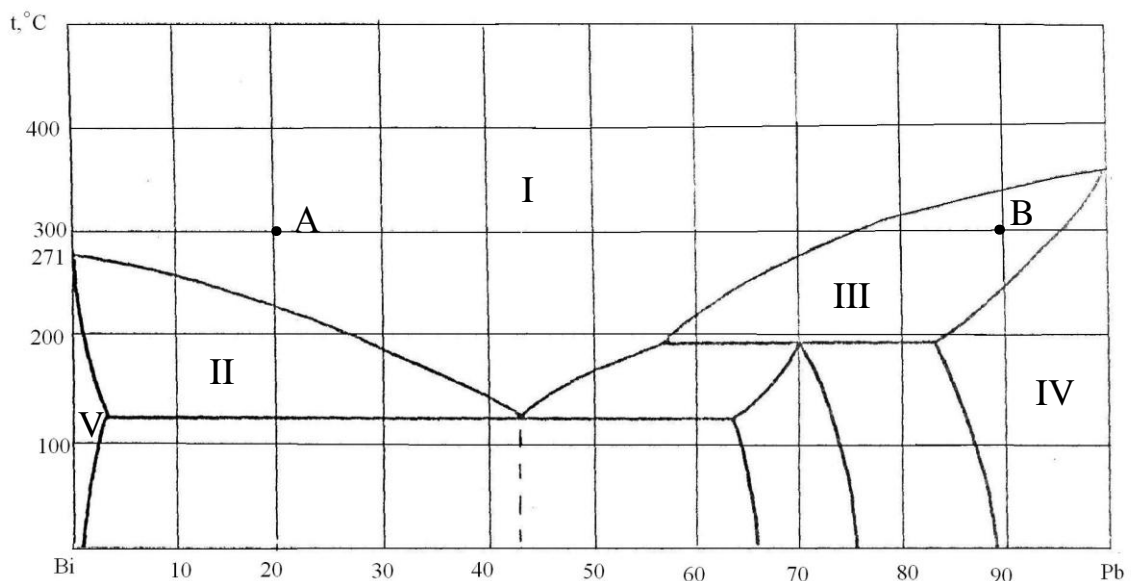


Рисунок 24 – Діаграма стану «вісмут-свінець»

174. Скориставшись діаграмою стану «золото-вісмут» (рис.25):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за вісмутом розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

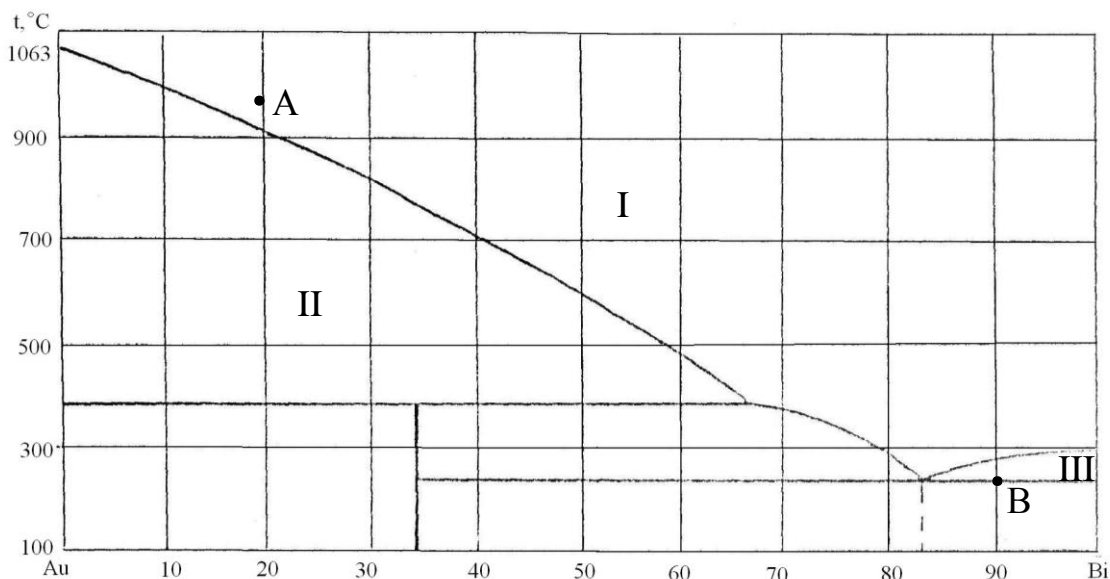


Рисунок 25 – Діаграма стану «золото-вісмут»

175. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-кремній» (рис.26):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

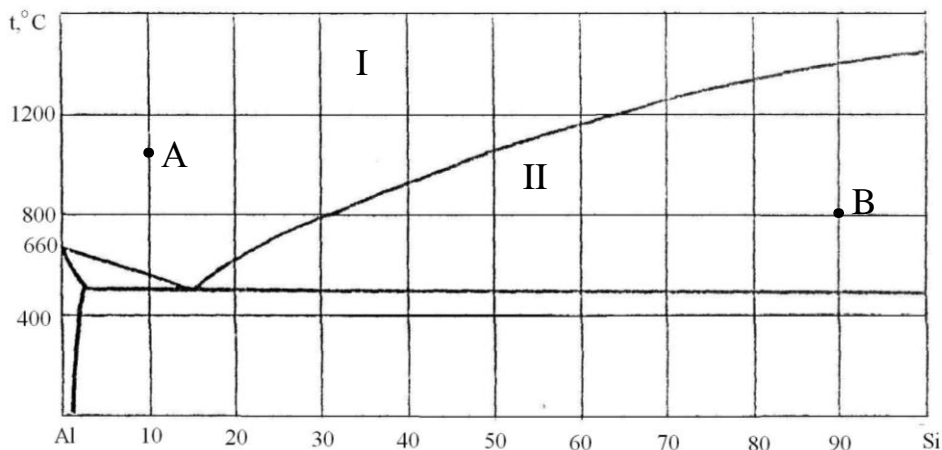


Рисунок 26 – Діаграма стану «алюміній-кремній»

176. Скориставшись діаграмою стану «нікель-вуглець» (рис.27):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 3) яким станам системи відповідають області;
- 4) визначити стан систем, які позначено точками.

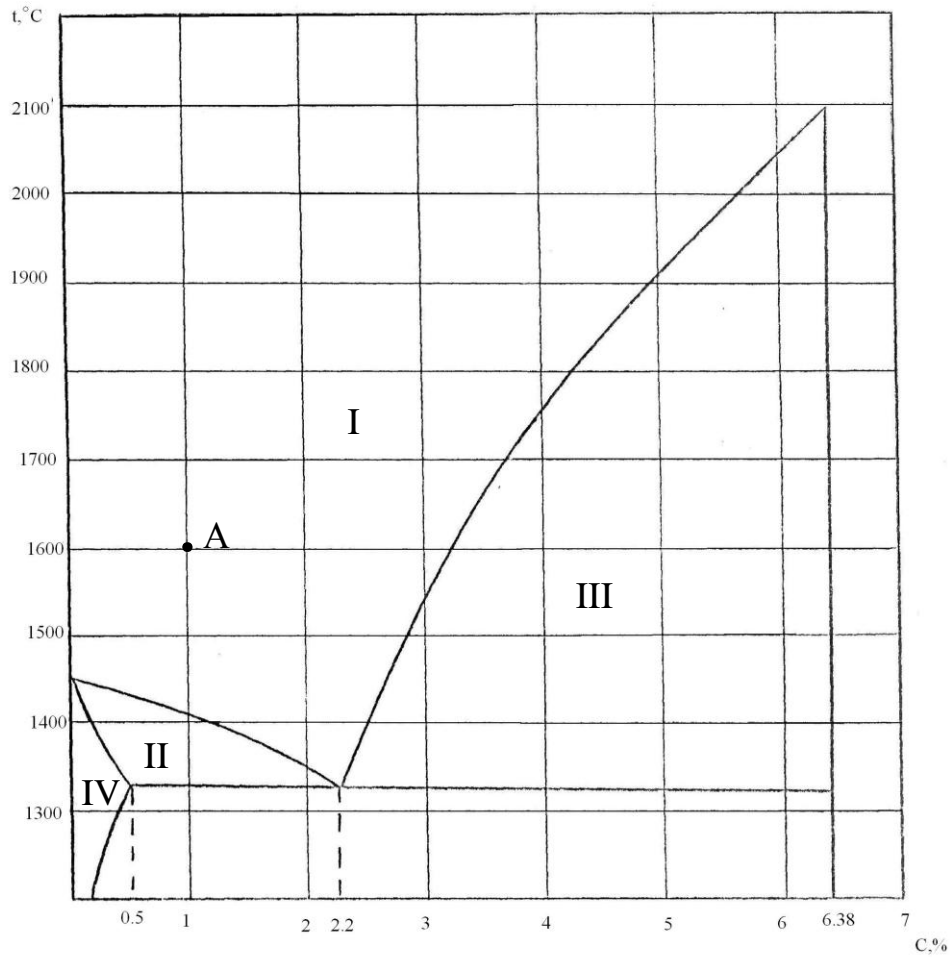


Рисунок 27 – Діаграма стану «нікель-вуглець»

177. Скориставшись діаграмою стану «вольфрам-гафній» (рис.28):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за гафнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

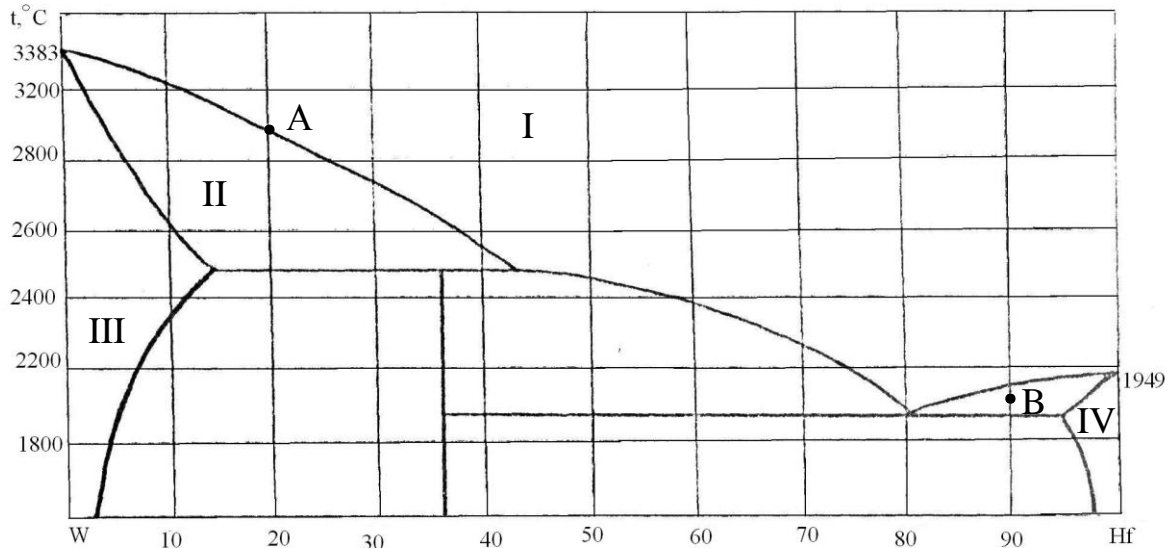


Рисунок 28 – Діаграма стану «вольфрам-гафній»

178. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-мідь» (рис.29):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 3) яким станам системи відповідають області;
- 4) визначити стан систем, які позначено точками.

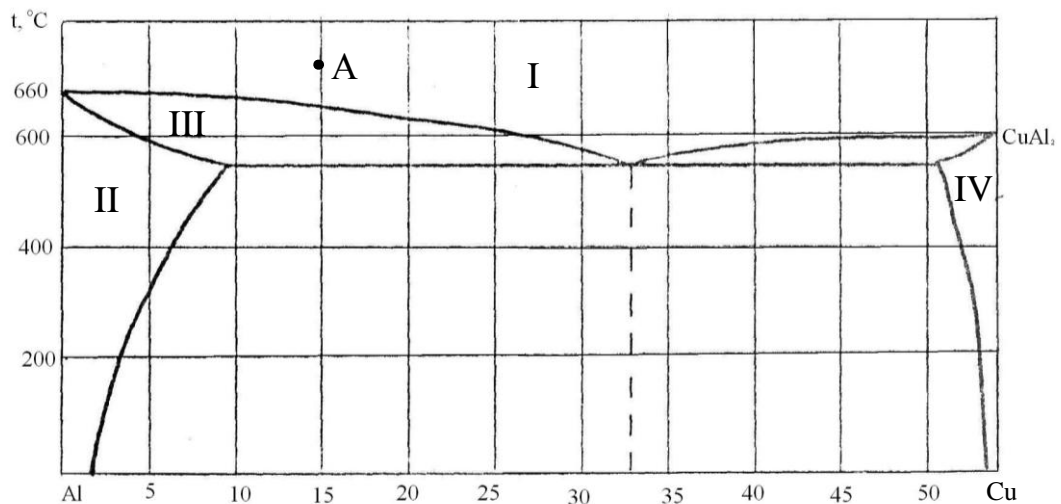


Рисунок 29 – Діаграма стану «алюміній-мідь»

179. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-германій» (рис.30):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за германієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

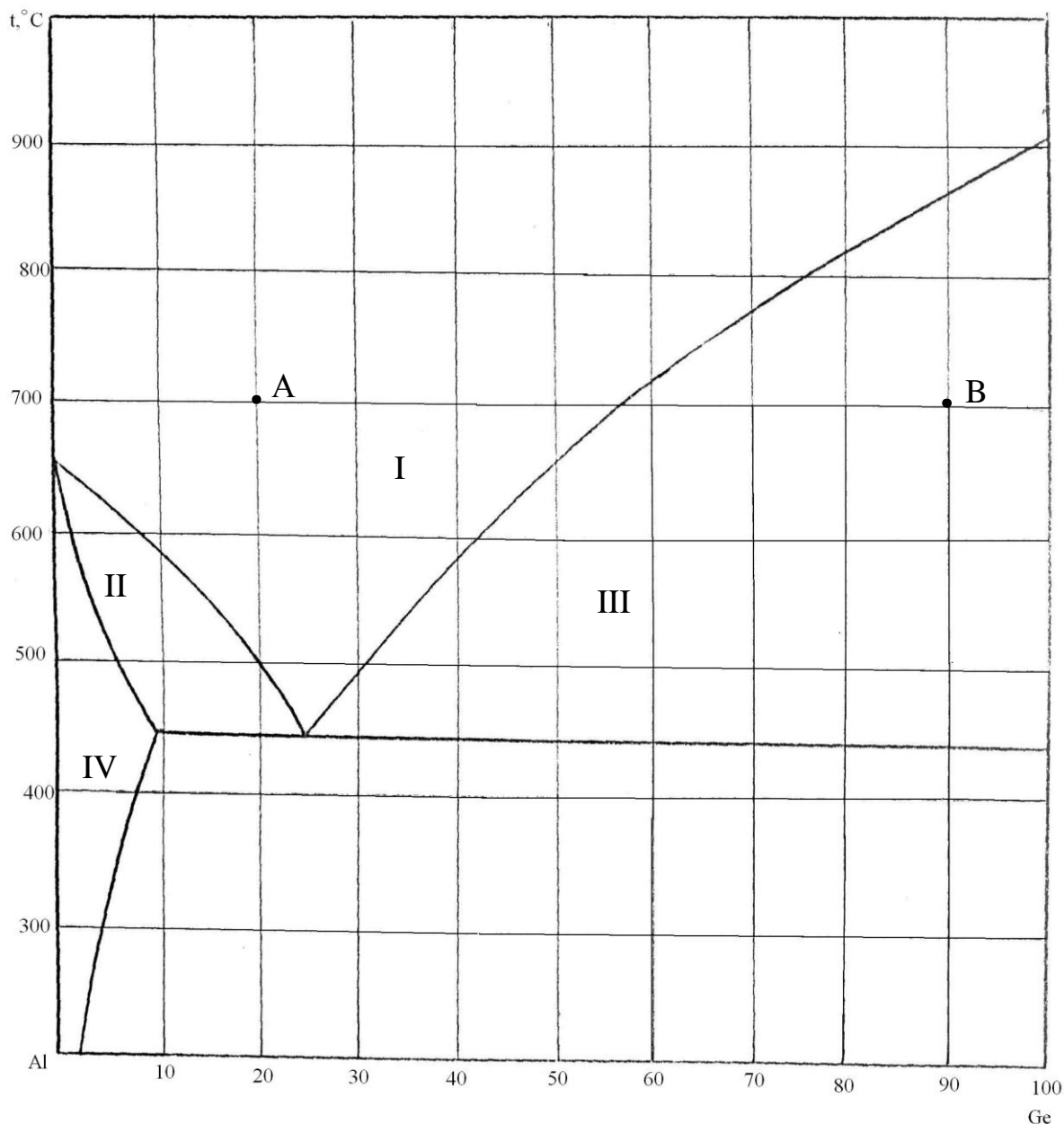


Рисунок 30 – Діаграма стану «алюміній-германій»

180. Скориставшись діаграмою стану «хром-вуглець» (рис.31):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 3) яким станам системи відповідають області;
- 4) визначити стан систем, які позначено точками.

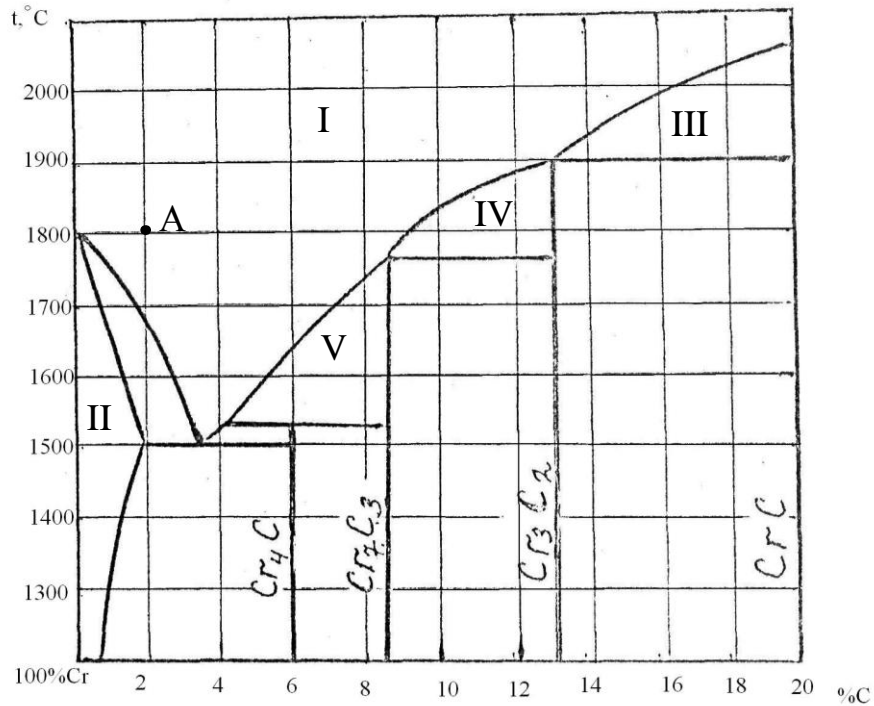


Рисунок 31 – Діаграма стану «хром-вуглець»

181. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-германій» (рис.32):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за германієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

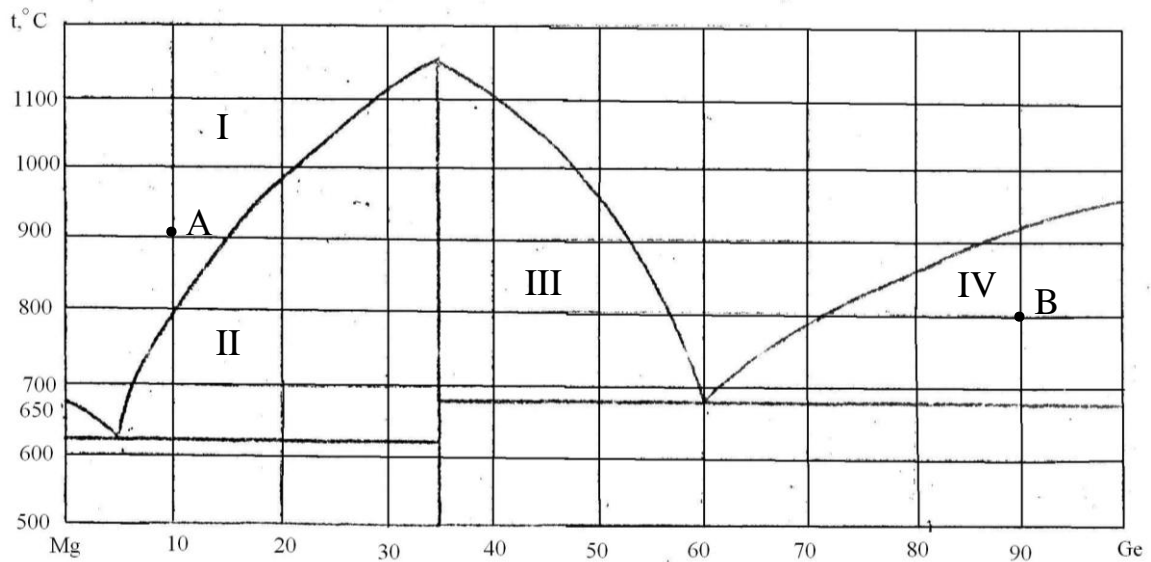


Рисунок 32 – Діаграма стану «магній-германій»

182. Скориставшись діаграмою стану «мідь-срібло» (рис.33):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

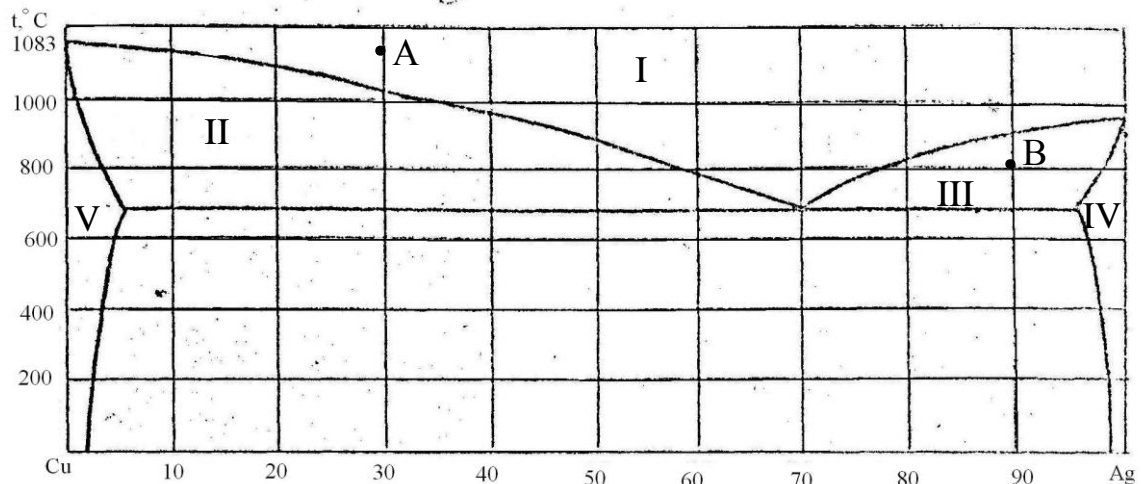


Рисунок 33 – Діаграма стану «мідь-срібло»

83. Скориставшись діаграмою стану «тітан-вольфрам» (рис.34):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

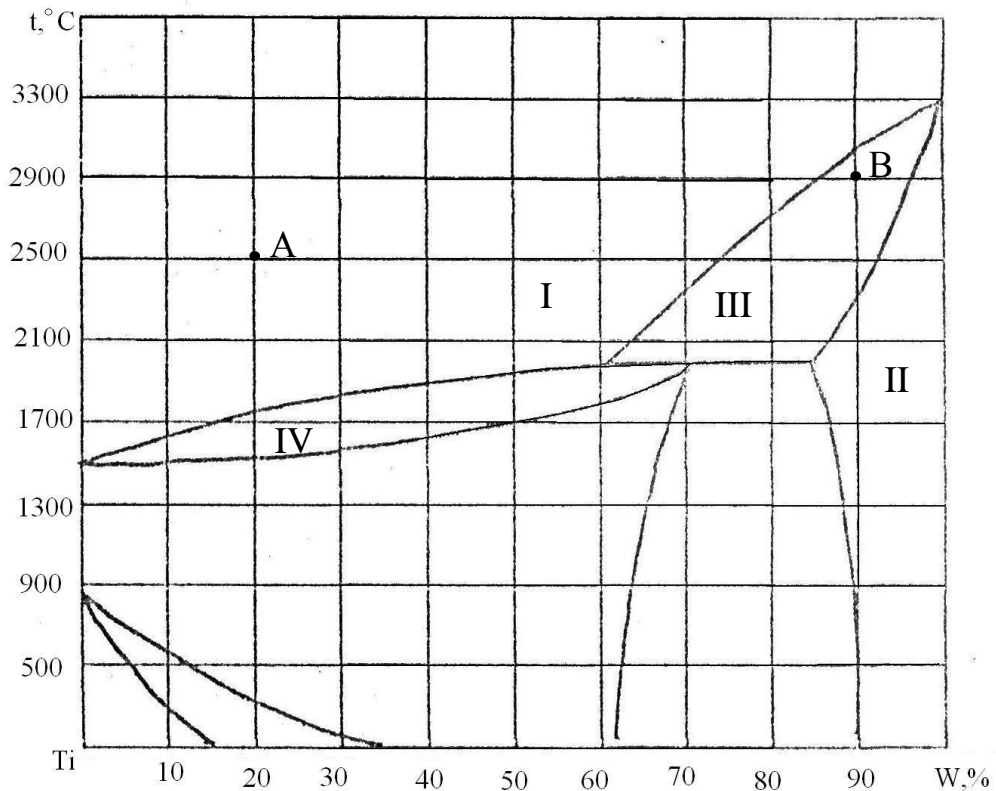


Рисунок 34 – Діаграма стану «тітан-вольфрам»

184. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-германій» (рис.35):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 3) яким станам системи відповідають області;
- 4) визначити стан систем, які позначено точками.

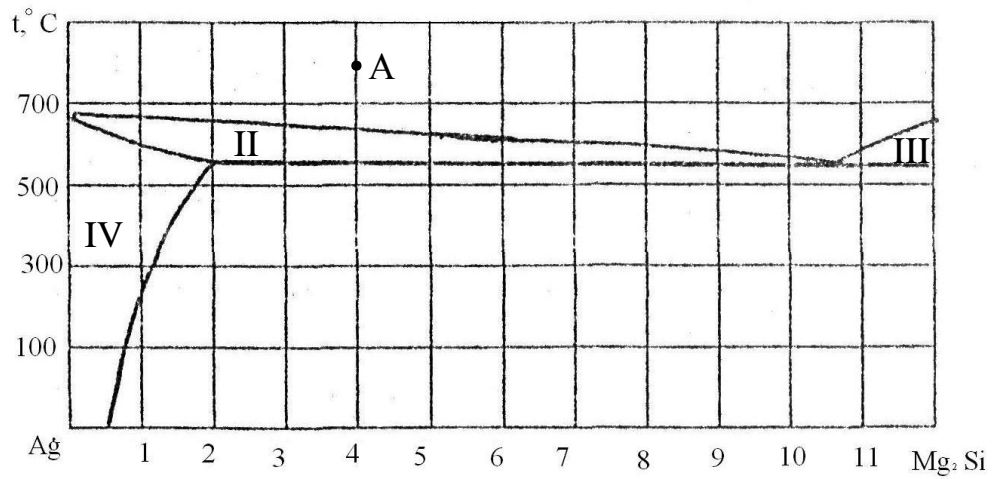


Рисунок 35 – Діаграма стану «срібло-Mg»

185. Скориставшись діаграмою стану «тітан-осмій» (рис.36):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за осмієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

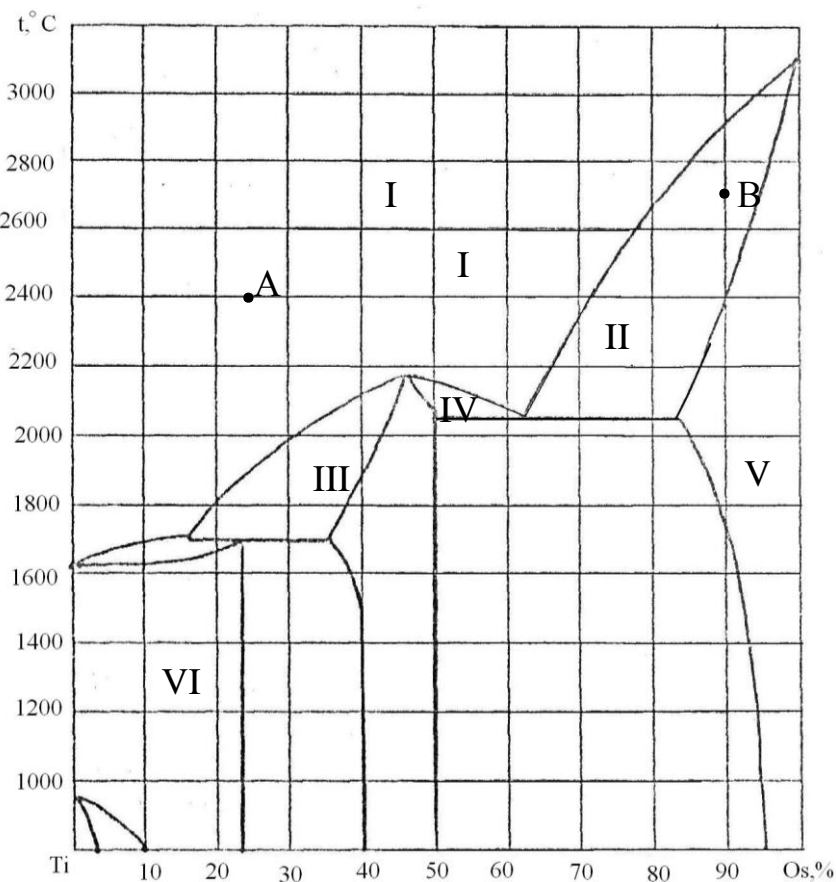


Рисунок 36 – Діаграма стану «тітан-осмій»

186. Скориставшись діаграмою стану «ртуть-кадмій» (рис.37):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кадмієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

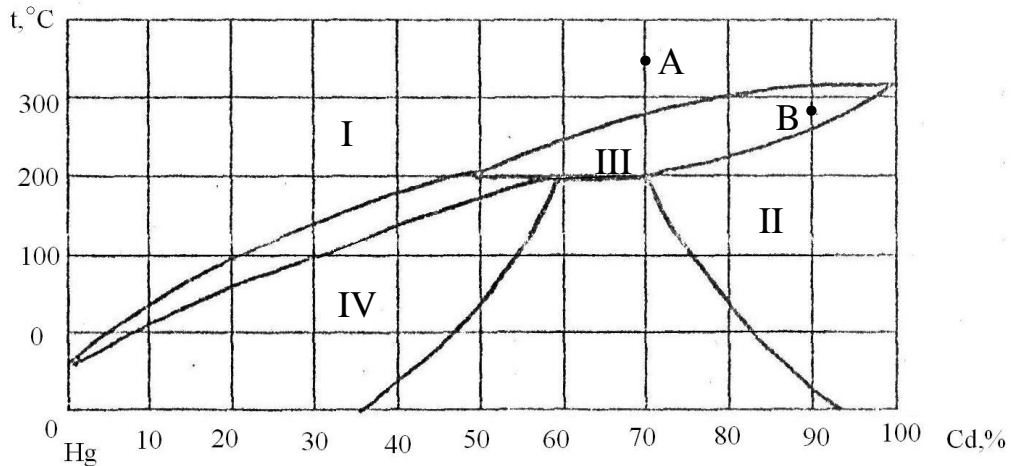


Рисунок 37 – Діаграма стану «ртуть-кадмій»

187. Скориставшись діаграмою стану «свинець-олово» (рис.38):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за оловом розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

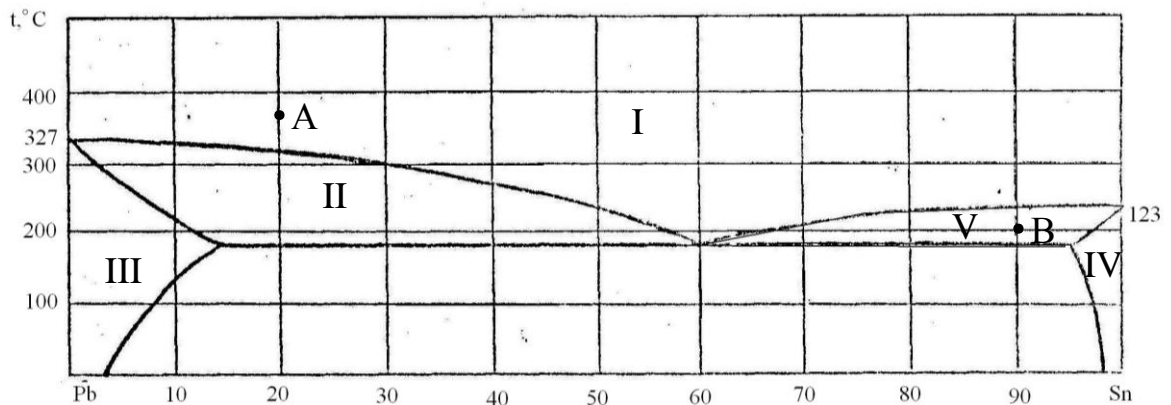


Рисунок 38 – Діаграма стану «свинець-олово»

188. Скориставшись діаграмою стану «олово-цинк» (рис.39):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

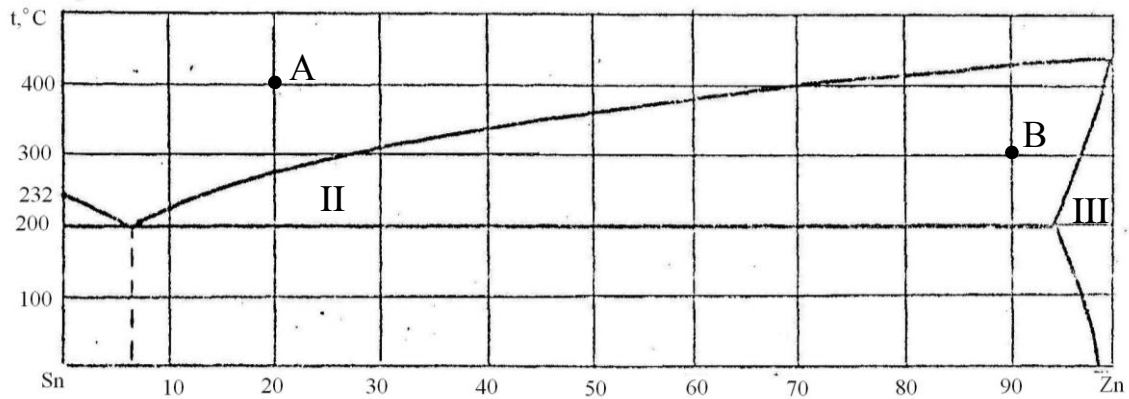


Рисунок 39 – Діаграма стану «олово-цинк»

189. Скориставшись діаграмою стану «алюміній-германій» (рис.40):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за вольфрамом розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

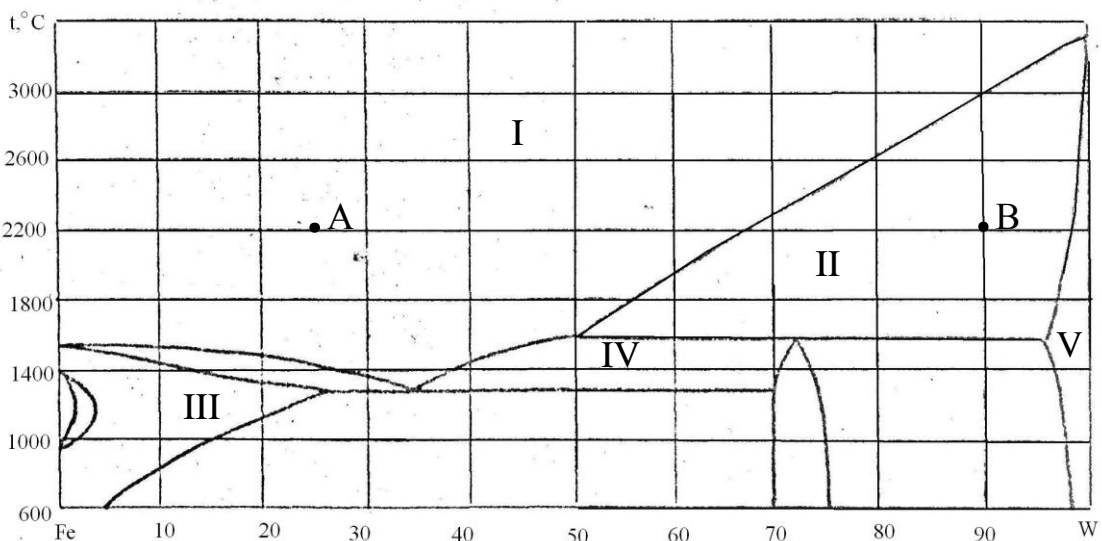


Рисунок 40 – Діаграма стану «залізо-вольфрам»

190. Скориставшись діаграмою стану «залізо-мідь» (рис.41):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

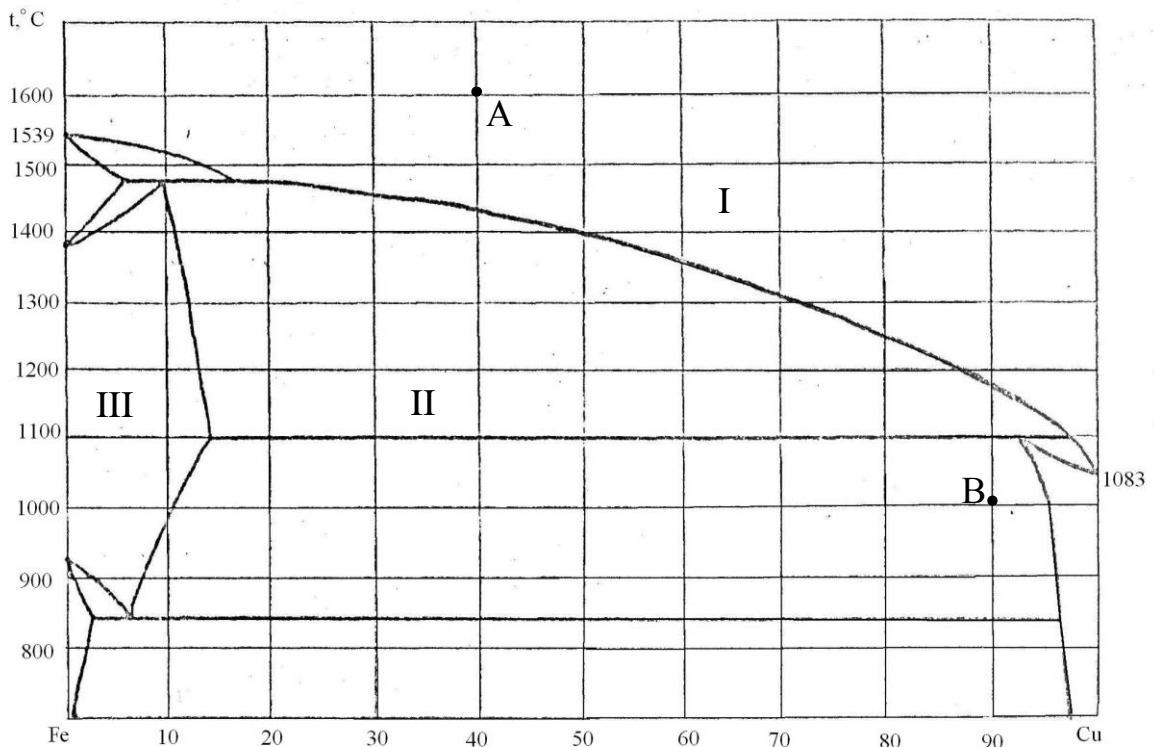


Рисунок 41 – Діаграма стану «залізо-мідь»

191. Скориставшись діаграмою стану «сульфід заліза-сульфід марганця» (рис.42):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за сульфідом марганцю розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

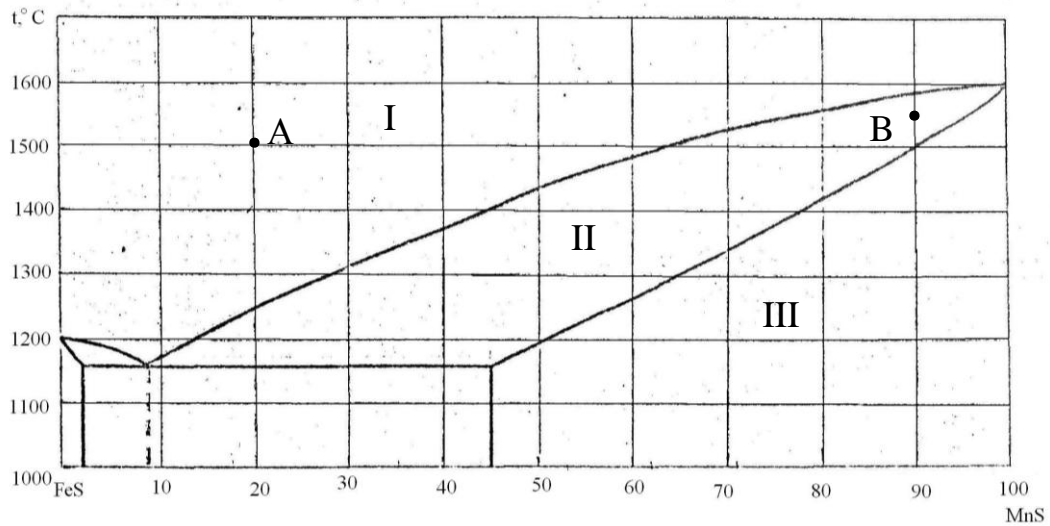


Рисунок 42 – Діаграма стану «сульфід заліза-сульфід марганця»

192. Скориставшись діаграмою стану «свинець-магній» (рис.43):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кремнієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

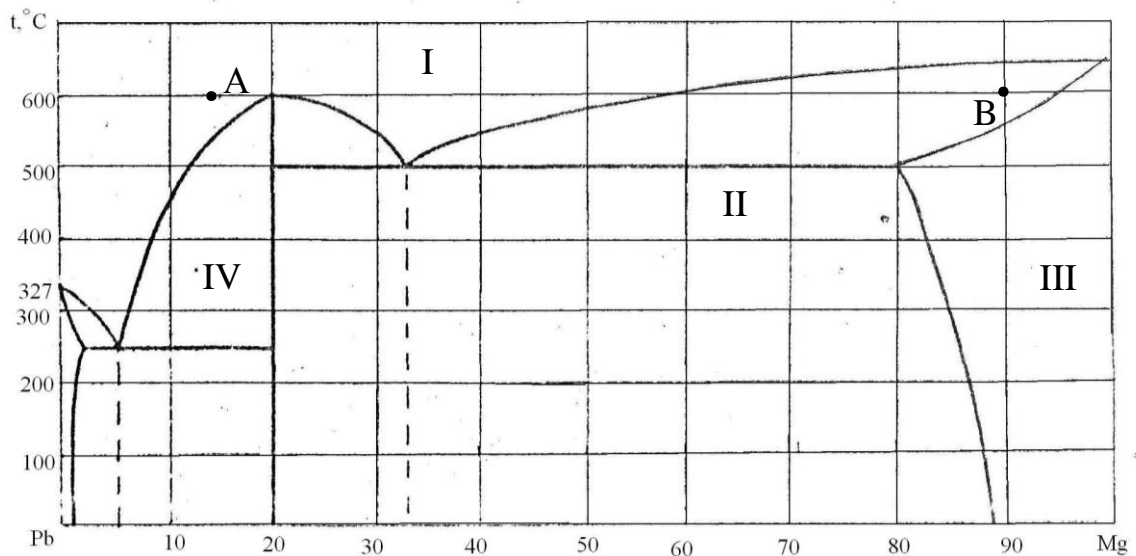


Рисунок 43 – Діаграма стану «свинець-магній»

193. Скориставшись діаграмою стану «срібло-скандій» (рис.44):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за скандієм розплаву, охолодженого до точки В;

- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

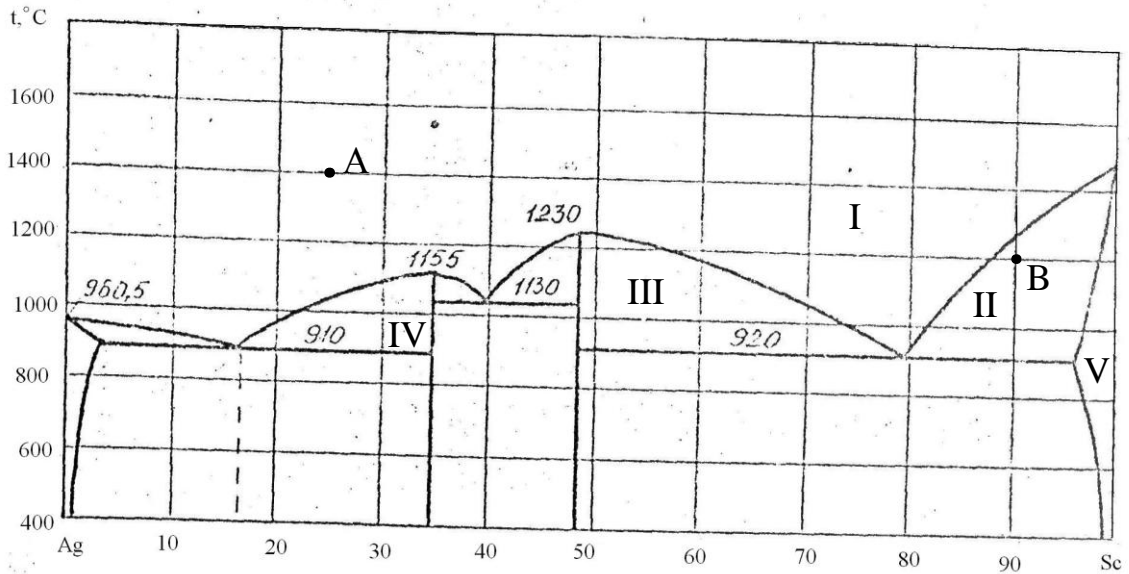


Рисунок 44 – Діаграма стану «срібло-скандій»

194. Skorиставшись діаграмою стану «срібло-германій» (рис.45):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за германієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

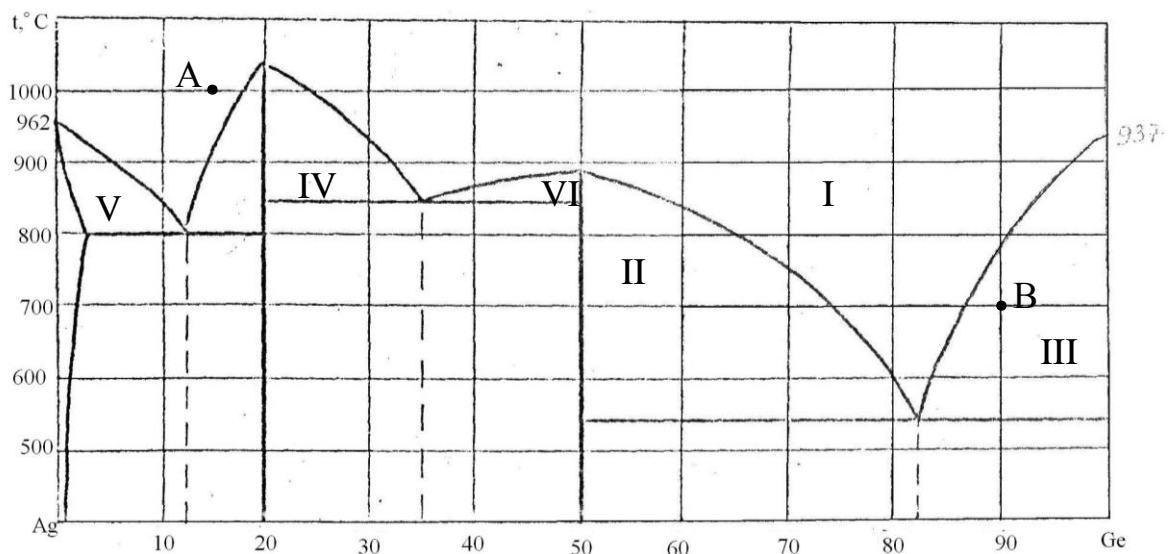


Рисунок 45 – Діаграма стану «срібло-германій»

195. Скориставшись діаграмою стану «карбід хрома-залізо» (рис.46):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кадмієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

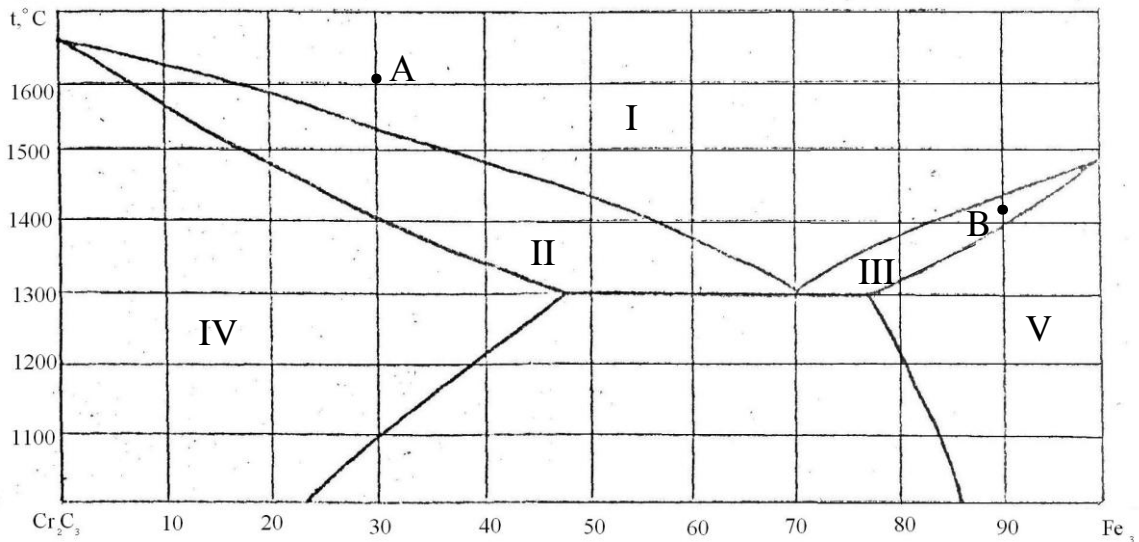


Рисунок 46 – Діаграма стану «кадмій хрома-кадмій заліза»

196. Скориставшись діаграмою стану «ртуть-кадмій» (рис.47):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за кадмієм розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

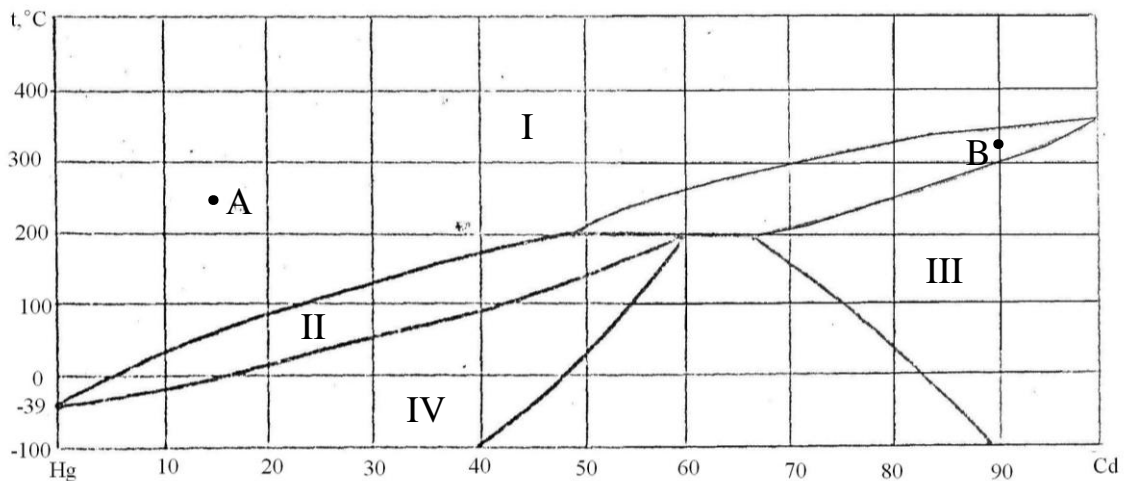


Рисунок 47 – Діаграма стану «ртуть-кадмій»

197. Скориставшись діаграмою стану «олово-цинк» (рис.48):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за цинком розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

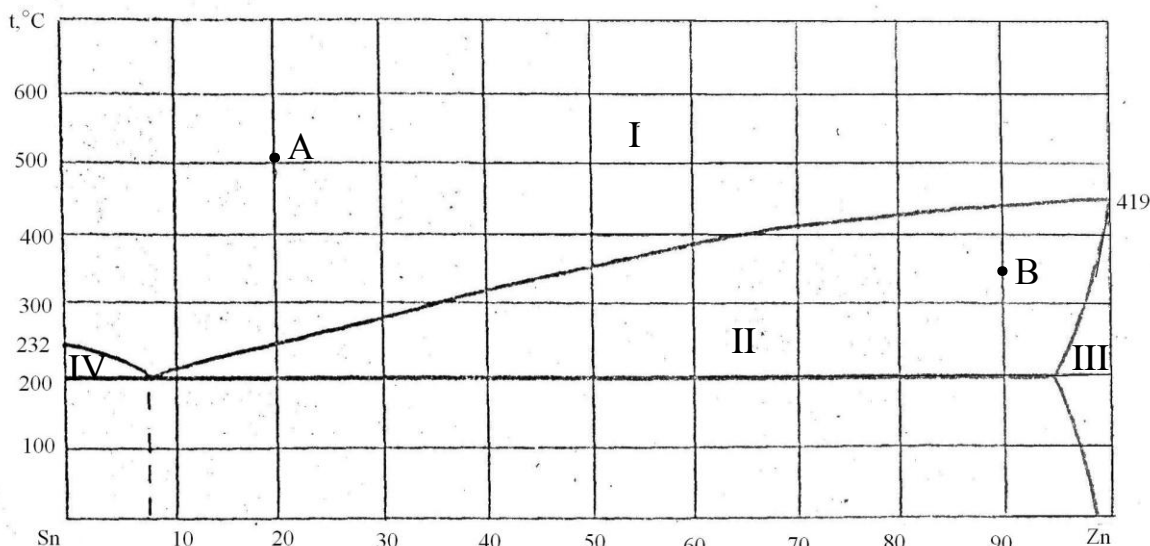


Рисунок 48 – Діаграма стану «олово-цинк»

198. Скориставшись діаграмою стану «мідь-нікель» (рис.49):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 80%-ного за нікелем розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

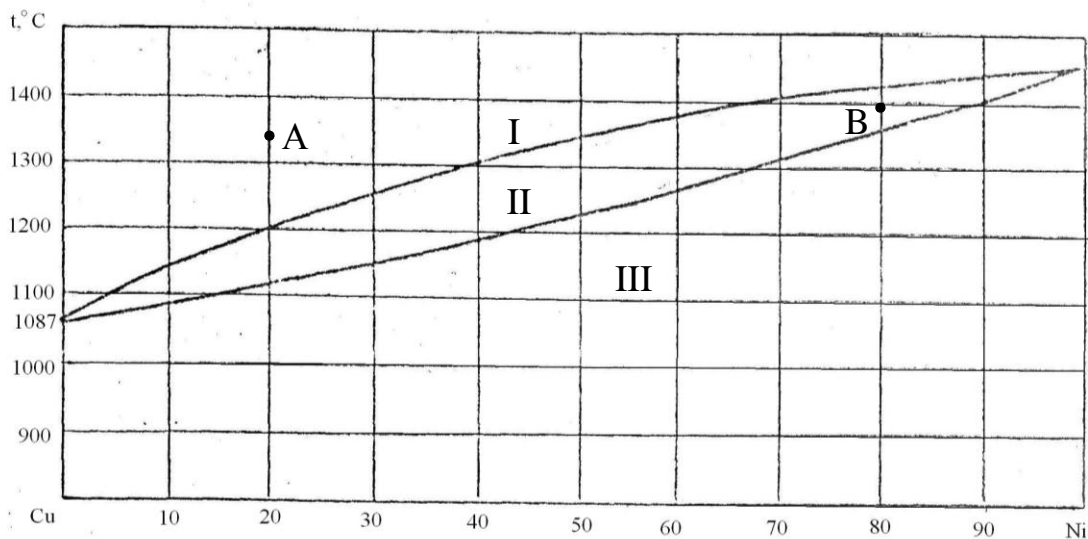


Рисунок 49 – Діаграма стану «мідь-нікель»

199. Скориставшись діаграмою стану «залізол-тантал» (рис.50):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити масу і склад фаз, на які розпадається 10 кг 90%-ного за танталом розплаву, охолодженого до точки В;
- 3) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 4) яким станам системи відповідають області;
- 5) визначити стан систем, які позначено точками.

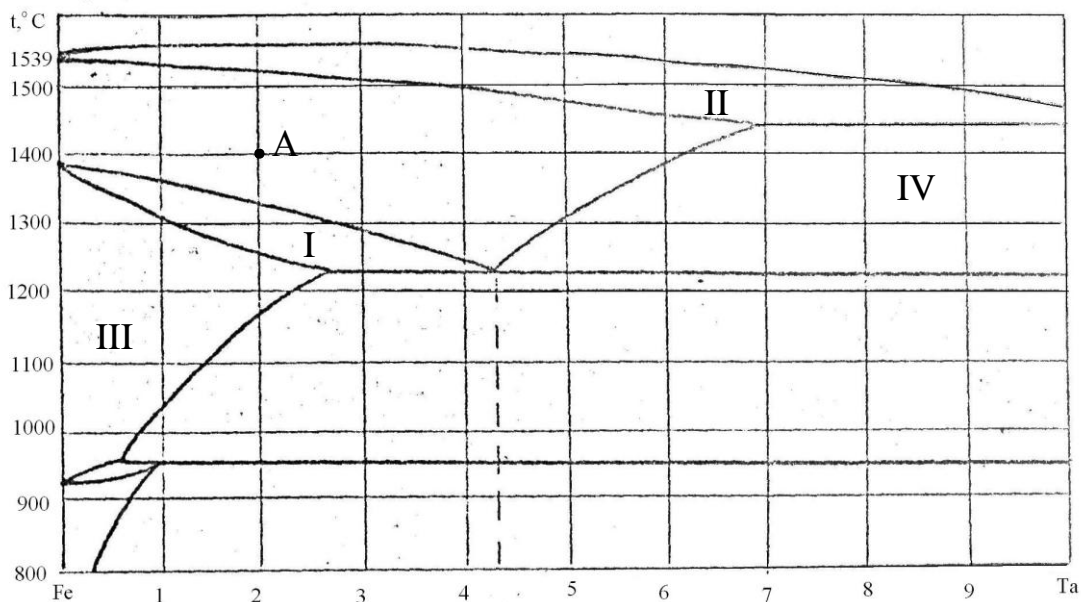


Рисунок 50 – Діаграма стану «залізо-тантал»

200. Скориставшись діаграмою стану «мідь-мишьяк» (рис.51):

- 1) описати охолодження розплаву, вихідний стан якого зображено точкою А;
- 2) визначити склад евтектики і температуру її затвердіння;
- 3) яким станам системи відповідають області;
- 4) визначити стан систем, які позначено точками.

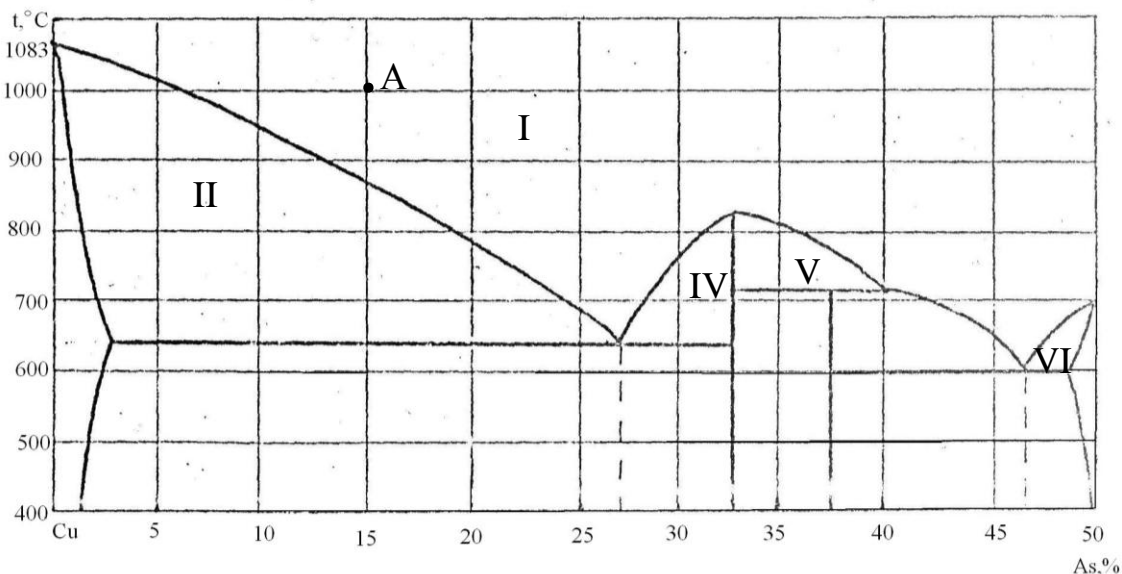


Рисунок 51 – Діаграма стану «мідь-мишьяк»

4.3 Термодинаміка фазових перетворень

Залежність тиску пари від температури при фазових перетвореннях речовини можна визначити за рівнянням Клаузіуса – Клапейрона:

$$L_{\text{пер}} = T \frac{dp}{dT} \Delta V \quad (4.5)$$

де $L_{\text{пер}}$ – мольна теплота фазового переходу речовини в умовах рівноваги фаз (теплота випаровування, теплота возгонки і т. д.);

T – температура переходу речовини з однієї фази в іншу;

$\frac{dp}{dT}$ – залежність тиску насиченої пари від температури;

ΔV – зміна мольного об'єму при переході речовини з однієї фази в іншу.

В умовах рівноваги фаз рідина – пара рівняння (4.5) набирає вигляду:

$$L_{\text{вип}} = T \frac{dp}{dT} (V_{\text{п}} - V_{\text{рід}}) \quad (4.6)$$

де $L_{\text{вип}}$ – мольна теплота випаровування рідини, Дж·кмоль⁻¹;

T – температура випаровування рідини;

$\frac{dp}{dT}$ – залежність тиску насиченої пари рідини від температури;

$V_{\text{п}}$ – мольний об'єм насиченої пари, м³·кмоль⁻¹;

$V_{\text{рід}}$ – мольний об'єм рідини, м³·кмоль⁻¹.

Якщо не враховувати об'єму рідини і залежності теплоти випаровування рідини від температури, а пару вважати ідеальним газом, то після математичного перетворення та інтегрування рівняння (4.6) дістанемо

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{L_{\text{вип}} (T_2 - T_1)}{2,303RT_1T_2}, \quad (4.7)$$

де p_1 – тиск насиченої пари рідини при T_1 ;

p_2 – тиск насиченої пари рідини при T_2 ;

$L_{\text{вип}}$ – середнє значення мольної теплоти випаровування в інтервалі температур від T_1 до T_2 ;

K – універсальна газова стала (8,314 кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹).

Рівняння (4.7) можна використати для розрахунку теплоти випаровування і теплоти возгонки в невеликому інтервалі температур, визначивши експериментальне тиск насиченої пари при двох температурах.

Залежність температури плавлення від тиску насиченої пари знаходимо за рівнянням

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{\text{рід}} - V_{\text{т}})}{L_{\text{пл}}}, \quad (4.8)$$

де $L_{\text{пл}}$ – мольна теплота плавлення;

$V_{\text{рід}}$ – мольний об'єм рідини;

$V_{\text{т}}$ – мольний об'єм твердої речовини.

Залежність теплоти фазового переходу речовини від температури визначається рівнянням Кірхгофа (1,51).

4.3.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Під яким тиском вода кипітиме при 363 К (90° С)? Середнє значення мольної теплоти випаровування води в Інтервалі температур від 363 до 373 К дорівнює 42,72 МДж·кмоль⁻¹.

Розв'язання. Залежність тиску насиченої водяної пари від температури визначаємо за рівнянням Клаузіуса – Клапейрона:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{L_{\text{вип}}(T_2 - T_1)}{2,303RT_1T_2}.$$

Розв'язавши рівняння відносно $\lg p_{T_1}$ дістанемо рівняння для визначення тиску насиченої пари при 363 К:

$$\begin{aligned} \lg p_{363} &= \lg p_{373} - \frac{L_{\text{вип}}(T_2 - T_1)}{2,303RT_1T_2} = \lg 1,01325 \cdot 10^5 - \frac{42,72 \cdot 10^6 (373 - 363)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 373 \cdot 363} = \\ &= 5,0056 - 0,1684 = 4,8408, \end{aligned}$$

звідки

$$p_{363} = 6,931 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Приклад 2. Визначити температуру плавлення кадмію при тиску $1,01325 \cdot 10^7$ Па. Атомна теплота плавлення кадмію дорівнює 6,11 МДж·катом⁻¹, температура плавлення при $1,01325 \cdot 10^5$ Па – 594,1 К, густини рідкого і твердого кадмію відповідно дорівнюють $7,989 \cdot 10^3$ і $8,366 \cdot 10^3$ кг·м⁻³.

Розв'язання. Атомні об'єми твердого і рідкого кадмію знайдемо з рівнянь:

$$V_{\text{т}} = \frac{112,4}{8,366 \cdot 10^3} = 0,0134 \text{ м}^3 \cdot \text{катом}^{-1};$$

$$V_{\text{рід}} = \frac{112,4}{7,989 \cdot 10^3} = 0,0141 \text{ м}^3 \cdot \text{катом}^{-1}.$$

Підвищення температури плавлення кадмію при збільшенні тиску від $1,01325 \cdot 10^5$ до $1,01325 \cdot 10^7$ Па обчислимо, підставивши значення величин у рівняння

$$\Delta T = \frac{\Delta p T (V_{\text{рід}} - V_{\text{Т}})}{L_{\text{пл}}} = \frac{(1,01325 \cdot 10^7 - 1,01325 \cdot 10^5)(0,0141 - 0,0134)}{6,11 \cdot 10^6} = 0,688 \text{ К.}$$

Температура плавлення кадмію при тиску $1,01325 \cdot 10^7$ Па дорівнює

$$T = T^0 + \Delta T = 594,1 + 0,69 = 594,79 \text{ К.}$$

4.3.2 Задачі для самостійного рішення

201. Тиск водяної пари при 298 К дорівнює 3167,2 Па. Визначити середнє значення теплоти випаровування води в інтервалі температур від 298 до 373 К.

Відповідь: 42,7 МДж·кмоль⁻¹.

202. Температура кипіння цинку при тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па дорівнює 1180 К. Теплота випаровування цинку 114,84 МДж·катом⁻¹. До якої температури слід охолодити рідкий цинк, щоб тиск пари цинку знизився до $0,5066 \cdot 10^5$ Па?

Відповідь: 1115 К.

203. При тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па температура кипіння етилового спирту дорівнює 351,6 К. Тиск насиченої пари спирту при 299,2 К дорівнює 7,999 кПа. Визначити теплоту випаровування етилового спирту в цьому інтервалі температур.

Відповідь: 42,39 МДж·кмоль⁻¹.

204. Визначити температуру кипіння води при тиску 1,01325 МПа, якщо середнє значення теплоти випаровування води в цьому інтервалі температур дорівнює 43 МДж·кмоль⁻¹.

Відповідь: 447,6 К.

205. Густини рідкого і твердого вісмуту при температурі плавлення 544,2 К відповідно дорівнюють $10,005 \cdot 10^3$ і $9,637 \cdot 10^3$ кг·м⁻³. Атомна теплота плавлення вісмуту дорівнює 11,01 МДж·катом⁻¹. Визначити температуру плавлення вісмуту під тиском $5,0665 \cdot 10^8$ Па.

Відповідь: 524,67 К.

206. Густини рідкого і твердого олова при температурі плавлення 505,1 К відповідно дорівнюють $6,988 \cdot 10^3$ і $7,184 \cdot 10^3$ кг·м⁻³. Теплота плавлення олова – 7,076 МДж·катом⁻¹. Визначити температуру плавлення олова під тиском $1,01325 \cdot 10^7$ Па.

Відповідь: 505,42 К.

207. Визначити теплоту випаровування льоду при 273,15 К, якщо при цій температурі тиск насиченої водяної пари дорівнює 610 Па, а при 272,15 К – 562 Па.

Відповідь: 50,66 МДж·кмоль⁻¹.

208. Обчислити температуру плавлення срібла і тиск насиченої пари його при цій температурі за такими даними:

для твердого срібла

$$\lg p = 13,892 - \frac{1,402 \cdot 10^4}{T} \text{ Па};$$

для рідкого срібла

$$\lg p = 13,347 - \frac{1,334 \cdot 10^4}{T} \text{ Па}$$

Відповідь: 1247,8 К; 454 Па.

5 РОЗЧИНИ

5.1 Способи вираження складу розчинів

Для вираження складу металевих, сольових і шлакових розчинів застосовують такі способи.

1) Масовий процент. Масовий процент визначає масовий вміст компонента в 100 кг розчину:

$$\% m_i = \frac{100m_i}{m}, \quad (5.1)$$

де $\% m_i$ – масовий процент і-того компонента, мас.%;

m_i – маса і-того компонента в розчині, кг;

m – маса розчину, кг.

2) Мольна (або атомна) частка. Мольною (або атомною) часткою називається відношення числа кіломолів (або кілоатомів) компонента до загального числа кіломолів (або кілоатомів) компонентів розчину:

$$N_i = \frac{n_i}{n}, \quad (5.2)$$

де N_i – мольна (або атомна) частка і-того компонента в розчині;

n_i – число кіломолів (або кілоатомів) і-того компонента в розчині;

n – загальне число кіломолів (або кілоатомів) компонентів розчину.

Сума мольних (або атомних) часток компонентів розчину дорівнює одиниці

$$\sum_{i=1}^k N_i = 1 \quad (5.3)$$

3) Мольний (або атомний) процент. Мольний (або атомний) процент визначає число кіломолів (або кілоатомів) компонентів 100 кмоль (або кілоатомах) розчину:

$$\%N_i = N_i \cdot 100, \quad (5.4)$$

де $\%N_i$ – мольний (або атомний) процент i -того компонента в розчині;
 N_i – мольна (або атомна) частка i -того компонента в розчині.

4) **М о л я л ь н і с т ь**. Моляльністю називається число кіло молів компонента в 1000 кг розчинника:

$$C_i = \frac{n_i \cdot 1000}{m}, \quad (5.5)$$

де C_i – моляльність розчину, кмоль·1000-1 кг⁻¹;

n_i – число кіло молів i -того компонента в m кг розчинника;

m – маса розчинника, кг.

5) **Об'ємна частка**. Об'ємною часткою компонента називається частина об'єму розчину, яка припадає на частку певного компонента:

$$\bar{V}_i = \frac{V_i}{V}, \quad (5.6)$$

де \bar{V}_i – об'ємна частка i -того компонента в розчині;

V_i – об'єм чистого i -того компонентна;

V – загальний об'єм компонентів розчину.

Загальний об'єм компонентів розчину можна записати рівнянням

$$V = \sum_{i=1}^k V_i \quad (5.7)$$

Сума об'ємних часток компонентів розчину дорівнює одиниці

$$\sum_{i=1}^k \bar{V}_i = 1 \quad (5.8)$$

6) Розчинність газу в металі можна визначити кількістю літрів розчиненого газу, приведенного до нормальних умов ($p = 1,01325 \cdot 10^5$ Па і $T = 273$ К), у 100 кг металу.

$$V_i = \frac{\bar{V}_i \cdot 100}{m}, \quad (5.9)$$

де V_i – розчинність газу у 100 кг металу, нл·100⁻¹кг⁻¹;

\bar{V}_i – розчинність газу i в m кг металу.

5.1.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Обчислити масові і мольні проценти, а також мольні частки компонентів у шлаку, виготовленому з 38 кг FeO, 27 кг Fe₂O₃, 65 кг CaO і 70 кг SiO₂.

Розв'язання. Маса шлаку:

$$m = m_{\text{FeO}} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + m_{\text{CaO}} + m_{\text{SiO}_2} = 38 + 27 + 65 + 70 = 200 \text{ кг.}$$

Масові проценти компонентів шлаку:

$$\% m_{\text{FeO}} = \frac{m_{\text{FeO}} \cdot 100}{m} = \frac{38 \cdot 100}{200} = 19,0 \text{ мас.}\%$$

$$\% m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 100}{m} = \frac{27 \cdot 100}{200} = 13,5 \text{ мас.}\%$$

$$\% m_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}} \cdot 100}{m} = \frac{65 \cdot 100}{200} = 32,5 \text{ мас.}\%$$

$$\% m_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2} \cdot 100}{m} = \frac{70 \cdot 100}{200} = 35,0 \text{ мас.}\%$$

Число кіломолей компонентів шлаку:

$$n_{\text{FeO}} = \frac{m_{\text{FeO}}}{M_{\text{FeO}}} = \frac{38}{71,85} = 0,529;$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{27}{159,69} = 0,169;$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{65}{56,08} = 1,16;$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{70}{71,85} = 1,165.$$

Загальне число кіломолей компонентів у 200 кг шлаку дорівнює

$$n = n_{\text{FeO}} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{SiO}_2} = 0,529 + 0,169 + 1,16 + 1,165 = 3,023.$$

Мольні частки компонентів шлаку:

$$N_{\text{FeO}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{n} = \frac{0,529}{3,023} = 0,175;$$

$$N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n} = \frac{0,169}{3,023} = 0,0559;$$

$$N_{\text{CaO}} = \frac{n_{\text{CaO}}}{n} = \frac{1,16}{3,023} = 0,3837;$$

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n} = \frac{38}{3,023} = 0,3854.$$

Сума мольних часток компонентів шлаку дорівнює одиниці.

$$N_{\text{FeO}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + N_{\text{CaO}} + N_{\text{SiO}_2} = 0,175 + 0,0559 + 0,03837 + 0,3854 = 1,000.$$

Мольні проценти компонентів шлаку:

$$\% N_{\text{FeO}} = N_{\text{FeO}} \cdot 100 = 0,175 \cdot 100 = 17,5 \text{ мол.\%};$$

$$\% N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 100 = 0,0559 \cdot 100 = 5,59 \text{ мол.\%};$$

$$\% N_{\text{CaO}} = N_{\text{CaO}} \cdot 100 = 0,3837 \cdot 100 = 38,37 \text{ мол.\%};$$

$$\% N_{\text{SiO}_2} = N_{\text{SiO}_2} \cdot 100 = 0,3854 \cdot 100 = 38,54 \text{ мол.\%}.$$

Приклад 2. При охолодженні 100 кг розплаву Si-Al що містить 80 мас. % Si, від 1573 до 1223 К кількість алюмінію в розплаві збільшується до 60 мас. %.

Визначити кількість закристалізованого кремнію

Розв'язання: Кількість алюмінію в розплаві знайдемо за формулою.

$$m_{\text{Al}} = \frac{\% m_{\text{Al}} m_0}{100} = \frac{20 \cdot 100}{100} = 20 \text{ кг.}$$

Кількість розплаву Si-Al після охолодження дорівнює

$$m = \frac{m_{\text{Al}} \cdot 100}{\% m_{\text{Al}}} = \frac{20 \cdot 100}{60} = 33,3 \text{ кг.}$$

Кількість закристалізованого кремнію дорівнює різниці

$$m_{\text{Si}} = m_0 - m = 100 - 33,3 = 66,7 \text{ кг.}$$

Приклад 3. У 23,8 кг заліза розчинено 0,99 нл водню. Знайти масовий процент розчиненого водню.

Розв'язання. Маса 0,99 нл водню дорівнює

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{p}} V_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{2,016 \cdot 1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,99 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273} = 0,891 \cdot 10^{-4} \text{ кг.}$$

Масовий процент водню дорівнюватиме

$$\% m_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot 100}{m} = \frac{0,891 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{23,8} = 3,742 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$$

Приклад 4. Визначити об'ємну частку срібла в 50%-ному розплаві Cu-Ag при 1000 К, якщо при цій температурі густини міді і срібла відповідно дорівнюють $8,3 \cdot 10^3$ і $9,4 \cdot 10^3$ кг·м⁻³.

Розв'язання. Питомий об'єм міді знайдемо за формулою

$$V_{\text{Cu}} = \frac{1}{d_{\text{Cu}}} = \frac{1}{8,3 \cdot 10^3} = 1,205 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1},$$

питомий об'єм срібла – за формулою

$$V_{\text{Ag}} = \frac{1}{d_{\text{Ag}}} = \frac{1}{9,4 \cdot 10^3} = 1,064 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Об'єм міді в 100 кг розплаву Cu – Ag дорівнює

$$V_{\text{Cu}} = 1,205 \cdot 10^{-4} \cdot 50 = 6,025 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

об'єм срібла в 100 кг розплаву Cu – Ag:

$$V_{\text{Ag}} = 1,064 \cdot 10^{-4} \cdot 50 = 5,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

об'єм 100 кг розплаву Cu – Ag:

$$V = V_{\text{Cu}} + V_{\text{Ag}} = 6,025 \cdot 10^{-3} + 5,32 \cdot 10^{-3} = 11,345 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

об'ємна частка срібла:

$$\overline{V}_{\text{Ag}} = \frac{V_{\text{Ag}}}{V} = \frac{5,32 \cdot 10^{-3}}{11,345 \cdot 10^{-3}} = 0,469.$$

5.1.2 Задачі для самостійного рішення

209. У 100 кг шлаку міститься (в кілограмах): CaO – 40,5, SiO₂ – 26, MnO – 6, FeO – 15, P₂O₅ – 5 і MgO – 7,5. Подати склад шлаку в мольних частках і процентах.

Відповідь: 0,4325; 0,2591; 0,0508; 0,1250; 0,0211 і 0,1115; 43,25 мол.%; 25,91 мол.%; 5,08 мол.%; 12,50 мол.%; 2,11 мол.% і 11,15 мол.%.
210. При охолодженні 10 кг розплаву Al-Mg від 880 до 760 К кількість магнію в розчині збільшується з 10 до 30 мас. %. Визначити кількість закристалізованого алюмінію.

Відповідь: 6,67 кг, 88

211. У трикомпонентному розплаві Sn-Pb-Bi міститься 23,74 мас.% Sn і 41,44 мас.% Pb. Обчислити атомні проценти компонентів.

Відповідь: 35,29 ат.%; 35,29 ат.% і 29,42 ат.%.
212. Мольні частки компонентів металургійного шлаку дорівнюють:

$N_{\text{CaO}} = 0,35$; $N_{\text{SiO}_2} = 0,27$; $N_{\text{FeO}} = 0,20$; $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,10$; $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,03$ і $N_{\text{MnO}} = 0,05$. Подати склад шлаку в масових процентах.

Відповідь: 26,96; 22,29; 21,95; 19,73; 4,21; 4,87 мас.%.
213. Подати концентрацію свинцю в 10 ат.%-ному за свинцем сплаві Sn – Pb числом кілоатомів свинцю в 1000 кг олова.

Відповідь: $0,936 \text{ катом} \cdot 1000^{-1} \text{ кг}^{-1}$.
214. Розчинність азоту в рідкому залізі при 1900 К дорівнює $4 \cdot 10^{-2}$ мас.%. Визначити розчинність азоту в нормальних літрах на 100 кг рідкого заліза.

Відповідь: $32,02 \text{ нл} \cdot 100^{-1} \text{ кг}^{-1}$.
215. Визначити питомий об'єм, вважаючи його адитивною функцією складу, для сплаву, що містить 62 мас.% Cu. Густини міді і цинку відповідно дорівнюють $8,9 \cdot 10^3$ і $7,1 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Відповідь: $1,23 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$.
216. Залежність розчинності азоту в рідкому залізі (в нормальних літрах на 100 кг) від температури при тиску $p_{\text{N}_2} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ можна визначити за рівнянням

$$\lg V_{\text{N}_2} = -\frac{634}{T} + 1,84.$$

Визначити розчинність азоту в залізі при 2000 К.

Відповідь: $33,35 \text{ нл} \cdot 100^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$.
217. Залежність розчинності вуглецю в рідкому залізі можна визначити за рівнянням

$$\lg N_c = -\frac{560}{T} - 0,375.$$

Визначити атомний і масовий процент вуглецю при 2000 К.

Відповідь: 22,13 ат.%; 5,76 мас.%.
129

5.2 Розчинність газів. Закон Генрі

При сталій температурі розчинність газів у рідині прямо пропорційна його тиску над рідиною (закон Генрі):

$$C_A = k p_A, \quad (5.10)$$

де C_A – концентрація газу A в розчині;

p_A – парціальний тиск газу A над розчином;

k – коефіцієнт розчинності (коефіцієнт Генрі), що залежить від температури, природи компонентів розчину і способу вираження складу розчину.

Залежність розчинності водню, азоту і кисню в розплавлених металах від парціального тиску газу визначається рівнянням Сівертса:

$$C = k_1 \cdot \sqrt{p}, \quad (5.11)$$

або

$$V = k_2 \cdot \sqrt{p}, \quad (5.12)$$

де C – масовий процент газу в розплавленому металі, мас. % · 100⁻¹ кг⁻¹;

V – об'єм розчиненого газу в 100 кг рідкого металу, нл · 100⁻¹ кг⁻¹;

p – рівноважний парціальний тиск газу. Па;

k_1 – масовий коефіцієнт розчинності газу (масовий процент газу в 100 кг металу при рівноважному тиску газу 1,01325 · 10⁵ Па), мас. % · Па^{0,5} · 100⁻¹ · кг⁻¹;

k_2 – об'ємний коефіцієнт розчинності газу (об'єм газу, розчиненого в 100 кг металу при рівноважному тиску газу 1,01325 · 10⁵ Па), нл · Па^{-0,5} · 100⁻¹ кг⁻¹.

Об'єм розчиненого газу V , приведений до нормальних умов ($T = 273\text{K}$, $p^0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$), можна визначити за рівнянням

$$V = \frac{p_n - p}{p^0} V_{\text{пос}}, \quad (5.13)$$

де p_n – початковий тиск газу;

p – рівноважний тиск газу;

p^0 – нормальний тиск ($p^0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$);

$V_{\text{пос}}$ – об'єм посудини.

Співвідношення між початковим тиском p_n і нормальним тиском p^0 визначають за рівнянням

$$p_n = p^0 \frac{V_n}{V_{\text{пос}}}, \quad (5.14)$$

де $V_{\text{п}}$ – об'єм газу при тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па і 273 К;
 $V_{\text{пос}}$ – об'єм посудини.

5.2.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. При 293 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па в 1 л води розчиняється 0,031 л кисню. Скільки кілограмів кисню розчиниться в 5 л води при 293 К і тиску 1,01325 МПа?

Розв'язання. У 5 л води при тиску 1,01325 МПа розчиняється кисню $V = 0,031 \cdot 5 \cdot 10 = 1,55$ л.

Маса 1,55 л кисню при 293 К і тиску 1,01325 МПа дорівнює

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{31,998 \cdot 1,01325 \cdot 10^6 \cdot 1,55 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 293} = 2,062 \cdot 10^{-2} \text{ кг.}$$

У 5 л води при 293К і тиску 1,01325 МПа розчиняється $2,062 \cdot 10^{-2}$ кг кисню.

Приклад 2. Повітря, що складається з 78 об.% азоту і 22 об.% кисню, міститься над водою. Обчислити склад (в об. %) газової суміші, розчиненої у воді при 303 К і загальному тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па. Розчинність азоту і кисню при 303 К відповідно дорівнюють 0,014 і 0,026 л/л.

Розв'язання. Парціальні тиски азоту і кисню, що входять до складу повітря, пропорційні їх об'ємним процентам. Отже, в 1 л. води міститься:

азоту

$$V_{\text{N}_2} = 0,014 \cdot 0,78 = 0,01092 \text{ л;}$$

кисню

$$V_{\text{O}_2} = 0,026 \cdot 0,22 = 0,00572 \text{ л;}$$

усього повітря

$$V_{\text{пов}} = V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} = 0,01092 + 0,00572 = 0,01664 \text{ л.}$$

Процентний склад розчиненої газової суміші такий:

Азоту

$$\% \text{N}_2 = \frac{V_{\text{N}_2} \cdot 100}{V_{\text{пов}}} = \frac{0,01092 \cdot 100}{0,01664} = 65,63 \text{ об. \%};$$

Кисню

$$\% \text{O}_2 = \frac{V_{\text{O}_2} \cdot 100}{V_{\text{пов}}} = \frac{0,00572 \cdot 100}{0,01664} = 34,37 \text{ об. \%}.$$

Приклад 3. У прилад об'ємом 0,6 нл введено 0,02634 нл азоту. Визначити атомний процент азоту, розчиненого в 0,0368 кг заліза при 2000 К, якщо рівноважний тиск азоту дорівнює 3,86 кПа.

Розв'язання. Початковий тиск азоту в приладі знайдемо за формулою

$$p_n = p^0 \frac{V_n}{V_{\text{нос}}} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,02634}{0,6} = 4,45 \cdot 10^3 \text{ Па.}$$

Об'єм розчиненого азоту дорівнює

$$V_{N_2} = \frac{p_n - p}{p^0} V_{\text{нос}} = \frac{(4,45 \cdot 10^3 - 3,86 \cdot 10^3) \cdot 0,6}{1,01325 \cdot 10^5} = 3,495 \cdot 10^{-3} \text{ нл.}$$

Число кіломолив азоту дорівнює

$$n_{N_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{(4,45 \cdot 10^3 - 3,86 \cdot 10^3) \cdot 0,6}{273 \cdot 8,314 \cdot 10^3} = 1,6 \cdot 10^{-7};$$

число кілоатомів азоту:

$$n_N = 1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2 = 3,2 \cdot 10^{-7};$$

число кілоатомів заліза:

$$n_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{A_{Fe}} = \frac{3,68 \cdot 10^{-2}}{55,85} = 6,59 \cdot 10^{-4};$$

атомна частка азоту дорівнює

$$N_N = \frac{n_N}{n_N + n_{Fe}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{3,2 \cdot 10^{-7} + 6,59 \cdot 10^{-4}} = 4,85 \cdot 10^{-4}.$$

Атомний процент азоту дорівнює

$$\%N = N_N \cdot 100 = 4,85 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 4,85 \cdot 10^{-2} \text{ атм.}$$

Приклад 4. При 273 К і рівноважному тиску водню $3,42 \cdot 10^3$ Па в 94 кг залізонікелевого сплаву розчиняється 4,56 нл водню. Визначити коефіцієнт розчинності і масовий процент водню.

Розв'язання. Об'єм розчиненого в 100 кг сплаву H_2 при тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па знайдемо з формули

$$V = \frac{4,56 \cdot 100}{94} = 4,85_{\text{нл}} \cdot 100^{-1} \text{кг}^{-1}$$

Коефіцієнт розчинності водню при тиску $3,42 \cdot 10^3$ Па дорівнює

$$K = \frac{V}{\sqrt{p}} = \frac{4,85}{\sqrt{3,42 \cdot 10^3}} = 8,29 \cdot 10^{-2} \text{нл} \cdot \text{Па}^{-0,5} \cdot 100^{-1} \text{кг}^{-1}$$

Масу 4,85 нл водню знайдемо за формулою

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 4,85 \cdot 10^{-3} \cdot 2,016}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273} = 4,363 \cdot 10^{-4} \text{кг},$$

или $4,363 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

$$\% m_{\text{H}_2} = 4,363 \cdot 10^{-4} \text{мас. \%}$$

5.2.2 Задачі для самостійного рішення

218. Розчинність кисню у воді при 303 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па дорівнює $0,026 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}$. Визначити коефіцієнт Генрі, подавши тиск у паскалях, а розчинність у кіломолях на 1 м^3 розчинника.

Відповідь: $1,03 \cdot 10^{-8} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1/2}$.

219. При 313 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па мольна частка розчиненого у воді вуглекислого газу дорівнює 0,0359. Визначити коефіцієнт розчинності вуглекислого газу.

Відповідь: $3,54 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$.

220. Об'єм приладу дорівнює 1,2 нл. Визначити об'єм азоту, розчиненого в 0,25 кг сплаву Fe-Si при 1800 К, якщо в прилад введено 0,055 нл його, а рівноважний тиск становить $3,75 \cdot 10^3$ Па.

Відповідь: $1,058 \cdot 10^{-2}$ нл.

221. У прилад об'ємом 0,8 нл введено $2,8 \cdot 10^{-2}$ нл водню. Визначити масовий процент водню, розчиненого в 0,25 кг заліза при 1700 К, якщо рівноважний тиск водню дорівнює $2,25 \cdot 10^3$ Па.

Відповідь: $3,685 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

222. При 1398 К і тиску 10^5 Па в 50 кг срібла розчиняється 92,5 нл кисню. Визначити масовий процент розчиненого кисню в сріблі, яке стикається з повітрям, що містить 22 об. % O_2 .

Відповідь: 0,123 мас. %.

223. Визначити масовий вміст азоту в 25 кг рідкого заліза при 1873 К і тиску $7,8 \cdot 10^4$ Па, якщо при цій температурі залежність розчинності азоту визначається рівнянням

$$C_{N_2} = 1,25 \cdot 10^{-4} \sqrt{p_{N_2}}.$$

Відповідь: $8,727 \cdot 10^{-3}$ кг.

224. У приладі об'ємом 1,2 л міститься 0,8 кг чистого заліза при 1850 К. При цій температурі вільний об'єм приладу заповнюється азотом так, що початковий тиск його дорівнює $1,01325 \cdot 10^5$ Па. Визначити коефіцієнт розчинності азоту в залізі при 1850 К, якщо рівноважний тиск його дорівнює $5,66 \cdot 10^4$ Па.

Відповідь: $0,142$ нл \cdot Па $^2 \cdot 100^{-1}$ кг $^{-1}$.

5.3 Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненого нелеткого компонента в розчині (закон Рауля):

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B, \quad (5.15)$$

де p_A^0 – тиск насиченої пари розчинника А;

p_A – тиск насиченої пари розчинника А над розчином;

$p_A^0 - p_A$ – зниження тиску насиченої пари розчинника А над розчином;

$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$ – відносне зниження тиску насиченої пари розчинника А над розчином;

над розчином;

N_B – мольна частка розчиненого нелеткого компонента В.

Після математичного перетворення рівняння Рауля (5.15) набирає вигляду

$$p_A = p_A^0 N_A, \quad (5.16)$$

де N_A – мольна частка розчинника А.

Якщо обидва компоненти утворюють пару над розчином, то загальний тиск пари над розчином дорівнюватиме

$$p = p_A + p_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B, \quad (5.17)$$

де p_A – парціальний тиск насиченої пари компонента А над розчином;

p_B – парціальний тиск насиченої пари компонента В над розчином;

p_A^0 – тиск насиченої пари компонента А;

p_B^0 – тиск насиченої пари компонента В;

N_A – мольна частка компонента А;

N_B – мольна частка компонента В.

Закон Рауля справджується для розбавлених розчинів неелектролітів. Для водних розчинів електролітів рівняння Рауля матиме вигляд

$$p = p^0 \frac{n}{n + i n_{\text{ел}}}, \quad (5.18)$$

де p – тиск водяної пари над розчином електроліту;

p^0 – тиск водяної пари над чистою водою;

n – число кіломолив води;

$n_{\text{ел}}$ – число кіломолив електроліту;

i – ізотонічний коефіцієнт електроліту.

Співвідношення між ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа i і ступенем дисоціації електроліту визначається рівнянням

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \quad (5.19)$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;

n – число Іонів, на яке розпадається молекула електроліту.

5.3.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Тиск пари над чистим свинцем при 1358 К дорівнює $5,58 \cdot 10^3$ Па. Визначити тиск пари свинцю над розплавом, виготовленим з 20,719 кг свинцю і 1,079 кг срібла.

Розв'язання. Число кілоатомів свинцю в розчині:

$$n_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{A_{\text{Pb}}} = \frac{20,719}{207,19} = 0,1.$$

Число кілоатомів срібла в розчині:

$$n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{A_{\text{Ag}}} = \frac{1,079}{107,87} = 0,01.$$

Атомна частка свинцю:

$$N_{\text{Pb}} = \frac{n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Pb}} + n_{\text{Ag}}} = \frac{0,1}{0,1 + 0,01} = 0,909.$$

Тиск пари свинцю над розчином:

$$p_{\text{Pb}} = p_{\text{Pb}}^0 N_{\text{Pb}} = 5,58 \cdot 10^3 \cdot 0,909 = 5,072 \cdot 10^3 \text{ Па.}$$

Приклад 2. Тиск пари розчину, що містить 0,221 кг хлориду кальцію і 10 кг води, при 293 К дорівнює 2320 Па, а тиск пари води при цій температурі – 2338 Па. Визначити ступінь дисоціації хлориду кальцію.

Розв'язання. Число кіломолярів хлориду кальцію в розчині:

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} = \frac{0,221}{110,986} = 0,00199 \approx 0,002.$$

Число кіломолярів води в розчині:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10}{18,105} = 0,555.$$

Коефіцієнт Вант-Гоффа:

$$i = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 n_{\text{CaCl}_2}} = \frac{2338 - 2320}{2320 \cdot 0,002} = 2,153.$$

Ступінь дисоціації хлориду кальцію:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,153 - 1}{3 - 1} = \frac{1,153}{2} = 0,5765,$$

або $\alpha = 57,65\%$.

5.3.2 Задачі для самостійного рішення

225. Тиск насиченої пари над чистим залізом при 1813 К дорівнює 2,4 Па. Обчислити тиск насиченої пари заліза при цій температурі над розплавом, виготовленим з 50,85 кг заліза і 27,47 кг марганцю.

Відповідь: 1,55 Па.

226. Тиск пари чистого магнію при 943 К дорівнює $5,37 \cdot 10^2$ Па. Коли до магнію добавили деяку кількість алюмінію, тиск пари магнію зменшився на $1,27 \cdot 10^2$ Па. Визначити атомний процент розчиненого алюмінію.

Відповідь: 23,65 ат. %.

227. Визначити атомну масу розчиненого срібла, якщо тиск насиченої пари над чистим свинцем при 1358 К дорівнює $5,58 \cdot 10^2$ Па, а тиск насиченої пари свинцю над розплавом, приготовленим з 41,44 кг Pb і 8,52 кг Ag, дорівнює $4 \cdot 10^2$ Па.

Відповідь: 107,9.

228. При 1700 К тиск пари над чистими залізом і нікелем дорівнює відповідно 0,501 і 0,665 Па. Визначити склад розплаву, для якого загальний тиск пари дорівнює 0,6 Па.

Відповідь: 39,63 ат.% і 60,37 ат.%.

229. Визначити при 1700 К загальний тиск пари над рідким залізним розплавом, що містить 50 ат.% нікелю, якщо тиски пари над чистими залізом і нікелем при цій температурі відповідно дорівнюють 0,501 і 0,665 Па.

Відповідь: 0,583 Па.

230. Тиск насиченої пари фосфору при 2166 К над розплавом Fe-P, що містить 2 ат.% фосфору, дорівнює $3,6 \cdot 10^{-2}$ Па. Визначити при цій температурі тиск насиченої пари над чистим фосфором.

Відповідь: 1,8 Па.

231. Залежність тиску пари над чистим залізом від температури для $T > T_{пл} = 1800$ К визначається рівнянням

$$\lg p_{Fe}^0 = -\frac{19710}{T} - 1,27 \lg T + 15,39 \text{ (Па)},$$

а над чистим марганцем для $T > T_{пл} = 1517$ К – рівнянням

$$\lg p_{Mn}^0 = -\frac{13900}{T} - 2,52 \lg T + 19,39 \text{ Па.}$$

Визначити загальний тиск пари при 2000 К над розплавом Fe-Mn, що містить 60 мас.% марганцю.

Відповідь: 1008,8 Па.

232. Визначити відносне зниження тиску водяної пари над розчином, що містить 0,2 кмоль нелеткої речовини, розчиненої в 18,015 кг води.

Відповідь: 0,167.

233. Тиск насиченої водяної пари чистої води при 298 К дорівнює 3167 Па. Визначити при цій температурі тиск водяної пари розчину, що містить 6,84 кг бурякового цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 180,15 кг води.

Відповідь: 3161 Па.

234. Обчислити тиск насиченої водяної пари при 293 К над розчином, що містить у 180,15 кг води 58,44 кг кухонної солі, вважаючи, що ізотонічний коефіцієнт NaCl дорівнює 2. Тиск насиченої водяної пари 293 К над чистою водою дорівнює 2338 Па.

Відповідь: 1949 Па.

5.4 Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів

Температура кипіння розчину, що містить нелеткий розчинений компонент, завжди вища за температуру кипіння чистого розчинника. Підвищення температури кипіння розчину прямо пропорційне молярній концен-

трації розчиненої речовини:

$$\Delta T_{\text{кун}} = T_{\text{кун}} - T_{\text{кун}}^0 = K_e C, \quad (5.20)$$

де $T_{\text{кун}}$ – температура початку кипіння розчинну;

$T_{\text{кун}}^0$ – температура кипіння чистого розчинника;

C – молярна концентрація, $\text{кмоль} \cdot 1000^{-1} \text{кг}^{-1}$;

K_e –ебуліоскопічна стала розчинника, $\text{К} \cdot \text{кмоль} \cdot 1000 \text{ кг}$.

Ебуліоскопічну сталу розчинника можна обчислити за формулою:

$$K_e = \frac{R(T_{\text{кун}}^0)^2 M}{1000 L_{\text{вип}}}, \quad (5.21)$$

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

M – молекулярна маса розчинника;

$L_{\text{вип}}$ – мольна теплота випаровування розчинника.

Визначивши температуру початку кипіння розчину експериментальне, можна обчислити молекулярну масу розчиненої речовини за формулою

$$M = \frac{1000 K_e m_2}{m_1 \Delta T_{\text{кун}}}, \quad (5.22)$$

де m_1 – маса розчинника;

m_2 – маса розчиненої речовини;

$\Delta T_{\text{кун}}$ – підвищення температури кипіння розчину.

Якщо розчинник і розчинена речовина не утворюють твердого розчину, то температура замерзання розчину нижча за температуру замерзання розчинника.

Зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 = K_{\text{кр}} C, \quad (5.23)$$

де T_3^0 – температура замерзання (кристалізації) розчинника;

T_3 – температура початку замерзання (кристалізації) розчину;

C – молярна концентрація;

$K_{\text{кр}}$ – кріоскопічна стала розчинника, $\text{К} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot 1000 \text{ кг}$.

Кріоскопічну сталу розчинника можна розрахувати за формулою

$$K_{\text{кр}} = \frac{R(T_3^0)^2 M}{1000 L_{\text{пл}}}, \quad (5.24)$$

де $L_{пл}$ – мольна теплота плавлення розчинника;

M – молекулярна маса розчинника.

Знаючи зниження температури замерзання (кристалізації) розчину, можна обчислити молекулярну масу розчиненої речовини за формулою

$$M = \frac{1000K_{кр}m_2}{m_1\Delta T_3}, \quad (5.25)$$

де $K_{кр}$ – криоскопічна стала розчинника;

m_1 – маса розчинника;

m_2 – маса розчиненої речовини;

ΔT_3 – зниження температури замерзання (кристалізації) розчину.

Зниження температури замерзання (кристалізації) розчину електроліту можна знайти за формулою

$$\Delta T_3 = iK_{кр}C, \quad (5.26)$$

де i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа;

$K_{кр}$ – криоскопічна стала розчинника;

C – молярна концентрація електроліту.

5.4.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити температуру початку кристалізації чавуну, що містить 4,3 мас.% вуглецю. Температура плавлення чистого заліза дорівнює 1808 К, а теплота плавлення – 13,02 МДж·катом⁻¹. Впливом інших домішок, які є в чавуні, на зниження температури кристалізації знехтувати.

Розв'язання. Криоскопічна стала заліза:

$$K_{кр} = \frac{R(T_{пл}^0)^2 A_{Fe}}{1000L_{пл}} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 1808^2 \cdot 55,85}{1000 \cdot 13,02 \cdot 10^6} = 116,7 \text{ К} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot 1000 \text{ кг}.$$

Молярність розплаву за вуглецем:

$$C = \frac{4,3 \cdot 1000}{95,7 \cdot 12,011} = 3,742 \text{ К} \cdot \text{катом} \cdot 1000^{-1} \text{ кг}^{-1}.$$

Зниження температури кристалізації заліза:

$$\Delta T_{кр} = K_{кр} C = 116,7 \cdot 3,742 = 436,7 \text{ К}.$$

Температура початку кристалізації чавуну, що містить 4,3 мас.% вуглецю, дорівнює

$$T_{\text{ч}} = T_{\text{Fe}}^0 - \Delta T_{\text{кр}} = 1808 - 436,7 = 1371,3 \text{ К.}$$

Приклад 2. Температура початку кристалізації вісмуту з розплаву Bi-Mg, що містить 3 мас.% магнію, дорівнює 484,7 К. Визначити атомну масу магнію в розплаві, якщо температура кристалізації чистого вісмуту становить 544,2 К, а його теплота плавлення – 11,01 МДж·катом⁻¹.

Розв'язання. Кріоскопічна стала вісмуту:

$$K_{\text{кр}} = \frac{R(T_{\text{Bi}}^0)^2 A_{\text{Bi}}}{1000Q_{\text{пл}}} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 544,2^2 \cdot 208,98}{1000 \cdot 11,01 \cdot 10^6} = 46,74 \text{ К} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot 1000 \text{ кг.}$$

Зниження температури кристалізації вісмуту дорівнюватиме:

$$\Delta T_{\text{кр}} = T_{\text{Bi}}^0 - T_{\text{сп}} = 544,2 - 484,7 = 59,5 \text{ К.}$$

Атомна маса магнію:

$$A_{\text{Mg}} = \frac{K_{\text{кр}} m_2 \cdot 1000}{\Delta N_{\text{кр}} m_1} = \frac{46,74 \cdot 3 \cdot 1000}{59,5 \cdot 97} = 24,3.$$

Приклад 3. Температура кристалізації чистого олова дорівнює 505,1 К, а температура початку кристалізації олова з розплаву Sn-Ni, що містить 5,87 мас.% Ni, дорівнює 467 К. Визначити теплоту плавлення олова.

Розв'язання. Розв'язавши рівняння (5.24) відносно атомної теплоти плавлення, дістанемо

$$L_{\text{пл}} = \frac{R(T_{\text{Sn}}^0)^2 A_{\text{Sn}}}{1000K_{\text{кр}}}.$$

Підставивши вираз кріоскопічної сталої олова з рівняння (5.25) у це рівняння, дістанемо атомну теплоту плавлення олова

$$L_{\text{пл}} = \frac{R(T_{\text{Sn}}^0)^2 A_{\text{Sn}} m_2}{A_{\text{Ni}} m_1 \Delta T_{\text{пл}}} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 505,1^2 \cdot 118,69 \cdot 5,87}{58,71 \cdot 94,13(505,1 - 467)} = 7,025 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}.$$

Приклад 4. Визначити температуру початку замерзання водного розчину, що містить у 10 кг води 2 кг кухонної солі. Кріоскопічна стала води 1,86 К·кмоль⁻¹·1000 кг, а ізотонічний коефіцієнт кухонної солі дорівнює 1,89.

Розв'язання. Зниження температури замерзання розчину кухонної солі знайдемо з формули (5.26):

$$\Delta T_3 = iK_{\text{кр}}C = \frac{iK_{\text{кр}} \cdot 1000m_2}{M_{\text{NaCl}}m_1} = \frac{1,89 \cdot 1,86 \cdot 1000 \cdot 2}{58,443 \cdot 10} = 12,03 \text{ К.}$$

Температура початку замерзання водного розчину кухонної солі:

$$T_3 = T_3^0 - \Delta T_3 = 273,15 - 12,03 = 261,12 \text{ К.}$$

5.4.2 Задачі для самостійного рішення

235. Температура плавлення алюмінію 933,1 К, атомна теплота плавлення 10,76 МДж·катом⁻¹. Обчислити кріоскопічну сталу алюмінію.

Відповідь: 18,15 К·катом⁻¹·1000 кг.

236. Температура плавлення оксиду заліза (II) 1641 К, мольна теплота плавлення 31,4 МДж·кмоль⁻¹. Обчислити кріоскопічну сталу оксиду заліза(II).

Відповідь: 51,22 К·кмоль⁻¹·1000 кг.

237. Температура кипіння ртуті 629,7 К, ебуліоскопічна стала 11,3 К·катом⁻¹·1000 кг. Визначити температуру початку кипіння рідкої амальгами, що містить 10 мас.% олова.

Відповідь: 640,28 К.

238. Визначити температуру початку кристалізації олова з розплаву Sn-Mg, що містить 48,62 кг магнію на 1000 кг олова, якщо температура плавлення олова 505,1 К і кріоскопічна стала 35,6 К·катом⁻¹·1000 кг.

Відповідь: 433,9 К.

239. Температура початку кристалізації кремнію з розчину Al-Si, що містить 20 мас.% Al, дорівнює 1550 К. Визначити питому теплоту плавлення кремнію, якщо його температура плавлення дорівнює 1683 К.

Відповідь: 1,64 МДж·кг⁻¹.

240. Обчислити температуру початку замерзання розчину, що містить у 20 кг води 0,658 кг хлориду кальцію. Ступінь дисоціації CaCl₂ дорівнює 68%, кріоскопічна стала води – 1,86К·кмоль⁻¹·1000кг.

Відповідь: 271,85 К.

241. Визначити температуру початку кристалізації KCl з розплаву KCl-AlCl, що містить 20,0 мас.% хлориду срібла. Температура кристалізації чистого хлориду калію і його кріоскопічна стала відповідно дорівнюють 1043 К і 25,12 К·кмоль⁻¹·1000 кг.

Відповідь: 999,17 К.

242. Для приготування антифризу було взято на 10 кг води 3,5 кг гліцерину C₃H₅(OH)₃. Обчислити температуру початку замерзання антифризу, якщо кріоскопічна стала води дорівнює 1,86 К·кмоль⁻¹·1000 кг.

Відповідь: 266,1 К.

243. Визначити температуру початку замерзання і початку кипіння водного розчину етилового спирту, що містить 40 мас.% C₂H₅OH. Ебуліос-

копічна стала води дорівнює $0,513 \text{ К} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot 1000 \text{ кг}$.

Відповідь: 246,24 К; 380,57 К.

244. Теплота плавлення олова дорівнює $7,076 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$, а температура плавлення $505,1 \text{ К}$. Температура початку кристалізації олова з розплаву, що містить $1,546 \text{ кг}$ міді в 220 кг олова, дорівнює $501,2 \text{ К}$. Визначити атомну масу міді.

Відповідь: 64,12.

245. Температура початку кристалізації вісмуту з розплаву Cd-Bi , що містить $20 \text{ мас.}\%$ кадмію, дорівнює 441 К . Визначити атомну теплоту плавлення вісмуту, якщо температура його плавлення дорівнює $544,2 \text{ К}$. Відповідь: $11,1 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$.

246. Температура кипіння чистого заліза дорівнює 3043 К , теплота випаровування заліза – $304,8 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$. Визначити температуру початку кипіння залізного розплаву, що містить $2 \text{ мас.}\%$ вуглецю. Впливом інших домішок на підвищення температури кипіння сплаву знехтувати.

Відповідь: 3067 К.

247. Температура кристалізації чистого золота дорівнює $1336,2 \text{ К}$, кріоскопічна стала – $226 \text{ К} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot 1000 \text{ кг}$. Температура початку кристалізації золота з розплаву Au-Sb , що містить $10,0 \text{ мас.}\%$ сурми, дорівнює 1130 К . Визначити атомну масу сурми.

Відповідь: 121,8.

248. Температура початку кристалізації свинцю з розплаву Bi-Pb , що містить $3,0 \text{ мас.}\%$ Ві, дорівнює 581 К . Визначити атомну масу вісмуту, якщо температура кристалізації чистого свинцю дорівнює $600,6 \text{ К}$, його кріоскопічна стала $131,4 \text{ К} \cdot \text{катом}^{-1} \cdot 1000 \text{ кг}$.

Відповідь: 207,3.

249. Визначити атомний процент цинку в розплаві Zn – Bi , з якого вісмут починає кристалізуватися при 500 К . Атомна теплота плавлення вісмуту $11,01 \text{ МДж} \cdot \text{катом}^{-1}$, а температура кристалізації – $544,2 \text{ К}$.

Відповідь: 16,52 ат.%.

5.5 Закон розподілу Нернста – Шилова

При певній температурі відношення концентрацій третього компонента в двох розчинниках, які не змішуються і стикаються між собою, незалежно від загальної його кількості є величиною сталою (закон розподілу):

$$K = \frac{C_A'}{C_B'} = \frac{C_A''}{C_B''} = \frac{C_A'''}{C_B'''} \quad (5.27)$$

де C_A' , C_A'' , C_A''' – послідовний ряд рівноважних концентрацій третього компонента в розчиннику А;

C'_B, C''_B, C'''_B – послідовний ряд рівноважних концентрацій третього компонента в розчиннику В;

K – коефіцієнт розподілу третього компонента між двома розчинниками. Коефіцієнт розподілу є сталою величиною для певної системи при певній температурі.

Співвідношення (5.27) виконується лише при умові, що обидва розчини є ненасиченими і що часточки третього компонента в обох розчинниках мають однаковий розмір.

У деяких системах розчинена речовина внаслідок дисоціації її молекул має в обох розчинниках часточки неоднакової середньої величини. У таких випадках закон розподілу визначаємо за рівнянням

$$K = \frac{C_A^n}{C_B}, \quad (5.28)$$

де n – відношення маси часточок третього компонента в розчиннику В до маси часточок цього компонента в розчиннику А, тобто

$$n = \frac{M_B}{M_A}, \quad (5.29)$$

де M_A – середня молекулярна маса третього компонента в розчиннику А;
 M_B – середня молекулярна маса третього компонента в розчиннику В.

Якщо ступінь дисоціації розчиненої речовини в обох розчинниках різний, то закон розподілу визначаємо за рівнянням

$$K = \frac{C_A(1 - \alpha_A)}{C_B(1 - \alpha_B)}, \quad (5.30)$$

де C_A – концентрація третього компонента в розчиннику А;
 C_B – концентрація третього компонента в розчиннику В;
 α_A – ступінь дисоціації третього компонента в розчиннику А;
 α_B – ступінь дисоціації третього компонента в розчиннику В.

Закон розподілу лежить в основі екстракції. Екстракцією називається вилучення речовини з розчину за допомогою розчинника. Екстрагування застосовують для очищення речовини від домішок і для виділення цінних продуктів з розчину.

Після першого екстрагування кількість екстрагованої речовини вихідному розчині можна обчислити за формулою

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{KV_2 + V_1}, \quad (5.31)$$

де m_0 – початкова кількість екстрагованої речовини;
 V_1 – об'єм розчину, в якому міститься екстрагована речовина;
 V_2 – об'єм розчинника, за допомогою якого провадиться екстрагування;
 K – коефіцієнт розподілу екстрагованої речовини між розчинником і розчином.

Після n повторних екстракцій однаковим об'ємом розчинника кількість екстрагованої речовини у вихідному розчині визначають за формулою

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^n. \quad (5.32)$$

Кількість екстрагованої речовини з вихідного розчину:

$$m_e = m_0 - m_n, \quad (5.33)$$

або

$$m_e = m_0 \left[1 - \left(\frac{V_1}{KV_2 + V_1} \right)^n \right]. \quad (5.34)$$

Останнє рівняння дає змогу визначити число екстракцій, потрібних для заданої повноти виділення екстрагованої речовини.

У металургії екстрагування застосовують для видалення сірки і фосфору з розплаву за допомогою шлаку.

Після n повторних екстракцій однаковою кількістю шлаку масовий процент домішок у металі можна знайти за формулою

$$\%X_n = \%X_0 \left(\frac{m_1}{m_1 + Km_2} \right)^n, \quad (5.35)$$

де $\%X_0$ – масовий процент домішок у металі до екстрагування;

m_1 – маса металу;

m_2 – маса шлаку;

K – коефіцієнт розподілу домішок між шлаком і металом.

Коефіцієнт розподілу сірки залежить від кількості вільних оксидів CaO , FeO , MnO і MgO і кількості недисоційованих сполук, наприклад $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:

$$K = \frac{\%S_{\text{шл}}}{\%S_{\text{мет}}} = 1,5 + 2,25 \left(\frac{n_{\text{FeO}} + 3n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n_{\text{FeO}} + 3n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right) \left[\frac{4n_{\text{CaO}} + 2,5n_{\text{MnO}}}{n_{\text{FeO}} + 3n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + 1 \right], \quad (5.36)$$

де $\%S_{\text{шл}}$ – масовий процент сірки в шлаку;
 $\%S_{\text{мет}}$ – масовий процент сірки в металі;
 n – число кіломолей FeO , Fe_2O_3 , MnO в 100 кг шлаку;
 n_{CaO} – число кіломолей вільного оксиду CaO в 100 кг шлаку.

Число кіломолей вільного оксиду кальцію дорівнює різниці міжзагальним числом кіломолей оксиду кальцію і сумою числа кіломолей оксиду кальцію, зв'язаного в зазначених вище сполуках:

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{CaO}} - 2n_{\text{SiO}_2} - 3n_{\text{P}_2\text{O}_5} - n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - n_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (5.37)$$

де n_{CaO} – загальне число кіломолей CaO в 100 кг шлаку;
 n_{SiO_2} – число кіломолей SiO_2 в 100 кг шлаку;
 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}$ – число кіломолей P_2O_5 в 100 кг шлаку;
 $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – число кіломолей Fe_2O_3 в 100 кг шлаку;
 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – число кіломолей Al_2O_3 в 100 кг шлаку.

5.5.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. При розподілі оцтової кислоти між чотирихлористим вуглецем А і водою В було одержано такі дані (концентрацію подано в $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$):

$C_A - 0,292;$	0,363	0,725	1,07
$C_B - 4,87;$	5,42	7,64	9,3

Оцтова кислота у водному розчині має нормальну молекулярну масу.

Визначити молекулярну масу оцтової кислоти в чотирихлористому вуглеці.

Розв'язання. Закон розподілу для оцтової кислоти між чотирихлористим вуглецем і водою визначаємо за рівнянням

$$K = \frac{C_A^n}{C_B}$$

Підставивши в це рівняння перші значення концентрації оцтової кислоти в CCl_4 і H_2O , дістанемо рівність

$$\frac{0,292^n}{4,87} = \frac{0,363^n}{5,42},$$

прологарифмувавши яку, матимемо

$$n \lg 0,292 - \lg 4,87 = n \lg 0,363 - \lg 5,42.$$

Розв'язуємо рівняння відносно n:

$$n = \frac{\lg 4,87 - \lg 5,42}{\lg 0,292 - \lg 0,363} = \frac{0,6875 - 0,7340}{1,4654 - 1,5599} = \frac{0,0465}{0,0945} = 0,492.$$

Візьмемо останні значення концентрації оцтової кислоти в CCl_4 і H_2O :

$$\frac{0,725^n}{7,64} = \frac{1,07^n}{9,3},$$

Логарифмуємо і розв'язуємо рівняння відносно n:

$$n = \frac{\lg 7,64 - \lg 9,3}{\lg 0,725 - \lg 1,07} = \frac{0,8831 - 0,9685}{1,8603 - 0,0294} = \frac{0,0854}{0,1691} = 0,505.$$

Беремо значення концентрацій оцтової кислоти в CCl_4 і H_2O з дослідів 2 і 3:

$$\frac{0,363^n}{5,42} = \frac{0,725^n}{7,64}.$$

Логарифмуємо і розв'язуємо рівняння відносно n:

$$n = \frac{\lg 5,42 - \lg 7,64}{\lg 0,363 - \lg 0,725} = \frac{0,7340 - 0,8831}{1,5599 - 1,8603} = \frac{0,1491}{0,3004} = 0,496.$$

Беремо значення концентрації оцтової кислоти в CCl_4 і H_2O першого і останнього дослідів:

$$\frac{0,292^n}{4,87} = \frac{1,07^n}{9,3}.$$

Логарифмуємо і розв'язуємо рівняння відносно n:

$$n = \frac{\lg 4,87 - \lg 9,30}{\lg 0,292 - \lg 1,07} = \frac{0,6875 - 0,9685}{1,4654 - 0,0294} = \frac{0,2810}{0,5640} = 0,498.$$

Середнє значення відношення маси часточок оцтової кислоти у воді до маси часточок оцтової кислоти в чотирьохлористому вуглеці

$$n = \frac{0,492 + 0,505 + 0,496 + 0,498}{4} = 0,498 \approx 0,5.$$

Молекулярна маса, тобто маса часточок оцтової кислоти в чотирьохлористому вуглеці, дорівнює

$$M_A = \frac{M_B}{n} = \frac{60,052}{0,5} = 120,1.$$

Отже, у чотирьохлористому вуглеці часточки оцтової кислоти складаються з двох молекул.

Приклад 2. Початкова кількість фосфору в металі електроплавки дорівнює 0,05 мас.%. Коефіцієнт розподілу фосфору між шлаком і металом становить 50. Маса металу 100 т.

Визначити вміст фосфору в металі після екстрагування: 1) порцією шлаку 20 т; 2) двома порціями по 10 т; 3) чотирма порціями по 5 т.

Розв'язання. Вміст фосфору в металі після екстрагування порцією шлаку 20 т дорівнюватиме

$$\%X_1 = \%X_0 \frac{m_1}{m_1 + Km_2} = 0,05 \frac{100}{100 + 50 \cdot 20} = 0,0045 \text{ мас.}\%$$

Вміст фосфору в металі після екстрагування двома порціями шлаку по 10 т дорівнює

$$\%X_2 = \%X_0 \frac{m_1}{m_1 + Km_2} = 0,05 \left(\frac{100}{100 + 50 \cdot 10} \right)^2 = 0,0014 \text{ мас.}\%$$

Вміст фосфору в металі після екстрагування чотирма порціями шлаку по 5 т:

$$\%X_3 = \%X_0 \frac{m_1}{m_1 + Km_2} = 0,05 \left(\frac{100}{100 + 50 \cdot 5} \right)^4 = 0,0003 \text{ мас.}\%$$

Приклад 3. Початкова кількість сірки в металі мартенівської плавки становить 0,11 мас.%.
Визначити вміст сірки в металі після одноразового і дворазового екстрагування шлаком, який складається з недисоційованих сполук $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ і вільних оксидів CaO , FeO , MnO і MgO і має такий склад (у мас.%): SiO_2 – 13,5; FeO – 10,5; Fe_2O_3 – 5,3, Al_2O_3 – 8,3; CaO – 41,5; MgO – 15,2; MnO – 4,9 і P_2O_5 – 0,8. Маса шлаку – 20 т. Маса металу – 200 т.

Розв'язання. Число кіломолей у 100 кг шлаку:

$$\text{SiO}_2 \quad n_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{13,5}{60,084} = 0,225;$$

$$\text{FeO} \quad n_{\text{FeO}} = \frac{m_{\text{FeO}}}{M_{\text{FeO}}} = \frac{10,5}{71,846} = 0,146;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{5,3}{159,691} = 0,033;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{8,3}{101,961} = 0,081;$$

$$\text{CaO} \quad n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{41,5}{56,079} = 0,74;$$

$$\text{MgO} \quad n_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{MgO}}}{M_{\text{MgO}}} = \frac{15,2}{40,311} = 0,377;$$

$$\text{MnO} \quad n_{\text{MnO}} = \frac{m_{\text{MnO}}}{M_{\text{MnO}}} = \frac{4,9}{70,937} = 0,069;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \quad n_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{m_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = \frac{0,8}{141,943} = 0,006.$$

Число кіломолів вільного оксиду кальцію дорівнює різниці між загальним числом кіломолів оксиду кальцію і числом кіломолів оксиду кальцію, зв'язаним у сполуках $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:

$$\begin{aligned} n_{\text{CaO}} &= n_{\text{CaO}} - 2n_{\text{SiO}_2} - 3n_{\text{P}_2\text{O}_5} - n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \\ &= 0,74 - 2 \cdot 0,225 - 3 \cdot 0,006 - 0,081 - 0,033 = \\ &= 0,74 - 0,582 = 0,158 \text{ кмоль} \cdot 100^{-1} \text{ кг}^{-1}. \end{aligned}$$

Коефіцієнт розподілу сірки між шлаком і металом:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\%S_{\text{шл}}}{\%S_{\text{мет}}} = \left[1,5 + 2,25 \left(n_{\text{FeO}} + 3n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \right) \cdot \left[\frac{4n_{\text{CaO}} + 2,5n_{\text{MnO}}}{n_{\text{FeO}} + 3n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + 1 \right] \right] = \\ &= \left[1,5 + 2,25 \left(0,146 + 3 \cdot 0,033 \right) \cdot \left[\frac{4 \cdot 0,158 + 2,5 \cdot 0,069}{0,146 + 3 \cdot 0,033} + 1 \right] \right] = \\ &= \left[1,5 + 0,551 \cdot \frac{1,0495}{0,245} \right] = 4,5. \end{aligned}$$

Вміст сірки в металі після одноразового екстрагування шлаком знайдемо з рівняння

$$\%X_1 = \%X_0 \frac{m_1}{m_1 + Km_2} = 0,11 \frac{200}{200 + 4,5 \cdot 20} = 0,076 \text{ мас.}\%$$

Вміст сірки в металі після дворазового екстрагування шлаком дорівнюватиме

$$\%X_2 = \%X_0 \frac{m_1}{m_1 + Km_2} = 0,11 \left(\frac{200}{200 + 4,5 \cdot 20} \right)^2 = 0,052 \text{ мас.}\%$$

5.5.2 Задачі для самостійного рішення

250. Концентрації бензойної кислоти у воді і бензолі відповідно дорівнюють 0,015 і 0,242 кмоль·м⁻³. Визначити коефіцієнт розподілу бензойної кислоти між бензолом і водою, якщо в бензолі кислота міститься у вигляді подвійних молекул.

Відповідь: 32,8.

251. Водний 0,02 н. розчин пікринової кислоти перебуває в рівновазі з 0,07 н. розчином її в бензолі. Визначити коефіцієнт розподілу пікринової кислоти між бензолом і водою, якщо в бензольному розчині кислота має нормальну молекулярну масу, а у воді ступінь дисоціації пікринової кислоти дорівнює 90%.

Відповідь: 35.

252. Коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем і водою дорівнює 86,2 при 298 К. 5 л водного розчину, що містить 1,5г йоду, збовтують із сірковуглецем. Визначити кількість йоду у водному розчині після екстрагування однією порцією сірковуглецю об'ємом 0,5 л і п'ятьма окремими порціями сірковуглецю по 0,1л кожна, а також визначити кількість йоду, екстрагованого з водного розчину першим і другим способами.

Відповідь: 0,156 г; 0,015 г; 1,344 г і 1,485 г.

253. Обчислити число кіломолив вільного оксиду кальцію в 100 кгшлаку, що містить (у кіломолях): SiO₂ – 0,191, FeO – 0,188, Fe₂O₃ – 0,042, Al₂O₃ – 0,052, CaO – 0,722. MgO – 0,409. MnO – 0,075 і P₂O₅ – 0,005.

Відповідь: 0,231 кмоль·100⁻¹ кг⁻¹.

254. Знайти число кіломолив вільного оксиду кальцію в 100кг шлаку, що містить (у мас.%) : SiO₂ – 14,3, FeO – 12,5, Fe₂O₃ – 4,5, Al₂O₃ – 9,2, CaO – 41,0, MgO – 11,5, MnO – 6,4 і P₂O₅ – 0,6.

Відповідь: 0,125 кмоль·100⁻¹ кг⁻¹.

255. Обчислити коефіцієнт розподілу сірки між шлаком і металом, якщо в 100 кг шлаку міститься (в кіломолях): SiO₂ – 0,21, FeO – 0,132, Fe₂O₃ – 0,044, Al₂O₃ – 0,077, CaO – 0,758, MgO – 0,36, MnO – 0,078 і P₂O₅ – 0,004.

Відповідь: 5,31.

256. Початкова концентрація сірки в металі мартенівської плавки становить 0,09 мас.%. Визначити концентрацію сірки в металі після дворазового екстрагування шлаком такого складу (в мас.%): SiO_2 – 14,2, FeO – 12,8, Fe_2O_3 – 7,3, Al_2O_3 – 8,7, CaO – 40,5, MgO – 11,5, MnO – 4,4 і P_2O_5 – 0,6. Маса шлаку – 15 т, маса металу – 180 т.

Відповідь: 0,0543 мас. %.

257. Початкова концентрація сірки в металі мартенівської плавки становить 0,12 мас.%. Визначити концентрацію сірки в металі після екстрагування порцією шлаку 20 т і двома порціями по 10 т кожна. Коефіцієнт розподілу сірки між шлаком і металом – 8,51. Маса металу — 220 т.

Відповідь: 0,068 мас.%; 0,0624 мас.%.

258. Початкова концентрація фосфору в металі електроплавки дорівнює 0,05 мас.%. Коефіцієнт розподілу фосфору – 50, маса металу – 20 т. Скільки потрібно шлаку для екстрагування, якщо вміст фосфору в металі знизився до 0,005 мас.%?

Відповідь: 3,6 т.

259. Початковий вміст фосфору в металі дорівнює 0,07 мас.%. Коефіцієнт розподілу фосфору між шлаком і металом – 50, маса металу 100 т. Визначити вміст фосфору в металі після триразового екстрагування шлаком масою 5т.

Відповідь: $1,63 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

260. Обчислити коефіцієнт розподілу сірки між шлаком і металом, якщо в 100 кг шлаку міститься (в кіломолях): SiO_2 – 0,236, FeO – 0,178, Fe_2O_3 – 0,046, Al_2O_3 – 0,085; CaO – 0,722, MgO – 0,285, MnO – 0,062 і P_2O_5 – 0,004.

Відповідь: 3,445.

261. Визначити вміст сірки і фосфору в металі, що перебуває в рівновазі з шлаком, який містить у 100 кг (у кіломолях): SiO_2 – 0,241, FeO – 0,164, Fe_2O_3 – 0,019, Al_2O_3 – 0,083, CaO – 0,776, MgO – 0,265, MnO – 0,099, P_2O_5 – 0,009 і сірки – 0,01. Коефіцієнт розподілу фосфору між шлаком і металом дорівнює 45.

Відповідь: 0,0124 мас.%; 0,063 мас. %.

262. Визначити вміст сірки в металі після одноразового екстрагування шлаком такого складу (в мас.%): SiO_2 – 14,5, FeO – 11,8, Fe_2O_3 – 3,0, Al_2O_3 – 8,5, CaO – 43,5, MgO – 10,5, MnO – 7,0 і P_2O_5 – 1,2. Початковий вміст сірки в металі – 0,15 мас.%, маса металу – 150 т, маса шлаку – 10 т.

Відповідь: 0,112 мас.%.

5.6 Ідеальні розчини

Ідеальним називається розчин, для якого виконуються закони Рауля і Генрі.

До ідеальних розчинів належать розбавлені розчини і ті, в яких компоненти близькі за своїми фізико-хімічними властивостями (етиловий спирт – метиловий спирт), розплави близьких за своєю природою металів (Fe-Co) і оксидів (FeO-MnO) і т.д.

Ідеальні розчини утворюються без зміни об'єму системи ($\Delta V = 0$) і теплового ефекту процесу ($\Delta H = 0$)

Об'єм бінарного розчину можна записати такою формулою:

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0, \quad (5.38)$$

де n_1 – число кіломолей першого компонента;

n_2 – число кіломолей другого компонента;

V_1^0 – мольний об'єм першого компонента;

V_2^0 – мольний об'єм другого компонента.

Ентальпія бінарного розчину визначається рівнянням

$$\Delta H = n_1 \Delta H_1^0 + n_2 \Delta H_2^0, \quad (5.39)$$

де ΔH_1^0 – мольна теплота утворення першого компонента;

ΔH_2^0 – мольна теплота утворення другого компонента.

Ентропія бінарного розчину

$$S^0 = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \Delta S^0, \quad (5.40)$$

де S_1^0 – мольна ентропія першого компонента;

S_2^0 – мольна ентропія другого компонента;

ΔS^0 – ентропія утворення бінарного розчину.

Ентропію утворення бінарного розчину можна записати рівнянням:

$$\Delta S^0 = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \quad (5.41)$$

де R – універсальна газова стала;

N_1 – мольна частка першого компонента;

N_2 – мольна частка другого компонента.

Ізобарний потенціал утворення бінарного розчину можна визначити за рівнянням

$$\Delta G^0 = RT(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \quad (5.42)$$

Ентропію та ізобарний потенціал утворення 1 кмоль бінарного роз-

чину записують рівняннями

$$\Delta S_m^0 = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (5.43)$$

$$\Delta G_m^0 = RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (5.44)$$

Ентальпія 1 кмоля бінарного розчину дорівнює

$$\Delta H = N_1 \Delta H_1^0 + N_2 \Delta H_2^0, \quad (5.45)$$

Регулярним називається розчин, утворення якого супроводиться тепловим ефектом ($\Delta H \neq 0$) і зміною об'єму системи ($\Delta V \neq 0$).

Ентропія регулярного розчину така сама, як і для ідеального розчину.

Зміна хімічного потенціалу при переході компонента з газової фази в рідкий метал:

$$\Delta \mu = -2RT \ln K, \quad (5.46)$$

де K – коефіцієнт розчинності, $\text{нл} \cdot 100^{-1} \text{ кг}^{-1}$.

Зміна хімічного потенціалу при переході компонента в розчин:

$$\Delta \mu = RT \ln \frac{p}{p^0}, \quad (5.47)$$

де p – тиск насиченої пари компонента над розчином;

p^0 – тиск насиченої пари чистого компонента.

Парціальна мольна теплота розчинення:

$$\Delta \bar{H} = RT \ln \frac{p}{p^0} + RT \ln N, \quad (5.48)$$

де N – мольна частка компонента.

Теплота розчинення газу в металі:

$$\Delta H = 2RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (5.49)$$

де K – коефіцієнт розчинності.

5.6.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Змішано 11,17 кг заліза з 11,786 кг кобальту при 2000 К. Визначити ентропію та ізобарний потенціал утворення розплаву Fe-Co, якщо відомо, що залізо і кобальт утворюють ідеальний розчин.

Розв'язання. Число кілоатомів заліза:

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} = \frac{11,17}{55,85} = 0,2.$$

Число кілоатомів кобальту:

$$n_{\text{Co}} = \frac{m_{\text{Co}}}{A_{\text{Co}}} = \frac{11,786}{55,93} = 0,2.$$

Атомна частка заліза:

$$N_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Fe}} + n_{\text{Co}}} = \frac{0,2}{0,2 + 0,2} = 0,5.$$

Атомна частка кобальту:

$$N_{\text{Co}} = 1 - N_{\text{Fe}} = 1 - 0,5 = 0,5.$$

Ентропія утворення розплаву Fe-Co:

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) = -8,314 \cdot 10^3 \cdot 2,303(0,2 \lg 0,5 + 0,2 \lg 0,5) = \\ &= 2,305 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Ізобарний потенціал утворення розчину при 2000 К:

$$\Delta G^0 = -T\Delta S^0 = -2000 \cdot 2,305 \cdot 10^3 = -4,61 \text{ МДж}.$$

Приклад 2. Обчислити ентальпію розчину, утвореного від змішування 3,204 кг метилового спирту CH_3OH з 9,214 кг етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 298 К, вважаючи, що ці рідини утворюють ідеальний розчин.

Стандартні теплоти утворення метилового і етилового спиртів відповідно дорівнюють 201,2 і 277,6 МДж·кмоль⁻¹.

Розв'язання. Число кілоатомів метилового спирту:

$$n_{\text{M}} = \frac{m_{\text{M}}}{M_{\text{M}}} = \frac{3,204}{32,04} = 0,1.$$

Число кіломолів етилового спирту:

$$n_e = \frac{m_e}{M_e} = \frac{9,214}{46,07} = 0,2.$$

Ентальпія розчину, утвореного при змішуванні 3,204 кг метилового спирту з 9,214 кг етилового спирту, дорівнює

$$\Delta H = n_M \Delta H_M + n_e \Delta H_e = 0,1 \left(201,2 \cdot 10^6 \right) + 0,2 (-277,6 \cdot 10^6) = -75,64 \text{ МДж}.$$

Приклад 3. Обчислити ентропію утворення 1 кг регулярного розчину Hg-Sn, що містить 70 мас.% Sn, при 598 К.

Розв'язання. Число кілоатомів олова:

$$n_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} = \frac{0,7}{118,69} = 5,897 \cdot 10^{-3}.$$

Число кілоатомів ртуті:

$$n_{\text{Hg}} = \frac{m_{\text{Hg}}}{M_{\text{Hg}}} = \frac{0,3}{200,59} = 1,495 \cdot 10^{-3}.$$

Атомна частка олова:

$$N_{\text{Sn}} = \frac{n_{\text{Sn}}}{n_{\text{Sn}} + n_{\text{Hg}}} = \frac{5,897 \cdot 10^{-3}}{5,897 \cdot 10^{-3} + 1,495 \cdot 10^{-3}} = 0,798.$$

Атомна частка ртуті:

$$N_{\text{Hg}} = 1 - N_{\text{Sn}} = 1 - 0,798 = 0,202.$$

Ентропію утворення 1 кг регулярного розчину Hg-Sn записуємо рівнянням

$$\Delta S^0 = -R(n_{\text{Sn}} \ln N_{\text{Sn}} + n_{\text{Hg}} \ln N_{\text{Hg}});$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= -8,314 \cdot 10^3 \cdot 2,303 (5,897 \cdot 10^{-3} \cdot \lg 0,798 + 1,495 \cdot 10^{-3} \cdot \lg 0,202) = \\ &= -19,15 \cdot 10^3 \left[5,897 \cdot 10^{-3} \left(-0,0980 \right) + 1,495 \cdot 10^{-3} (-0,6946) \right] = 30,96 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

5.6.2 Задачі для самостійного рішення

263. Визначити зміну ентропії при змішуванні 32 кг метилового спирту з 46 кг етилового, вважаючи, що ці рідини утворюють ідеальний розчин.

Відповідь: 11,53 кДж К⁻¹.

264. Обчислити ентропію утворення 1 кмоля регулярного розчину Hg-Sn, що містить 30 ат.% ртуті, при 598 К.

Відповідь: 5,08 кДж·К⁻¹.

265. Обчислити парціальну ентропію розчинення срібла в рідкій міді при 1423 К, якщо при цій температурі утворюється регулярний розчин Ag-Cu, який містить 10 ат.% срібла.

Відповідь: 19,15 кДж·К⁻¹.

266. При змішуванні 10 кг рідкого цинку з 15 кг рідкого алюмінію утворюється регулярний розчин Zn-Al. Визначити ентропію утворення розчину і парціальну ентропію розчинення цинку.

Відповідь: 3,08 кДж·К⁻¹; 12,75 кДж·К⁻¹.

267. Цинк і кадмій утворюють регулярний розчин. Визначити ентропію утворення 10 кмоль розчину Zn-Cd, що містить 40 ат.% Zn.

Відповідь: 55,96 кДж·К⁻¹.

268. Обчислити ентропію утворення 1 кмоля і 1 кг ідеального розчину Co-Fe, що містить 10 мас.% Co.

Відповідь: 2,613 кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹; 46,49 Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

269. При 1823 К тиск пари міді над регулярним розплавом Fe-Cu, що містить 21,7 ат.% міді, і над чистою міддю дорівнює відповідно 53,2 і 72,9 Па. Визначити парціальну атомну ентропію розчинення міді, зміну хімічного потенціалу при переході міді в розчин і парціальну атомну теплоту розчинення міді.

Відповідь: 12,7 кДж·катом⁻¹·К⁻¹; -4,78 МДж; 18,39 МДж·катом⁻¹.

270. При 773 К і тиску кисню 5·10⁴ Па в 54 кг срібла розчиняється 0,34 нл кисню. Визначити зміну хімічного потенціалу при переході 1 кмоля кисню з газової фази (p_{O₂} = 10⁵ Па) в розчин Ag-O концентрації 1 нл O₂ на 100 кг Ag.

Відповідь: 1,492 МДж·кмоль⁻¹.

271. Залежність коефіцієнта розчинності водню в рідкому алюмінію (в нл·100⁻¹ кг⁻¹) від температури визначаємо за рівнянням

$$\lg K = -\frac{2550}{T} + 2,618.$$

Визначити теплоту розчинення 1 кмоля водню в алюмінію.

Відповідь: 97,65 МДж·кмоль⁻¹.

272. Побудувати графік залежності складу бензолу в парі від складу бензолу в рідкій фазі. Визначити склад бензолу в парі, якщо в рідкій фазі його молярний склад 40%. Бензол і толуол утворюють розчини, схожі за властивостями до ідеальних. За 293 К тиск парів бензолу й толуолу відповідно дорівнюють 1,020·10⁴ і 0,327·10⁴ Па.

273. Тиск парів речовин А і В за 323 К відповідно дорівнюють $4,666 \cdot 10^4$ і $10,132 \cdot 10^4$ Па. Знайдіть склад пари, рівноважної з розчином, вважаючи, що розчин, отриманий при змішуванні 0,5 моль А і 0,7 моль В ідеальний.

274. Парціальний тиск CH_3OH над розчином CH_3OH в H_2O з мольною часткою $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,25$ за 313,1 К складає $12,5 \cdot 10^5$ Па, а за 332,6 К – $30,5 \cdot 10^3$ Па. Визначте парціальну молярну теплоту випаровування CH_3OH з розчину $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,25$.

275. Доведіть, що в азеотропному розчині $\gamma_A = P/P_A^0$ і $\gamma_B = P/P_B^0$, де P – загальний тиск над системою, значення γ_A , γ_B , P_A^0 , P_B^0 відповідають температурі кипіння азеотропного розчину.

276. При перегонці бромбензола з водяною парою кипіння починається під тиском $10,133 \cdot 10^4$ Па за 368,3 К. Бромбензол майже не розчиняється у воді, а парціальний тиск води й бромбензола за вказаної температури відповідно дорівнюють $8,519 \cdot 10^4$ і $1,613 \cdot 10^4$ Па. Обчисліть, яка кількість бромбензолу переходить в дистилат сумісно з 1 кг води.

277. Тиск пари над системою з двох рідин, які не змішуються, анілін – вода дорівнює $9,999 \cdot 10^4$ Па за 371 К. Тиск пари води за цієї температури дорівнює $9,426 \cdot 10^4$ Па. Яку кількість води треба взяти для перегонки 1 кг аніліну при зовнішньому тискові $9,999 \cdot 10^4$ Па?

278. Тиск насиченої пари над системою з двох рідин, які не змішуються, діетіланілін – вода дорівнює $10,133 \cdot 10^4$ Па за 372,4 К. Яку кількість пари треба для перегонки 0,1 кг діетіланіліна, якщо тиск пари води за вказаної температури $9,919 \cdot 10^4$ Па?

5.7 Леткість. активність. Коефіцієнт активності

Леткістю (фугітивністю) називається така функція температури, тиску і складу газової фази, від якої залежить ізобарний потенціал реального газу за рівнянням

$$G = G^0 + RT \ln f, \quad (5.50)$$

де G^0 – ізобарний потенціал реальному газу в стандартних умовах ($f = 1$);

f – леткість реального газу при температурі T .

Наближено леткість реального газу можна визначити за рівнянням

$$f = \frac{p_p^2}{P_{\text{ід}}}, \quad (5.51)$$

де p_p – дійсний тиск реального газу;

p_{id} – тиск, який мав би газ при таких самих об'ємі і температурі, якби він був ідеальним.

Коефіцієнт активності реального газу можна записати такою формулою:

$$\gamma = \frac{f}{p_p}. \quad (5.52)$$

Активність компонента реального розчину дорівнює

$$a = \frac{p}{p_{cm}}, \quad (5.53)$$

де p – тиск пари компонента над реальним розчином;

$p_{ст}$ – тиск пари компонента в стандартному стані.

За стандартний стан компонента беруть стан його в чистому вигляді, а в деяких випадках – стан розчиненого компонента в насиченому розчині.

Коефіцієнтом активності називається відношення активності до концентрації:

$$\gamma' = \frac{a}{N}, \quad (5.54)$$

або

$$\gamma'' = \frac{a}{C}, \quad (5.55)$$

де a – активність компонента в розчині;

N – мольна частка компонента;

C – мольна концентрація компонента.

Коефіцієнт активності визначає відхилення реального стану компонента від його стандартного стану. Якщо компонент підпорядкований закону Рауля, то коефіцієнт активності для нього $\gamma = 1$. Для реальних розчинів з позитивними відхиленнями від закону Рауля коефіцієнт активності компонента більший за одиницю, а для розчинів з негативними відхиленнями від закону Рауля коефіцієнт активності компонента менший за одиницю.

Активність компонента реального розчину можна визначити кількома способами.

1. Визначення тиску насиченої пари компонента над розчином

$$a = \frac{p}{p^0}, \quad (5.56)$$

де p – тиск пари компонента над розчином;

p^0 – тиск пари чистого компонента.

2. Визначення коефіцієнта розподілу

$$K = \frac{a_A}{a_B}, \quad (5.57)$$

де a_A – активність компонента в розчиннику А;
 a_B – активність компонента в розчиннику В.

3. Визначення температури замерзання розчину

$$\ln \gamma = 2 \left(\frac{\Delta T_3}{K_{кр} C} - 1 \right), \quad (5.58)$$

де ΔT_3 – зниження температури замерзання розчину;

$K_{кр}$ – криоскопічна стала розчинника;

C – молярність розчину, кмоль · 1000⁻¹ кг⁻¹.

4. Визначення активності компонента бінарного регулярного розчину

$$a_1 = \gamma_1 N_1 = N_1 e^{b N_2^2}, \quad (5.59)$$

$$a_2 = \gamma_2 N_2 = N_2 e^{b N_1^2}, \quad (5.60)$$

де a_1 – активність першого компонента;

a_2 – активність другого компонента;

γ_1 – коефіцієнт активності першого компонента;

γ_2 – коефіцієнт активності другого компонента;

N_1 – мольна частка першого компонента;

N_2 – мольна частка другого компонента;

b – стала для взятого регулярного розчину.

5.7.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. При 350 К і тиску 5,0 МПа 1 кмоль вуглекислого газу займає об'єм 0,467 м³. Визначити леткість вуглекислого газу в цих умовах.

Розв'язання. Вважаючи вуглекислий газ ідеальним газом, знайдемо його тиск

$$p_{ід} = \frac{pT}{V} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 350}{0,467} = 6,231 \text{ МПа.}$$

Леткість вуглекислого газу дорівнюватиме

$$f = \frac{p_0^2}{p_{\text{ід}}} = \frac{(5,0 \cdot 10^6)^2}{6,231 \cdot 10^6} = 4,013 \text{ МПа.}$$

Приклад 2. Чому дорівнює активність води в розчині, якщо тиск водяної пари над ним дорівнює $9,33 \cdot 10^4$ Па при 373 К? Нормальний атмосферний тиск $p^0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па.

Розв'язання. Активність води в розчині знайдемо за формулою

$$a = \frac{p}{p^0} = \frac{9,33 \cdot 10^4}{1,01325 \cdot 10^5} = 0,921.$$

Приклад 3. Тиск насиченої пари срібла над розплавом Ag-Au, що містить 0,62 N срібла, дорівнює 0,126 Па при 1225 К. При цій температурі тиск насиченої пари чистого срібла становить 0,267 Па. Визначити активність і коефіцієнт активності срібла.

Розв'язання. Активність срібла в розчині знайдемо за формулою

$$a_{\text{Ag}} = \frac{p_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}^0} = \frac{0,126}{0,267} = 0,472.$$

Коефіцієнт активності срібла:

$$\gamma_{\text{Ag}} = \frac{a_{\text{Ag}}}{N_{\text{Ag}}} = \frac{0,472}{0,62} = 0,761.$$

5.7.2 Задачі для самостійного рішення

279. При 273 К і тиску 20 МПа 1 кмоль кисню займає об'єм $0,0975 \text{ м}^3$. Визначити леткість кисню в цих умовах.

Відповідь: 17,18 МПа.

280. Визначити леткість вуглекислого газу при 273 К і тиску $5,06 \cdot 10^5$ Па, якщо мольний об'єм вуглекислого газу в цих умовах дорівнює $4,48 \text{ м}^3$.

Відповідь: $5,055 \cdot 10^5$ Па.

281. Визначити реальний тиск водню при 198 К, якщо леткість водню дорівнює 2,573 МПа, а мольний об'єм його в цих умовах дорівнює $0,6614 \text{ м}^3$.

Відповідь: 2,53 МПа.

282. При 198 К і тиску $2,5 \cdot 10^6$ Па леткість водню дорівнює $2,54 \cdot 10^6$ Па, а при тиску 10^7 Па і тій самій температурі вона дорівнюватиме $1,073 \cdot 10^7$ Па. Обчислити зміну ізобарного потенціалу при розширенні 1

кмоля водню від 10^7 до $2,5 \cdot 10^6$ Па без урахування і з урахуванням леткості-водню.

Відповідь: $-2,283 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$; $-2,373 \text{ МДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

283. Чому дорівнює активність води в розчині, якщо тиск водяної пари над ним при 373 К дорівнює $9,331 \cdot 10^4$ Па?

Відповідь: 0.921.

284. При 1873 К рівноважні концентрації міді в сріблі і залізі відповідно дорівнюють 3,79 і 0,92 ат.%. Визначити активність і коефіцієнт активності міді в обох шарах, якщо при цій температурі тиск пари міді над чистою міддю і над розплавом Fe-Cu зазначеної концентрації відповідно дорівнюють $1,25 \cdot 10^2$ і 8,1 Па.

Відповідь: 0,0648; 7,043 і 1,71.

285. Водний розчин, що містить $2,396 \cdot 10^2$ кг цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 1000 кг води, замерзає при 271,62 К. Кріоскопічна стала води становить $1,86 \text{ К} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot 1000 \text{ кг}$. Визначити активність і коефіцієнт активності цукру в розчині.

Відповідь: 0,994 кмоль на 1000 кг; 1,42.

286. Тиск насиченої пари цинку над розплавом, що містить 0,495 атомних часток цинку, при 973 К дорівнює 4,76 кПа. Залежність тиску насиченої пари чистого цинку від температури визначаємо за рівнянням

$$\lg p^0 = -\frac{6171}{T} + 10,243 \text{ (Па)}.$$

Визначити активність і коефіцієнт активності цинку.

Відповідь: 0,6; 1,21.

287. За даними про тиск насиченої пари міді над розплавом Fe-Cu при 1823 К обчислити значення активності і коефіцієнта активності і міді і побудувати графіки залежності їх від складу.

N_{Cu}	1.00	0,883	0,467	0,061	0,015
$p_{\text{Cu}}, \text{ Па}$	72,9	67,2	59,8	30,9	8,7

Відповідь: 0,922; 0,820; 0,424; 0,119; 1,044; 1,756; 6,95; 7,933.

288. Тиск насиченої пари магнію над розплавом Mg-Cu, що містить 0,224 атомних часток магнію, при 1000 К дорівнює 40 Па. Тиск насиченої пари рідкого магнію при цій температурі – 1,5 кПа. Визначити активність і коефіцієнт активності магнію і характер відхилення від закону Рауля.

Відповідь: 0,027; 0,119.

289. Коефіцієнт розподілу хлориду ртуті (II) HgCl_2 між бензолом і водою дорівнює 0,084. Визначити активність і коефіцієнт активності хлориду ртуті (II) у водному розчині, якщо його концентрації в бензолі і воді відповідно дорівнюють $0,00524$ і $0,0648 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, а коефіцієнт активності хлориду ртуті (II) в бензолі дорівнює одиниці.

290. Визначити активність кремнію в розплаві, що містить 2,81 мас.% Si, при 1900 К. Залежність коефіцієнта активності кремнію від складу роз-

чину визначаємо за рівнянням

$$\lg \gamma_{\text{Si}} = -\frac{8740}{T}(1 - N_{\text{Si}})^2.$$

291. У сплавах активність вуглецю визначають відносно чистого графіту. Визначити активність вуглецю в сплаві, що містить 0,35 мас.% вуглецю, якщо коефіцієнт активності вуглецю при 1833 К дорівнює 0,71.

292. Розплав Sn-Cd являє собою регулярний розчин. Коефіцієнт активності олова в розчині, що містить 40 ат.% кадмію, дорівнює 1,121. Визначити коефіцієнти активності обох компонентів у розчині Sn-Ca, що містить 70 ат.% кадмію.

6 ЕЛЕКТРОХІМІЯ

6.1 Електропровідність

Під дією електричного поля іони електроліту набувають напрямленого руху: позитивні іони (катіони) переміщуються до катода (негативного електрода), а негативні іони (аніони) – до анода (позитивного електрода).

Абсолютною швидкістю називається швидкість напрямленого руху іона при напрузі електричного поля 1В на 1 м

$$v = -\frac{u}{E} \quad (6.1)$$

де u – швидкість руху іона, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$;

E – напруга електричного поля $\text{В}\cdot\text{м}^{-1}$.

Рухливість іона дорівнює добутку абсолютної швидкості іона на число Фарадея:

для аніона

$$\lambda_a = v_a F, \quad (6.2)$$

де u_a – абсолютна швидкість руху аніона, $\text{м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$;

F – число Фарадея ($9,65\cdot 10^7$ Кл·кекв $^{-1}$);

для катіона

$$\lambda_k = v_k F, \quad (6.3)$$

де u_k – абсолютна швидкість руху катіона.

Кількість електрики, перенесена іонами при проходженні електричного струму через розчин електроліту, залежить від абсолютної швидкості іона.

Частина електрики, яку переносять ці іони, називається числом пере-

носу іона.

Число переносу аніона:

$$t_a = \frac{v_a}{v_a + v_k}, \quad (6.4)$$

де v_a – абсолютна швидкість руху аніона;

v_k – абсолютна швидкість руху катіона.

Число переносу катіона:

$$t_k = \frac{v_k}{v_a + v_k}, \quad (6.5)$$

Сума чисел переносу певного електроліту завжди дорівнює одиниці:

$$t_a + t_k = 1. \quad (6.6)$$

При електролізі електроліту з нерозчинним анодом відбувається зміна концентрації іонів поблизу анода і катода:

$$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_k} = \frac{v_a}{v_k}, \quad (6.7)$$

де ΔC_a – зменшення концентрації електроліту поблизу анода;

ΔC_k – зменшення концентрації електроліту поблизу катода.

Опір розчину електроліту проти проходження електричного струму визначаємо за рівнянням

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (6.8)$$

де l – відстань між електродами, м;

S – площа перерізу розчину, що міститься між електродами, м²;

ρ – питомий опір розчину електроліту, Ом·м.

Питомим опором називається опір розчину, що міститься між двома електродами з поверхнею в 1 м², розміщеними на відстані 1 м один від одного.

Величина, обернена питомому опору, називається питомою електропровідністю:

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad (6.9)$$

де χ – питома електропровідність, См·м⁻¹.

Еквівалентною електропровідністю називається електропровідність такого об'єму розчину (в кубічних метрах), в якому міститься один кілоеквівалент електроліту.

Еквівалентна електропровідність розчину електроліту визначається рівнянням

$$\lambda_v = \chi \frac{1}{C} = \chi V, \quad (6.10)$$

де λ_v – еквівалентна електропровідність розчину при концентрації електроліту C , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кекв}^{-1}$;

C – концентрація електроліту, $\text{;екв} \cdot \text{м}^{-3}$;

V – розбавлення розчину, $\text{м}^3 \cdot \text{кекв}^{-1}$.

Розбавленням називається об'єм розчину (в кубічних метрах), в якому міститься один еквівалент електроліту.

Еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавлянні урівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

$$\lambda_\infty = \lambda_a + \lambda_k, \quad (6.11)$$

де λ_∞ – еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавлянні, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кекв}^{-1}$;

λ_a – рухливість аніона, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кекв}^{-1}$;

λ_k – рухливість катіона.

Залежність еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавлянні електроліту від температури визначається рівнянням

$$\lambda_\infty^T = \lambda_\infty^{298} \left[1 + \alpha (T - 298) \right] \quad (6.12)$$

де λ_∞^{298} – еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавлянні і температурі 298 К;

α – температурний коефіцієнт еквівалентної електропровідності.

Дисоціація слабкого електроліту на іони є процесом оборотним, Між іонами і недисоційованими молекулами електроліту встановлюється рівновага. Відношення числа дисоційованих молекул електроліту до загального числа молекул розчиненого електроліту називається ступенем дисоціації електроліту. Співвідношення між ступенем дисоціації слабкого електроліту і еквівалентною електропровідністю визначаємо за рівнянням

$$\alpha_v = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \quad (6.13)$$

де α_v – ступінь дисоціації електроліту при розбавлянні розчину U ;

λ_v – еквівалентна електропровідність при розбавлянні розчину U ;

λ_∞ – еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавлянні.

Для бінарного слабкого електроліту, що дисоціює за схемою $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ константа дисоціації

$$K_d = \frac{C_a C_k}{C_{KA}}, \quad (6.14)$$

де C_a – концентрація аніона A^- , кекв·м⁻³;

C_k – концентрація катіона K^+ , кекв·м⁻³;

C_{KA} – концентрація недисоційованих молекул електроліту, моль·м⁻³.

Рівноважні концентрації аніона і катіона електроліту:

$$C_a = C_k = \alpha C, \quad (6.15)$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;

C – концентрація електроліту.

Рівноважна концентрація недисоційованих молекул електроліте дорівнює

$$C_{KA} = (1 - \alpha) C. \quad (6.16)$$

Підставивши вирази C_a , C_k і C_{KA} в рівняння (6.14), дістанемо:

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (6.17)$$

Останнє рівняння є вираз закону розбавлення Оствальда для слабких електролітів.

Константа дисоціації визначає здатність слабкого електроліте розпадатися на іони і не залежить від концентрації електроліту.

Сильні електроліти дисоційовані практично повністю при будь-якій концентрації. Проте еквівалентно електропровідність з розбавленням розчину зростає внаслідок збільшення рухливості іонів.

Уявний ступінь дисоціації, тобто коефіцієнт електропровідності сильного електроліту, визначають за формулою

$$K_v = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \quad (6.18)$$

де λ_v – еквівалентна електропровідність сильного електроліту при розбавлянні розчину V ;

λ_∞ – еквівалентна електропровідність сильного електроліту при нескінченному розбавлянні.

6.1.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. При 298 К в розбавленому розчині AgNO_3 число переносу аніона дорівнює 0,536. Визначити абсолютну швидкість і рухливість катіона Ag^+ , якщо при цій температурі еквівалентна електропровідність розчину при нескінченному розбавлянні дорівнює $13,33 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$.

Розв'язання. Число переносу катіона Ag^+ :

$$t_K = \frac{v_K}{v_a + v_K} = \frac{Fv_K}{Fv_a + Fv_K} = \frac{\lambda_K}{\lambda_\infty}.$$

Звідси рухливість катіона Ag^+

$$\lambda_K = t_K \lambda_\infty = (1 - t_a) \lambda_\infty = (1 - 0,536) \cdot 13,33 = 6,185 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}.$$

Абсолютна швидкість катіона Ag^+ :

$$v_K = \frac{\lambda_K}{F} = \frac{6,185}{9,65 \cdot 10^7} = 6,41 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Приклад 2. Константа дисоціації оцтової кислоти при 298 К дорівнює $1,754 \cdot 10^{-5}$.

Визначити концентрацію іонів H^+ у розчинах: 1) при концентрації CH_3COOH $0,1 \text{ моль}\cdot\text{м}^{-3}$; 2) коли в 1 м^3 розчину міститься $0,1 \text{ кмоль}$ CH_3COOH і $0,1 \text{ кмоль}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Розв'язання. При розчиненні оцтова кислота дисоціює за рівнянням $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$. Константа дисоціації оцтової кислоти:

$$K_D = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Якщо $\alpha \ll 1$, то доданок $1 - \alpha$ можна вважати таким, що дорівнює одиниці ($1 - \alpha = 1$). У цьому разі рівняння константи дисоціації матиме вигляд

$$K_D = C\alpha^2.$$

Звідси ступінь дисоціації оцтової кислоти дорівнює

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,324 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрація іонів H^+ :

$$C_{H^+} = \alpha C = 1,324 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,324 \cdot 10^{-3} \text{ кекв} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Ацетат амонію повністю дисоціює на іони за схемою



Тому при наявності CH_3COONH_4 рівновага між молекулами і іонами оцтової кислоти зміщується в бік утворення молекул CH_3COOH і можна вважати, що концентрація іонів CH_3COO^- дорівнює

$$C_{CH_3COO^-} = C_{CH_3COONH_4} = 0,1 \text{ кекв} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Рівноважна концентрація CH_3COOH дорівнює початковій його концентрації

$$C_{CH_3COOH} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Константа дисоціації оцтової кислоти

$$K_d = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = \frac{0,1 \cdot C_{H^+}}{0,1} = C_{H^+}.$$

Звідси концентрація іонів H^+ дорівнює

$$C_{H^+} = K_d = 1,754 \cdot 10^{-5} \text{ кекв} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Приклад 3. 2 м³ розчину, що містить 3,396 кг $AgNO_3$, піддають електролізу між срібними електродами. Після електролізу розчин поблизу катода містив 1,317 кг $AgNO_3$ в 1 м³ розчину. За час електролізу в при-днаному послідовно кулонометрі відклалося 0,52 кг срібла. Визначити числа переносу для іонів Ag^+ і NO_3^- .

Розв'язання. Кількість нітрату срібла в катодному просторі після електролізу

$$m_{AgNO_3} = \frac{1}{2} \cdot 3,396 - 1,317 = 0,381 \text{ кг}.$$

В 0,381 кг нітрату срібла міститься срібла

$$m_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{AgNO}_3} A_{\text{Ag}}}{M_{\text{AgNO}_3}} = \frac{0,381 \cdot 107,87}{169,87} = 0,242 \text{ кг.}$$

Отже, у катодному просторі кількість срібла зменшилась на 0,248 кг. Це зменшення пропорційне кількості електрики, перенесеної катіонами Ag^+ .

Загальна кількість електрики, що пройшла через розчин, пропорційна кількості срібла, виділеного в кулонометрі.

Звідси число переносу катіона Ag^+ :

$$t_{\text{Ag}^+} = \frac{m_{\text{Ag}^+}}{m} = \frac{0,242}{0,52} = 0,465;$$

число переносу аніона NO_3^- :

$$t_{\text{NO}_3^-} = 1 - t_{\text{Ag}^+} \approx 1 - 0,465 = 0,535.$$

Приклад 4. Стала посудини для вимірювання електропровідності розчину електроліту дорівнює $35,86 \text{ м}^{-1}$. При 298 К опір $0,1 \text{ н.}$ розчину оцтової кислоти в цій посудині дорівнює 695 Ом . Визначити ступінь дисоціації і константу дисоціації оцтової кислоти, якщо при цій температурі рухливості іонів H^+ і CH_3COO^- відповідно дорівнюють $34,98$ і $4,09 \text{ См} \cdot \text{м}^3 \text{ кекв}^{-1}$.

Опір розчину оцтової кислоти:

$$R = \rho \frac{1}{S}.$$

Відношення $1/S = K$. називається сталою посудини. Питомий опір розчину:

$$\rho = \frac{R}{K} = \frac{695}{35,86} = 19,38 \text{ Ом} \cdot \text{м.}$$

Питома електропровідність розчину:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{19,38} = 0,0516 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Еквівалентна електропровідність $0,1 \text{ н.}$ розчину оцтової кислоти:

$$\lambda_V = \chi \frac{1}{C} = \frac{0,0516}{0,1} = 0,516 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кекв}^{-1}.$$

Еквівалентна електропровідність CH_3COOH при нескінченному розбавлянні:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 34,98 + 4,09 = 39,07 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кккк}^{-1}.$$

Ступінь дисоціації оцтової кислоти:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{V}}}{\lambda_{\infty}} = \frac{0,516}{39,07} = 0,0132.$$

Константа дисоціації оцтової кислоти:

$$K_{\text{д}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,1 \cdot 0,0132^2}{1-0,0132} = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Приклад 5. Для 0,01 н КСІ питомий опір $z = 709,22 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}$. Обчисліть питому χ і еквівалентну λ електричні провідності.

Розв'язання. Питому електричну провідність обчислюємо по рівнянню:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Еквівалентна електрична провідність виражається рівнянням:

$$\lambda = \frac{1,41 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 0,0141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-екв}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

Приклад 6. Для нескінченно розбавленого розчину NH_4Cl при 298,2К число перенесення катіона $t_+ = 0,491$. Обчисліть електролітичну рухливість і абсолютну швидкість аніона Cl^- ; $\lambda_{0, \text{NH}_4\text{Cl}} = 0,0150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-екв}^{-1} \cdot \text{м}^2$.

Розв'язання.

$$\lambda_- = \lambda_0 (1 - t_+) = 0,015 (1 - 0,491) = 0,00763 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-екв}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

Абсолютну швидкість v_-^0 розраховуємо

$$v_-^0 = \frac{0,00763}{9,65 \cdot 10^4} = 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В}).$$

Приклад 7. При електролізі розчину AgNO_3 на катоді виділилося 0,5831 г срібло, спад AgNO_3 в катодному просторі склав $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль. Визначте число перенесення t_- і t_+ для AgNO_3 .

Розв'язання. Спад срібла в катодному просторі $\Delta c_{\text{к}}$ і загальний спад AgNO_3 в розчині Δc , відповідна кількості срібла, що виділилося на катоді,

повинні бути виражений в одних і тих же одиницях. Знаходимо число молів срібла, що виділилося на катоді:

$$\Delta c = \Delta n = \frac{m}{M} = \frac{0,5831}{107,9} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Одержуємо:

$$t_- = \frac{2,85 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = 0,528; \quad t_+ = 1 - t = 0,472.$$

Приклад 8. Для 0,1 м розчину $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ обчислите середню іонну моляльність, активність, загальну активність електроліту і активності іонів SO_4^{2-} і Cr^{3+} при 298 К.

Розв'язання. Середня іонна моляльність :

$$m_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} \cdot 0,1 = 0,255.$$

Середня іонна активність :

$$\gamma_{\pm} = 0,0458 \text{ [M]}, \quad a_{\pm} = 0,255 \cdot 0,0458 = 0,0177.$$

Загальна активність електроліту a :

$$a = (0,0177)^5 = 2,17 \cdot 10^{-10}.$$

Іонні моляльності:

$$m_{\text{Cr}^{3+}} = 0,1 \cdot 3 = 0,3; \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 \cdot 2 = 0,2;$$

активності аніона і катіона визначаємо :

$$a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,3 \cdot 0,0458 = 0,0137; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 \cdot 0,0458 = 0,0092.$$

6.1.2 Задачі для самостійного рішення

293. При 298 К еквівалентна електропровідність нескінченно розбавленого розчину KCl дорівнює $14,985 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кекв}^{-1}$. Число переносу іона K^+ дорівнює 0,491. Визначити рухливість іонів K^+ і Cl^- .

Відповідь: 7,358 і $7,629 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кекв}^{-1}$.

294. Дві мідні пластинки, кожна з яких має поверхню 2 м^2 , розмірені одна від одної на відстані 10 см. Простір між ними заповнений розчином

CuSO_4 , що містить $0,2 \text{ кекв}\cdot\text{м}^3$. Еквівалентна електропровідність цього розчину дорівнює $3,77 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$. Яка напруга повинна бути прикладена до пластин, щоб сила струму дорівнювала 50 А ?

Відповідь: $3,32 \text{ В}$.

295. Абсолютні швидкості руху іонів Ca^+ і Cl^- у розбавленому розчині при 298 К відповідно дорівнюють $6,15\cdot 10^{-8}$ і $7,91\cdot 10^{-8} \text{ м}\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Визначити числа переносу іонів Ca^+ і Cl^- .

Відповідь: $0,438$ і $0,562$.

296. Розчин, що містить $17,4 \text{ мас.}\% \text{ MgSO}_4$, при 298 К має густину $0,19\cdot 10^3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ і питому електропровідність $5,808\cdot 10^2 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Визначити еквівалентну і мольну електропровідність розчину.

Відповідь: $1,688\cdot 10 \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$, $3,376\cdot 10^2 \text{ см}\cdot\text{м}^2$.

297. Питома електропровідність чистої води при 291 К дорівнює $4,41\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. При цій температурі рухливості іонів H^+ і OH^- відповідно дорівнюють $31,5$ і $17,1 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$. Визначити при 291 К концентрацію іонів H^+ в чистій воді, константу дисоціації води і іонний добуток води.

Відповідь: $9,075\cdot 10^{-8} \text{ кекв}\cdot\text{м}^{-3}$; $1,48\cdot 10^{-16}$, $8,23\cdot 10^{15}$.

298. Визначити при 298 К еквівалентну електропровідність нескінченно розбавленого розчину оцтової кислоти, якщо при цій температурі для нескінченно розбавлених розчинів NaCl , HCl і CH_3COONa еквівалентні електропровідності відповідно дорівнюють $12,645$; $42,615$ і $9,10 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$.

Відповідь: $39,07 \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$.

299. Еквівалентна електропровідність $0,01 \text{ н.}$ розчину NiCl_2 дорівнює $11,5 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$. Визначити питому електропровідність і питомий опір $0,01 \text{ н.}$ розчину NiCl_2 .

Відповідь: $0,115 \text{ см}\cdot\text{м}^{-1}$; $8,696 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

300. Еквівалентна електропровідність оцтової кислоти при 298 і розбавленні $6,3\cdot 10^3 \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ дорівнює $11,07 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$. При цій температурі еквівалентна електропровідність нескінченно розбавленого розчину оцтової кислоти дорівнює $39,07 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$. Визначити константу дисоціації оцтової кислоти.

Відповідь: $1,77\cdot 10^{-5}$.

301. Еквівалентна електропровідність $0,1 \text{ н.}$ розчину NaOH при 291 К дорівнює $18,3 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$. Рухливість іонів Na^+ і OH^- при нескінченному розбавлянні відповідно дорівнюють $4,28$ і $17,1 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$. Визначити коефіцієнт електропровідності.

Відповідь: $85,6 \%$.

302. Визначити еквівалентну електропровідність нескінченно розбавленого розчину NaCl при 328 К , якщо відомо, що рухливість іонів Na^+ і Cl^- при 298 К відповідно дорівнюють $5,01$ і $7,64 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$, а температурні коефіцієнти еквівалентної електропровідності (рухливості) іонів Na^+ і Cl^- відповідно дорівнюють $0,0208$ і $0,0194 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Відповідь: $20,225 \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кекв}^{-1}$.

303. Розрахуйте еквівалентну електричну провідність при 298 К і не-

скінченному розбавленні для монохлоруксусної кислоти, якщо константа дисоціації $K_a = 1,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а еквівалентна електрична провідність при розбавленні $V = 32$ л/моль рівна $77,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$.

304. Еквівалентна електрична провідність $1,59 \cdot 10^{-4}$ М оцетової кислоти при 298 К рівна $109,78 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$. Обчисліть константу дисоціації і рН розчину, дані про рухомість іонів візьміть з довідника [М.].

305. Розрахуйте концентрацію іонів водню в розчині, що містить в 1 л 0,1 моль оцетової і 0,1 моль хлоруксусної кислоти при 298 К. Значення констант дисоціації цих кислот візьміть з довідника [М.].

306. Обчисліть іонну силу, коефіцієнти активності окремих іонів і середні іонні коефіцієнти для розчинів суміші електролітів при 298 К, якщо в розчині містяться (моль на 1000 г води) наступні солі: MgSO_4 0,005; LaCl_3 0,010; 0,002; Na_2SO_4 0,020; 0,005.

307. Розрахуйте розчинність хлориду срібла в 0,01 м водному розчині HNO_3 при 25°C . Користуйтеся довідковими значеннями ДР хлориду срібла. Скористайтесь граничним законом Дебая – Гюккеля. Впливом концентрації хлориду срібла на іонну силу розчину можна нехтувати.

308. Питомі електричні провідності χ розчинів важкорозчинної одноосновної кислоти НА при різних концентраціях рівні для $8,1 \cdot 10^{-3}$ М НА $\chi = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для насиченого розчину $\chi = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Еквівалентні електричні провідності λ_0 ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$), при нескінченному розведенні для калієвої солі НО, хлористого калія і соляної кислоти відповідно рівні: $\lambda_{0,\text{КА}} = 124$; $\lambda_{0,\text{HCl}} = 426$. Обчисліть константу дисоціації і розчинність кислоти.

6.2 Активність електролітів

Активність бінарного електроліту можна записати рівнянням

$$a = a_a \cdot a_k, \quad (6.19)$$

де a_a – активність аніона;

a_k – активність катіона.

Активність аніона дорівнює

$$a_a = \gamma_a C_a, \quad (6.20)$$

де γ_a – коефіцієнт активності аніона;

C_a – концентрація аніона, $\text{кекв} \cdot 1000^{-1} \text{ кг}^{-1}$.

Активність катіона:

$$a_k = \gamma_k C_k, \quad (6.21)$$

де γ_K – коефіцієнт активності катіона;

C_K – концентрація катіона.

Отже, активність бінарного електроліту можна записати:

$$a = \gamma_a C_a \gamma_K C_K = \gamma_a \gamma_K C^2, \quad (6.22)$$

де C – концентрація бінарного електроліту, моль·1000·кг⁻¹.

Коефіцієнт активності бінарного електроліту:

$$\gamma = \gamma_a \gamma_K; \quad (6.23)$$

середня активність бінарного електроліту:

$$a_{\pm} = \sqrt{a} = \sqrt{a_a a_K} = \sqrt{\gamma_a \gamma_K C_a C_K}; \quad (6.24)$$

середній коефіцієнт активності бінарного електроліту.

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_a \gamma_K}. \quad (6.25)$$

Отже, середню активність бінарного електроліту можна визначити рівнянням

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C, \quad (6.26)$$

де C – концентрація бінарного електроліту.

У нескінченно розбавленому розчині коефіцієнти активності іонів електроліту дорівнюють одиниці. Активність електроліту, що утворює n аніонів і m катіонів:

$$a = a_a^n a_K^m, \quad (6.27)$$

де a_a – активність аніона;

a_K – активність катіона.

Середня активність електроліту:

$$a_{\pm} = \sqrt[n+m]{a_a^n a_K^m}; \quad (6.28)$$

середній коефіцієнт активності електроліту:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_a^n \gamma_K^m}; \quad (6.29)$$

де γ_a – коефіцієнт активності аніона;

γ_K – коефіцієнт активності катіона.

Коефіцієнт активності іона залежить від іонної сили розчину, яка дорівнює півсумі добутоків молярності всіх іонів у розчині на квадрат їх заряду:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2, \quad (6.30)$$

де C_i – концентрація іона i в розчині, кекв·1000 кг⁻¹;

Z_i – заряд іона i .

Для розбавлених розчинів, іонна сила яких не перевищує 0,01, залежність коефіцієнта активності від іонної сили розчину можна визначити за рівнянням

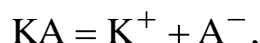
$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5 Z_1 Z_2 \sqrt{I}, \quad (6.31)$$

де Z_1, Z_2 – заряди іонів електроліту;

I – іонна сила розчину.

Коефіцієнт активності електроліту залежить тільки від іонної сили розчину незалежно від виду супутніх електролітів.

Для насиченого розчину важкорозчинного бінарного електроліту КА, що дисоціює повністю в розчині за схемою



добуток розчинності дорівнює

$$ДР = a_a a_k = \gamma_a \gamma_k C_a C_k, \quad (6.32)$$

де a_a – активність аніона;

a_k – активність катіона;

γ_a – коефіцієнт активності аніона;

γ_k – коефіцієнт активності катіона;

C_a – концентрація аніона;

C_k – концентрація катіона.

Для дуже розбавленого розчину коефіцієнти активностей аніон, і катіона дорівнюють одиниці. У цьому випадку добуток розчинності бінарного електроліту дорівнює добутку концентрації аніона катіона.

Знаючи активність іонів H^+ , можна обчислити рН (водневий показник) розчину за формулою

$$pH = -\lg a_{H^+}, \quad (6.33)$$

де a_{H^+} – активність іонів H^+ .

6.2.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Визначити при 298 К активність і середню активність $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в 0,2-моляльному розчині, якщо при цій температурі середній коефіцієнт активності електроліту $\gamma_{\pm} = 0,03$.

Розв'язання. Активність катіона Cr^{3+} :

$$a_{\text{Cr}^{3+}} = \gamma_{\text{Cr}^{3+}} C_{\text{Cr}^{3+}} = \gamma_{\text{Cr}^{3+}} \cdot 2 \cdot 0,2;$$

активність аніона SO_4^{2-} :

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} C_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 3 \cdot 0,2;$$

активність електроліту $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$\begin{aligned} a_{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3} &= a_{\text{Cr}^{3+}}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}^3 = \\ &= (\gamma_{\text{Cr}^{3+}} \cdot 2 \cdot 0,2)^2 (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 3 \cdot 0,2)^3 = 3,456 \cdot 10^{-2} \gamma_{\text{Cr}^{3+}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3 = \\ &= 3,456 \cdot 10^{-2} \gamma_{\pm}^5 = 3,456 \cdot 10^{-2} (0,03)^5 = 8,396 \cdot 10^{-10}; \end{aligned}$$

середня активність електроліту $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$a_{\pm} = \sqrt[5]{(a_{\text{Cr}^{3+}})^2 (a_{\text{SO}_4^{2-}})^3} = \sqrt[5]{8,396 \cdot 10^{-10}} = 1,53 \cdot 10^{-2}.$$

Приклад 2. Визначити середній коефіцієнт активності $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в розчині, що містить 0,002 кмоль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і 0,003 кмоль Na_2SO_4 в 1000 кг H_2O .

Розв'язання. Іонна сила розчину дорівнює

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Ni}^{2+}} Z_{\text{Ni}^{2+}}^2 + C_{\text{NO}_3^-} Z_{\text{NO}_3^-}^2 + C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,002 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,003 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,003 \cdot 2^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,008 + 0,004 + 0,006 + 0,012) = 0,015. \end{aligned}$$

Середній коефіцієнт активності $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ можна знайти з рівняння

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 Z_{\text{Ni}^{2+}} Z_{\text{NO}_3^-} \sqrt{I} = -0,51 \cdot 2 \cdot 1 \sqrt{0,015} = -0,1250 = \bar{1},8750,$$

$$\text{або } \gamma_{\pm} = 0,75.$$

Приклад 3. Добуток розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 298 К дорівнює $3,1 \cdot 10^{-5}$. Визначити розчинність цієї сполуки в молях і кілограмах на 1000 кг H_2O при 298 К, якщо користуватися: 1) концентраціями і 2) активностями іонів.

Розв'язання. Розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за даними концентрацій іонів:

$$P = \sqrt[3]{\frac{DP_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,1 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,978 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 1000^{-1} \text{ кг}^{-1},$$

або

$$P = 1,978 \cdot 10^{-2} M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1,978 \cdot 10^{-2} \cdot 74,094 = 1,446 \text{ кг} \cdot 1000^{-1} \text{ кг}^{-1}.$$

Іонна сила розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Ca}^{2+}} + Z^2 \text{Ca}^{2+} + C_{\text{OH}^-} Z^2 \text{OH}^-) = \\ &= \frac{1}{2} (1,978 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 1,978 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 \cdot 1^2) = \\ &= \frac{1}{2} (7,912 \cdot 10^{-2} + 3,956 \cdot 10^{-2}) = 5,934 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Середній коефіцієнт активності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ знайдемо з рівняння

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -0,51 Z_{\text{Ca}^{2+}} Z_{\text{OH}^-} \sqrt{I} = -0,51 \cdot 2 \sqrt{5,934 \cdot 10^{-2}} = \\ &= -0,51 \cdot 2 \cdot 0,2436 = -0,2485 = \bar{1},7515. \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0,564$$

Розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за даними активності іонів:

$$P = \sqrt[3]{\frac{DP_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{4\gamma_{\text{Ca}^{2+}} + \gamma_{\text{OH}^-}^2}} = \sqrt[3]{\frac{3,1 \cdot 10^{-5}}{4(0,564)^3}} = 3,51 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 1000^{-1} \text{ кг}^{-1},$$

або

$$P = 3,51 \cdot 10^{-2} M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 3,51 \cdot 10^{-2} \cdot 74,094 = 2,597 \text{ кг} \cdot 1000^{-1} \text{ кг}^{-1}.$$

6.2.2 Задачі для самостійного рішення

309. Визначити активність і середню активність H_2SO_4 в 0,1-моляльному розчині, якщо середній коефіцієнт активності H_2SO_4 дорівнює 0,265.

Відповідь: $7,44 \cdot 10^{-4}$; $4,21 \cdot 10^{-2}$.

310. Визначити активність і середню активність CaCl_2 в 10-моляльному розчині, якщо середній коефіцієнт активності дорівнює 43,0.

Відповідь: $1,72 \cdot 10^5$; 55,61.

311. Визначити іонну силу розчину, що містить 0,01 моля NaCl , 0,05 моля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і 0,02 моля $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ у 1000 кг H_2O .

Відповідь: 0,46.

312. Визначити середній коефіцієнт активності ZnCl_2 в 0,005-моляльному розчині ZnCl_2 .

Відповідь: 0,75.

313. Визначити активність іонів H^+ в 0,1- і 0,01-моляльних розчинах HCl . Потрібні дані взяти з табл. 8 додатку.

Відповідь: $7,8 \cdot 10^{-2}$; $8,9 \cdot 10^{-3}$.

314. Як зміниться активність іонів Na^+ в 0,01-моляльному розчині NaCl , якщо до цього розчину додати таку кількість K_2SO_4 , щоб моляльність розчину за K_2SO_4 дорівнювала 0,03.

Потрібні дані взяти з табл. 8 додатку.

Відповідь: 0,11.

315. Визначити коефіцієнт активності іонів H^+ і рН розчину, що містить 0,01 моля HCl , 0,005 кмоль FeCl_3 і 0,02 моля CaCl_2 в 1000 кг H_2O .

Потрібні дані взяти з табл. 8 додатку.

Відповідь: 0,78; 2,11.

316. Визначити розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в молях на 1000 кг H_2O при 291 К, якщо при цій температурі добуток розчинності $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дорівнює $3,8 \cdot 10^{-38}$.

Відповідь: $1,937 \cdot 10^{-10}$ кмоль $\cdot 1000^{-1}$ кг $^{-1}$.

317. Визначити розчинність CaCO_3 в молях і кілограмах на 1000 кг H_2O при 298 К, якщо при цій температурі добуток розчинності CaCO_3 дорівнює $9,9 \cdot 10^{-9}$.

Відповідь: $9,95 \cdot 10^{-5}$ кмоль $\cdot 1000^{-1}$ кг $^{-1}$; $9,96 \cdot 10^{-3}$ кг $\cdot 1000^{-1}$ кг $^{-1}$.

318. Добуток розчинності CaSO_4 при 298 К дорівнює $6,1 \cdot 10^{-5}$. Визначити розчинність CaSO_4 в молях на 1000 кг H_2O , якщо користуватися: 1) концентраціями і 2) активностями іонів.

Потрібні дані взяти з табл. 8 додатку.

Відповідь: $7,81 \cdot 10^{-3}$ і $1,502 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot 1000^{-1}$ кг $^{-1}$.

319. Питома електропровідність насиченого розчину AgCl при 298 К дорівнює $3,248 \cdot 10^{-4}$ См $\cdot \text{м}^{-1}$, а води, узятій для розчинення AgCl – $1,52 \cdot 10^{-4}$ См $\cdot \text{м}^{-1}$. Визначити розчинність і добуток розчинності AgCl , якщо рухливості іонів Ag^+ і Cl^- при нескінченному розбавленні відповідно дорівнюють 6,19 і 7,64 См $\cdot \text{м}^2 \cdot \text{кекв}^{-1}$.

Відповідь: $1,25 \cdot 10^{-5}$ кмоль $\cdot 1000^{-1}$ кг $^{-1}$; $1,56 \cdot 10^{-10}$.

6.3 Електродний потенціал і електрорушійна сила гальванічного елемента

При зануренні металу у воду або в розчин електроліту на поверхні поділу метал – розчин утворюється подвійний електричний шар і виникає різниця потенціалів між металом і розчином.

Електродним потенціалом називається різниця потенціалів на межі метал – розчин відносно нормального водневого електрода, потенціал якого умовно прийнято вважати таким, що дорівнює нулю.

Залежність електродного потенціалу металу від температури і активності його іонів у розчині можна визначити за рівнянням

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

де E^0 – нормальний потенціал металу, В;

R – універсальна газова стала ($8,314 \cdot 10^3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

T – абсолютна температура;

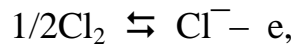
F – число Фарадея ($9,65 \cdot 10^7$ Кл·кекв⁻¹);

n – число електронів, що беруть участь в електродному процесі;

a – активність іонів металу.

Нормальним (стандартним) потенціалом називається такий потенціал металу, коли активність його іонів у розчині дорівнює одиниці.

Потенціал газового електрода залежить ще й від парціального тиску газу. Наприклад, потенціал електрода $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, при роботі якого процес протікає за схемою



визначають за рівнянням

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} - (p_{\text{Cl}_2}^0)^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{Cl}_2}^2}, \quad (6.35)$$

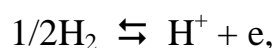
де $E_{\text{Cl}_2}^0$ – нормальний потенціал хлору;

a_{Cl^-} – активність хлорид-іонів;

$p_{\text{Cl}_2}^0$ – стандартний парціальний тиск хлору ($1,01325 \cdot 10^5$ Па);

p_{Cl_2} – рівноважний парціальний тиск хлору.

Потенціал водневого електрода H_2/H^+ , при роботі якого протікає процес за схемою



дорівнює

$$E_{\text{H}_2} = E^0_{\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} + (p_{\text{H}_2}^0)^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2}^2}, \quad (6.36)$$

де a_{H^+} – активність іонів H^+ ;

$p_{\text{H}_2}^0$ – стандартний парціальний тиск водню ($1,01325 \cdot 10^5$ Па);

p_{H_2} – рівноважний парціальний тиск водню;

Якщо парціальний тиск водню дорівнює $1,01325 \cdot 10^5$ Па (1 атм) і активність іонів H^+ дорівнює одиниці, то такий електрод називається нормальним водневим електродом. Потенціал його умовно дорівнює

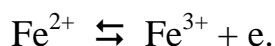
При 298 К і парціальному тиску водню $1,01325 \cdot 10^5$ Па (1 атм) рівняння (6.36) набирає вигляду

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298 \cdot 2,303}{9,65 \cdot 10^7} \lg a_{\text{H}^+} = 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} \quad (6.37)$$

Визначивши потенціал водневого електрода, можна обчислити рН розчину за рівнянням

$$\text{pH} = - \frac{E_{\text{H}_2}}{0,0591} \quad (6.38)$$

Окислювально-відновним електродом називається електрод, матеріал якого не бере участі в електродному процесі, а призначений для передавання або приймання електронів. Наприклад, при роботі електрода Pt/Fe^{2+} , Fe^{3+} платина застосовується для приймання або віддавання електронів за схемою



Окислювально-відновний потенціал залежить від природи окислювально-відновної системи, активності речовин цієї системи і від температури:

$$E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = E^0_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} + \frac{RT}{E} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad (6.39)$$

де $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$ – нормальний окислювально-відновний потенціал системи $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$;

$a_{\text{Fe}^{2+}}$ – активність іонів Fe^{2+} ;

$a_{\text{Fe}^{3+}}$ – активність іонів Fe^{3+}

На межі поділу двох рідких фаз електроліту виникає так званий дифузійний потенціал. Величина дифузійного потенціалу на межі двох розчинів різної концентрації того самого електроліту залежить від рухливості іонів і активності електроліту:

$$E = \frac{\lambda_a - \lambda_K}{\lambda_a + \lambda_K} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (6.40)$$

де λ_a – рухливість аніона;

λ_K – рухливість катіона;

a_1 – активність електроліту в першому розчині;

a_2 – активність електроліту в другому розчині.

Без урахування величини дифузійного потенціалу електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює найбільшій різниці потенціалів між електродами:

$$E = E_2 - E_1 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{n_2}}{a_1^{n_1}}, \quad (6.41)$$

де E_1 – потенціал першого (негативного) електрода;

E_2 – потенціал другого (позитивного) електрода;

E_1^0 – нормальний потенціал першого електрода;

E_2^0 – нормальний потенціал другого електрода;

a_1 – активність іонів першого електроліту;

a_2 – активність іонів другого електроліту;

n_1 – число електронів, що беруть участь у процесі першого електрода;

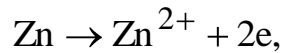
n_2 – число електронів, що беруть участь у процесі другого електрода.

При роботі гальванічного елемента на негативному електроді відбувається віддавання електронів речовиною (процес окислення); на позитивному електроді – приєднання електронів речовиною (процес відновлення).

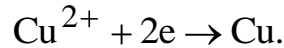
При роботі елемента Якобі



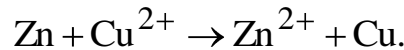
на негативному електроді відбувається окислення цинку:



а на позитивному електроді – відновлення іонів міді:



Додавши обидва рівняння, дістанемо загальне рівняння окислювально-відновного процесу, що протікає при роботі елемента Якобі:



Е. р. с. елемента Якобі

$$E = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}}},$$

де E_{Cu}^0 – нормальний потенціал міді;

E_{Zn}^0 – нормальний потенціал цинку;

a_{Cu} – активність іонів міді;

a_{Zn} – активність іонів цинку.

Концентраційним називається елемент, складений з двох однакових електродів, які відрізняються один від одного концентрацією іонів у розчині або концентрацією металу в амальгамі.

Е. р. с. мідного концентраційного елемента



дорівнює

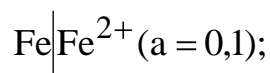
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

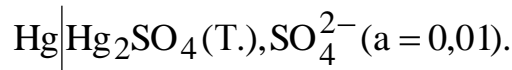
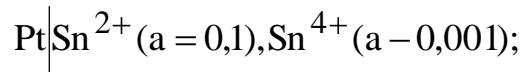
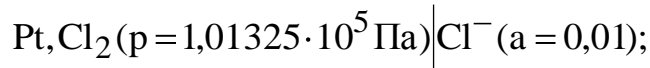
де a_1 – активність іонів Cu^+ біля негативного електрода;

a_2 – активність іонів Cu^{2+} біля позитивного електрода.

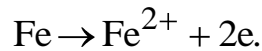
6.3.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Написати рівняння електродних процесів і визначити при 298 К потенціали таких електродів:





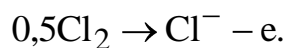
Розв'язання. Для електрода Fe/Fe²⁺ процес протікає за схемою



Потенціал електрода:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a = -0,440 + \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298 \cdot 2,303}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^7} \lg 0,1 = \\ &= -0,440 - 0,0296 = -0,4696 \text{ В}. \end{aligned}$$

Для електрода Pt, Cl₂/Cl⁻ схема процесу:



Потенціал електрода:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}_2} &= E_{\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(p_{\text{Cl}_2}^0)^{0,5}}{p_{\text{Cl}_2}^{0,5}} = 1,360 - 0,0591 \lg \frac{0,01(1,01325 \cdot 10^5)^{0,5}}{(1,01325 \cdot 10^5)^{0,5}} = \\ &= 1,360 + 0,1182 = 1,4782 \text{ В}. \end{aligned}$$

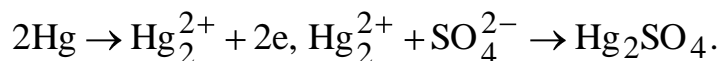
На електроді Pt/Sn²⁺, Sn⁴⁺ протікає процес за схемою



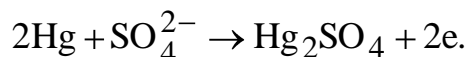
Потенціал електрода:

$$\begin{aligned} E_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} &= E_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} = 0,15 + 0,0296 \lg \frac{0,001}{0,1} = \\ &= 0,15 - 0,0591 = 0,0909 \text{ В}. \end{aligned}$$

На електроді Hg/Hg₂SO₄(т.) SO₄²⁻ протікає процес за схемою



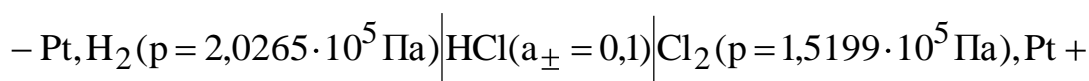
Додавши обидва рівняння, дістанемо



Потенціал електрода:

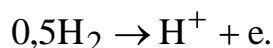
$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a = 0,615 + 0,0296 \lg 0,01 = 0,615 - 0,0592 = 0,5558\text{В}.$$

Приклад 2. Визначити потенціали електродів і е. р с. газового елемента



при 298 К.

Розв'язання. При роботі елемента на негативному електроді відбувається окислення водню за схемою

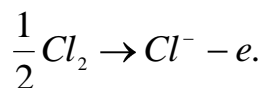


Потенціал водневого електрода:

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} (p_{\text{H}_2}^0)^{0,5}}{p_{\text{H}_2}^{0,5}} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298 \cdot 2,303}{9,65 \cdot 10^7} \cdot \lg \frac{0,1(1,01325 \cdot 10^5)^{0,5}}{(2,0265 \cdot 10^5)^{0,5}} =$$

$$= 0,0591(\lg 0,1 - 0,5 \lg 2) = 0,0591(-1 - 0,1505) = -0,068\text{В}.$$

На позитивному електроді відбувається відновлення хлору за схемою



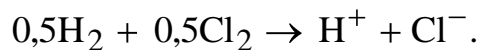
Потенціал хлорного електрода:

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} (p_{\text{Cl}_2}^0)^{0,5}}{p_{\text{Cl}_2}^{0,5}} = 1,360 - 0,0591 \lg \frac{0,1(1,01325 \cdot 10^5)^{0,5}}{(1,5199 \cdot 10^5)^{0,5}} =$$

$$= 1,360 - 0,0590(\lg 0,1 - 0,5 \lg 1,5) = 1,360 - 0,0591(-1 - 0,088) =$$

$$= 1,360 + 0,0643 = 1,4243\text{В}.$$

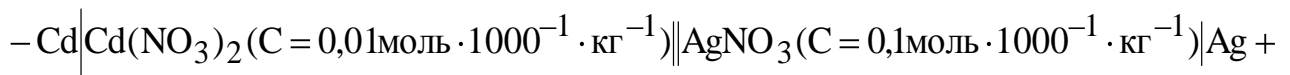
Додавши обидва рівняння реакцій, що протікають на електродах, дістанемо рівняння окислювально-відновної реакції:



Е.р.с. газового елемента

$$E = E_{\text{Cl}_2} - E_{\text{H}_2} = 1,4243 - (-0,068) = 1,4923\text{В}.$$

Приклад 3. Визначити е. р. с. елемента



при 298 К з урахуванням концентрацій і активностей іонів кадмію і срібла.

Нормальні потенціали срібла і кадмію відповідно дорівнюють 0,799 і -0,403 В.

Розв'язання. З урахуванням концентрації іонів кадмію і срібла е. р. с. елемента дорівнює

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cd}} = E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{Ag}^+}}{(C_{\text{Cd}^{2+}})^{0,5}} = \\ &= 0,799 + 0,403 + 0,0591 \lg \frac{0,1}{(0,01)^{0,5}} = 1,202 + 0,0591 \lg \frac{0,1}{0,1} = 1,202\text{В}. \end{aligned}$$

Іонна сила розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ дорівнює

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Для двовалентного юна при значенні іонної сили $3 \cdot 10^{-2}$ коефіцієнт активності $\gamma = 0,53$ (див. табл. 8 додатку). Іонна сила розчину AgNO_3 :

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2 = 0,5 (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

При $I = 0,1$ значення коефіцієнта активності одновалентного іона $\gamma = 0,78$.

$$\text{Активність іонів } \text{Cd}^{2+} : a_{\text{Cd}^{2+}} = \gamma C = 0,53 \cdot 0,01 = 5,3 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Активність іонів } \text{Ag}^+ : a_{\text{Ag}^+} = \gamma C = 0,78 \cdot 0,1 = 7,8 \cdot 10^{-2}.$$

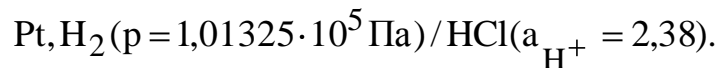
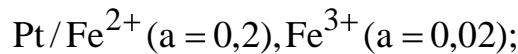
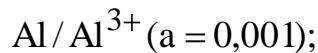
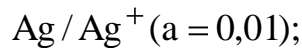
Е. р. с. елемента:

$$E = E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{(a_{\text{Cd}^{2+}})^{0,5}} = 0,799 - (-0,403) + 0,0591 \lg \frac{7,8 \cdot 10^{-2}}{(5,3 \cdot 10^{-3})^{0,5}} =$$

$$= 1,202 + 0,0018 = 1,2038 \text{ В.}$$

6.3.2 Задачі для самостійного рішення

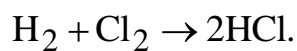
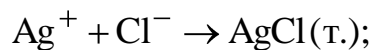
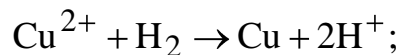
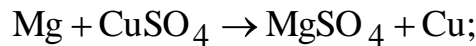
320. Написати рівняння реакцій, що протікають на електродах, і обчислити при 298 К потенціали для таких електродів:



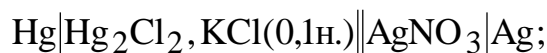
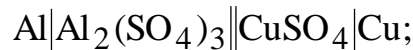
Потрібні дані взяти з табл. 9 додатку.

321. При 298 К потенціал електрода Mn/Mn^{2+} ($a = 0,001$) дорівнює 1,2688 В. Визначити нормальний потенціал електрода.

322. Як повинні бути складені елементи і електроди, щоб у них протікали реакції:



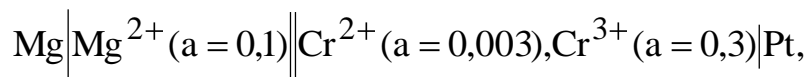
323. Обчислити нормальні (стандартні) е. р. с. для таких елементів;



Потрібні дані взяти з табл. 9 додатку.

Відповідь: 1,999; 0,627; 0,465, 0,138, 0,158 В.

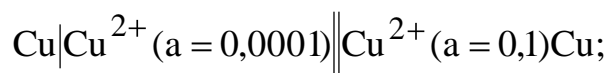
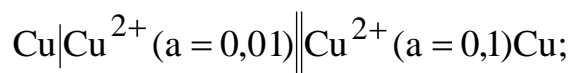
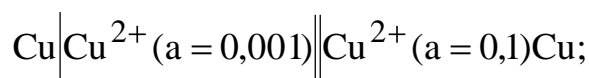
324. Написати рівняння реакції, що протікає при роботі елемента



і обчислити е. р. с. цього елемента при 298 К. Потрібні дані взяти з табл. 9 додатку.

Відповідь: 2,1028 В.

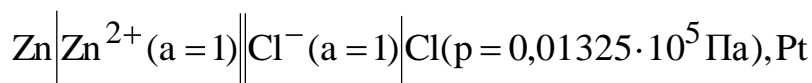
325. Обчислити е. р. е. при 298 К для таких елементів;



Написати рівняння реакцій, що протікають на позитивному і негативному електродах.

Відповідь: 0,0592; 0,0296; 0,0888 В.

326. Для елемента



обчислити е. р. с. і встановити, який з електродів електронегативний.

Потрібні дані взяти з табл 9 додатку.

Відповідь: 2,123 В.

327. Е. р. с. елемента



дорівнює 0,236 В при 298 К Написати рівняння реакції, що протікає при роботі елемента, і визначити потенціал срібного електрода, якщо потенціал каломельного електрода при 298 К дорівнює +0,334 В.

Відповідь:

328. При 298 К потенціал золотого електрода Au/Au^{3+} ($a = X$) дорівнює 1,4585 В. Визначити активність іонів золота, якщо нормальний потенціал золота дорівнює +1,498 В.

Відповідь: 0,570 В.

329. Е. р. с. елемента, складеного з насиченого каломельного і заповненого шлунковим соком водневого електродів при 298 К дорівнює 0,332 В. Потенціал насиченого каломельного електрода за нормальним водневим електродом при цій температурі дорівнює +0,242 В. Визначити рН шлунко-

вого соку.

Відповідь: 1,52.

330. Е. р. с. елемента, складеного з нормального водневого і заповненого досліджуваним розчином хінгідронного електродів, при 298 К дорівнює 0,544 В. Визначити рН досліджуваного розчину. Потенціал хінгідронного електрода при 298 К:

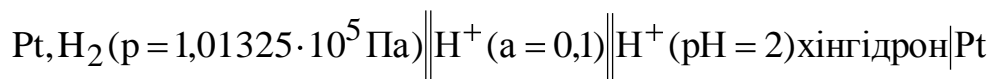
$$E_{\text{хін}} = 0,699 - 0,0592pH.$$

Відповідь: 2,62

331. Обчислити при 298 К дифузійний потенціал на межі двох розчинів NaCl. Перший розчин містить 0,05 моля NaCl у 1000 кг H₂O, другий – 0,005 моля NaCl у 1000 кг H₂O. Середні коефіцієнти активності NaCl у першому і другому розчинах відповідно дорівнюють 0,822 і 0,928. Рухливості іонів Na⁺ і Cl⁻ 5,30 і 7,64 См·м²·кекв⁻¹. Визначити знак більш концентрованого розчину NaCl.

Відповідь: 0,0101 В.

332. Визначити е. р. с. елемента



при 298 К, якщо залежність потенціалу хінгідронного електрода від рН можна визначити за рівнянням

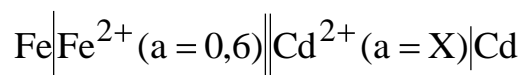
$$E_{\text{хін}} = 0,699 - 0,0592pH.$$

Відповідь: 0,6397 В.

333. Визначити е. р. с. елемента



і потенціали електродів при 298 К з урахуванням концентрації і активностей іонів Zn²⁺ Cu²⁺ якщо в 1000 кг води міститься по 0,01 моля ZnSO₄ CuSO₄. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 8 і 9 додатку. Визначити активність іонів кадмію, при якій напрям струму в елементі

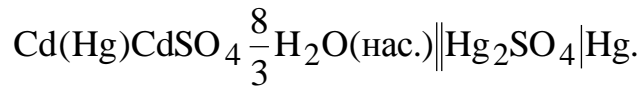


змінюється на зворотний.

Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 9 додатку.

Відповідь: 0,034.

334. Написати рівняння окислювально-відновної реакції, що протікає при роботі нормального елемента



Обчислити е. р. с. нормального елемента при 298 К з точністю до 10^{-5} В, якщо залежність е. р. с. цього елемента від температури можна визначити за рівнянням

$$E_{\text{H}} = 1,01830 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 293) - 9,5 \cdot 10^{-7} (T - 293)^2 + 1 \cdot 10^{-8} (T - 293)^3.$$

Відповідь: 1,01807 В.

335. Визначити розчинність і добуток розчинності хлориду срібла у воді при 298 К, якщо при цій температурі е. р. с. гальванічного елемента



дорівнює 0,450 В.

Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 9 додатку.

Відповідь: $1,36 \cdot 10^{-5}$ кмоль $\cdot 1000^{-1}$ кг^{-1} ; $1,85 \cdot 10^{-10}$.

6.4 Термодинаміка гальванічного елемента

Максимальна корисна робота оборотного окислювально - відновного процесу, що протікає при роботі гальванічного елемента ($p = \text{const}$ і $T = \text{const}$):

$$W_p = -\Delta G = nFE, \quad (6.45)$$

де ΔG – ізобарний потенціал окислювально-відновного процесу, що протікає на електродах, при роботі гальванічного елемента ($p = \text{const}$ і $T = \text{const}$);

n — число електронів, що беруть участь в електродному процесі;

F – число Фарадея ($9,65 \cdot 10^7$ Кл \cdot кекв $^{-1}$);

E – е. р. с. гальванічного елемента.

Залежність е. р. с. елемента від температури визначають за рівнянням

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta H_T}{nFT} + \frac{E_T}{T}, \quad (6.46)$$

де $\frac{dE}{dT}$ – температурний коефіцієнт е. р. с. елемента;

ΔH_T – зміна ентальпії системи в результаті процесу ($p = \text{const}$ і $T = \text{const}$);

E_T – е. р. с. елемента при температурі T .

Тепловий ефект реакції, що протікає на електродах під час роботи га-

льванічного елемента ($p = \text{const}$ і $T = \text{const}$):

$$\Delta H_T = -Q_p = nER \frac{dE}{dT} - nFE, \quad (6.47)$$

де Q_p – ізобарний тепловий ефект реакції.

Ентропія реакції, що протікає під час роботи гальванічного елемента:

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}, \quad (6.48)$$

де $\frac{dE}{dT}$ – температурний коефіцієнт е.р.с. елемента.

Константа рівноваги окислювально-відновної реакції, що протікає під час роботи гальванічного елемента:

$$\lg K_a = \frac{nFE^0}{2,303RT}, \quad (6.49)$$

де E^0 – стандартна е. р. с. гальванічного елемента;

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

6.4.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Е. р. с. елемента, в основі якого лежить реакція $\text{H}_2 + 2\text{AgBr} = 2\text{Ag} + 2\text{HBr}(\text{роз.})$, змінюється із зміною температури за рівнянням

$$E = 0,0731 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$

Визначити для цієї реакції ΔU , ΔH , W_p , W_v , ΔS , ΔA , ΔG при 298К.

Розв'язання. Е. р. с. елемента при 298 К знайдемо за наведеною вище формулою, підставивши значення T :

$$E = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(298 - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(298 - 298)^2 = 0,0713 \text{ В.}$$

Температурний коефіцієнт е. р. с. елемента дорівнює

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dT} &= -4,99 \cdot 10^{-4} - 3,45 \cdot 10^{-6} (2T - 2 \cdot 298) = \\ &= -4,99 \cdot 10^{-4} - 3,45 \cdot 10^{-6} (2 \cdot 299 - 2 \cdot 298) = -4,99 \cdot 10^{-4} - 3,45 \cdot 10^{-6} (+2) = \\ &= -4,99 \cdot 10^{-4} - 0,0069 \cdot 10^{-4} = -5,059 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Максимальна корисна робота елемента:

$$W_p = -\Delta G = nEF = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot 0,07131 = 13,76 \text{ МДж}.$$

Максимальна робота елемента:

$$W_p = -\Delta A = W_v + \Delta nRT = 13,76 \cdot 10^4 + (-1)8,31410^3 \cdot 298 = 11,283 \text{ МДж}.$$

Изобарний тепловий ефект реакції при 298 К:

$$\begin{aligned} Q_p = -\Delta H &= nFE - nFT \frac{dE}{dT} = 13,76 \cdot 10^6 - 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot 298 \cdot (-5,059 \cdot 10^{-4}) = \\ &= 13,76 \cdot 10^6 + 29,1 \cdot 10^6 = 42,86 \text{ МДж} \end{aligned}$$

Изохорний тепловий ефект реакції при 298 К:

$$Q_v = -\Delta U = Q_p + \Delta nRT = 42,86 \cdot 10^6 + (-1)8,314 \cdot 10^3 \cdot 298 = 40,383 \text{ МДж}$$

Ентропія реакції, що протікає при роботі елемента ($T = 298 \text{ К}$):

$$\Delta S^0 = nF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 (-5,059 \cdot 10^{-4}) = -97,64 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Приклад 2. Визначити константу рівноваги реакції $\text{CdSO}_4 + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}$ при 298 К, якщо при цій температурі потенціали цинку і кадмію відповідно дорівнюють $-0,763$ і $-0,403 \text{ В}$.

Розв'язання. Окислювально-відновна реакція протікає за схемою



Стандартна е. р. с. елемента при 298 К:

$$E^0 = E_{\text{Cd}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = -0,403 - (-0,763) = 0,36 \text{ В}.$$

Константа рівноваги реакції при 298 К:

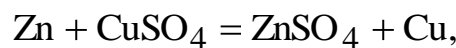
$$\lg K_a = \frac{nFE^0}{2,303RT} = \frac{2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot 0,36}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^5 \cdot 298} = \frac{6,946 \cdot 10^7}{5,705 \cdot 10^6} = 12,18$$

або

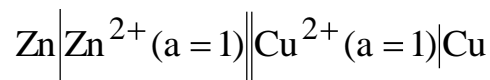
$$K_a = 1,51 \cdot 10^{12}.$$

6.4.2 Задачі для самостійного рішення

336. Обчислити максимальну корисну роботу реакції



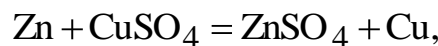
якщо стандартна е. р. с. елемента



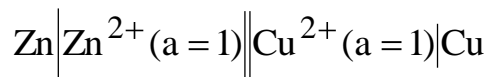
при 298 К дорівнює 1,100 В.

Відповідь: $2,123 \cdot 10^8$ Дж.

337. Визначити тепловий ефект реакції



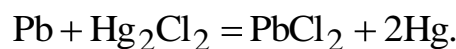
якщо е. р. с. елемента



при 298 К дорівнює 1,100 В, а температурний коефіцієнт е. р. с. дорівнює $-0,00043 \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$.

Відповідь: 237,03 МДж.

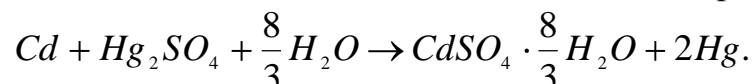
338. Е. р. с. елемента, в основі якого лежить реакція



дорівнює 0,5356 В при 298 К. Температурний коефіцієнт е. р. с. елемента дорівнює $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$. Визначити тепловий ефект і ентропію реакції.

Відповідь: 95,08 МДж; $27,92 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}$.

339. Е. р. с. елемента Вестона, в основі якого лежить реакція



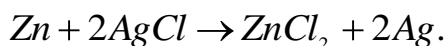
змінюється із зміною температури за рівнянням

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 293) - 9,5 \cdot 10^{-7} (T - 293)^2 + 10^{-8} (T - 293)^2.$$

Визначити е. р. с. елемента, тепловий ефект, ізобарний потенціал і ентропію реакції при 298 К.

Відповідь:

340. Е. р. с. елемента, в основі якого лежить реакція



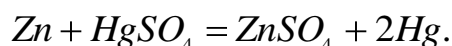
визначають за рівнянням

$$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} T.$$

Обчислити е. р. с. елемента, максимальну корисну роботу і константу рівноваги при 323 К.

Відповідь:

341. Залежність е. р. с. від температури для елемента, в якому протікає реакція



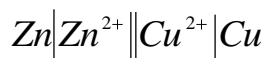
визначають за рівнянням

$$E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3} (T - 288) - 7 \cdot 10^{-6} (T - 288)^2.$$

Визначити е.р.с. елемента при 298 К і температурний коефіцієнт е. р. с. елемента.

Відповідь:

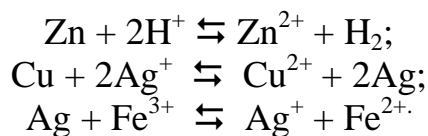
342. Визначити константу рівноваги реакції, що протікає в елементі



при 298 К. Стандартні потенціали цинку і міді при цій температурі відповідно дорівнюють -0,763 і + 0,337 В.

Відповідь:

343. Визначити константи рівноваги при 298 К для таких реакцій:

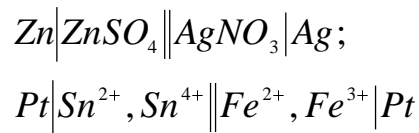


Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 9 додатку.

Відповідь:

344. Написати рівняння реакцій, що протікають під час роботи таких

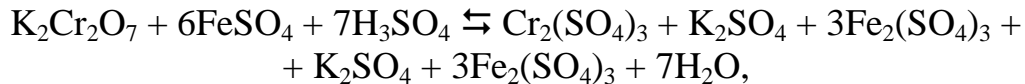
елементів:



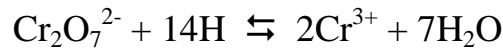
і визначити константи рівноваги для цих реакцій при 298 К. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з табл. 9 додатку.

Відповідь:

345. Визначити константу рівноваги реакції



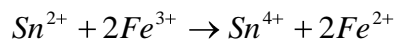
якщо нормальний потенціал $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ дорівнює +0,771 В, а нормальний потенціал



дорівнює +1,33 В.

Відповідь:

346. Визначити е. р. с. гальванічного елемента, в основі якого лежить реакція



при 298 К, якщо при цій температурі константа рівноваги дорівнює $9,8 \cdot 10^{20}$.

Відповідь:

6.5 Електроліз. Поляризація

Електролізом називається окислювально-відновний процес, що протікає на електродах під дією електричного струму.

Коли електричний струм проходить через розчин електроліту, на аноді (позитивному електроді) відбувається віддавання електронів (процес окислення), а на катоді (негативному електроді) – приєднання електронів (процес відновлення).

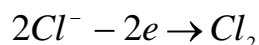
На аноді насамперед окислюються безкисневі аніони (I^- , Cl^- , Br^- та ін.), а потім вода. Якщо анодом є метал, то відбувається окислення металу.

На катоді в першу чергу відновлюються іони тих металів, які мають більш позитивний окислювально-відновний потенціал. При наявності води відбувається відновлення іонів металів, що мають позитивний потенціал (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ та ін.), і відновлення іонів деяких металів, що мають незначний негативний потенціал (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} та ін.). Вода на катоді відновлюється з утворенням водню і гідроксильних іонів.

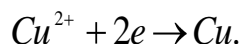
Розглянемо кілька типових випадків електролізу.

1. Електроліз розчину хлориду міді (II). При проходженні електрично-

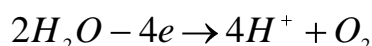
го струму через розчин CuCl_2 відбувається окислення іонів хлору на аноді за схемою



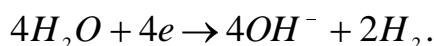
і відновлення іонів міді на катоді за схемою



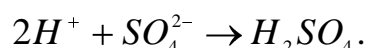
2. Електроліз розчину сульфату натрію. При проходженні електричного струму через розчин Na_2SO_4 , відбувається на аноді окислення молекул води з утворенням кисню за схемою



і відновлення молекул води на катоді до водню за схемою



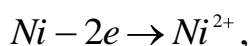
В анодному просторі утворюється сірчана кислота:



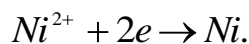
у катодному – гідроксид натрію:



3. Електроліз розчину сульфату нікелю з нікелевим анодом. При проходженні електричного струму через розчин №804 відбувається розчинення нікелевого анода за схемою



а на катоді виділяється нікель:



При електролізі завжди виникає деяка різниця потенціалів між електродами, напрямлена протилежно зовнішній напрузі, прикладеній до електродів із зовні. Це явище має назву поляризації. Хімічна поляризація виникає внаслідок того, що виділення продуктів електролізу на електродах приводить до утворення гальванічного елемента, е. р. с. якого протидіє електролізу і зумовлює поляризацію електродів.

Концентраційна поляризація виникає за рахунок зміни концентрації електроліту в анодному і катодному просторах, що приводить до виникнення концентраційного елемента, е. р. с. якого напрямлена протилежно зовнішній напрузі, прикладеній до електродів.

Е. р. с., що виникає між електродами в результаті електролізу, називається е. р. с. поляризації.

Для того щоб електроліз протікав, треба до електродів прикласти зовнішню напругу, яка трохи перевищує е.р.с. поляризації. Найменша різниця потенціалів, прикладена до електродів, при якій відбувається електроліз, називається потенціалом розкладу, або напругою розкладу електроліту. Різниця між потенціалом розкладу електроліту і е. р. с. поляризації називається перенапругою:

$$\eta = E_p - E_n, \quad (6.50)$$

де E_p – потенціал розкладу електроліту;

E_n – е. р. с. поляризації.

Коли густина струму мала, перенапруга на електроді дорівнює різниці між потенціалом виділення або розчинення речовини (потенціалом поляризаційного електрода) і рівноважним потенціалом електрода:

$$\eta = E_{\text{вид}} - E_{\pm}, \quad (6.51)$$

де $E_{\text{вид}}$ – потенціал виділення речовини (потенціал поляризаційного електрода);

E_{\pm} – рівноважний потенціал електрода.

Кількість речовини, що виділяється на електродах, прямо пропорційна силі струму і часу його проходження, тобто прямо пропорційна кількості електрики, яка пройшла (закон Фарадея):

$$m = \frac{EIt}{F} = \frac{EIt}{9,65 \cdot 10^7}, \quad (6.52)$$

де m – маса речовини, що виділилася при електролізі, кг;

I – сила струму, А;

t – час, с;

E – хімічний еквівалент;

F – число Фарадея ($9,65 \cdot 10^7$ Кл·кекв⁻¹).

Якщо час подати в годинах, то рівняння (6.52) матиме вигляд:

$$m = \frac{EIt}{2,68 \cdot 10^4}, \quad (6.53)$$

де t – час, год.

Для виділення одного кілоеквівалента будь-якої речовини треба пропустити 96 495 600 або округлено $9,65 \cdot 10^7$ Кл електрики. Це число називається числом Фарадея.

Виходом за струмом називається відношення кількості практично виділеної при електролізі речовини до тієї кількості, яка повинна була б виділитися за законом Фарадея:

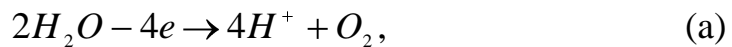
$$\eta = \frac{m_{np}}{m_T} \cdot 100\%, \quad (6.54)$$

де m_{np} – кількість виділеної речовини;
 m_T – кількість речовини, розрахована за законом Фарадея.

6.5.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Через розчин CuSO_4 пропущено струм силою 5 А протягом 7 год. Визначити кількість виділених міді і кисню. Яка кількість H_2SO_4 утворилася в розчині?

Розв'язання. При електролізі розчину CuSO_4 на аноді виділяється кисень за схемою



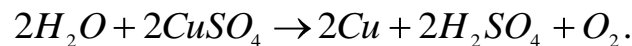
і на катоді мідь за схемою



В анодному просторі утворюється сірчана кислота, кількість якої визначається кількістю утворених іонів H^+



Додавши рівняння (а), (б) і (в), дістанемо



Хімічний еквівалент кисню дорівнює

$$E_0 = \frac{15,999}{2} = 7,999.$$

Маса виділеного кисню:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{EIt}{2,68 \cdot 10^4} = \frac{7,999 \cdot 5 \cdot 7}{2,68 \cdot 10^4} = 0,01045 \text{ кг}.$$

Об'єм кисню в стандартних умовах:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{mRT}{Mp} = \frac{0,01045 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298}{31,998 \cdot 1,01325 \cdot 10^5} = 7,99 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Хімічний еквівалент міді

$$E_{Cu} \frac{63,54}{2} = 31,77.$$

Кількість виділеної міді:

$$m_{Cu} = \frac{EIt}{2,68 \cdot 10^4} = \frac{31,77 \cdot 7 \cdot 5}{2,68 \cdot 10^4} = 0,0415 \text{ кг.}$$

Хімічний еквівалент сірчаної кислоти:

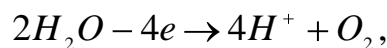
$$E_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98,076}{2} = 49,038.$$

Кількість утвореної сірчаної кислоти:

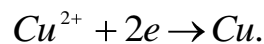
$$m_{H_2SO_4} = \frac{EIt}{2,64 \cdot 10^4} = \frac{49,038 \cdot 7 \cdot 5}{2,64 \cdot 10^4} = 0,064 \text{ кг.}$$

Приклад 2. Для міднення деталей часто застосовують розчин, що містить $CuSO_4$ і H_2SO_4 . Чи можна виділити на катоді мідь повністю без виділення водню? Перенапругу кисню на платиновому електроді вважати такою, що дорівнює 0,45 В, а перенапругу водню на мідному електроді 0,23 В. Нормальні потенціали міді і кисню відповідно дорівнюють +0,337 і +1,229В.

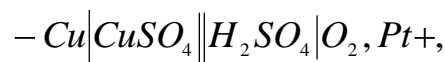
Розв'язання. При електролізі розчину $CuSO_4$ на аноді виділяється кисень за схемою



а на катоді – мідь:



З продуктів електролізу утворюється гальванічний елемент:



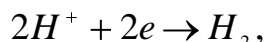
е. р. с. якого (е. р. с. поляризації) дорівнює

$$E_n = E_{O_2} - E_{Cu} = 1,229 - 0,337 = 0,892 \text{ В.}$$

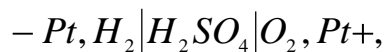
Перенапруга міді на катоді дуже незначна і нею можна знехтувати. Отже, потенціал розкладу $CuSO_4$ дорівнюватиме

$$E_p = E_n + \eta = 0,892 + 0,45 = 1,342B.$$

У тому ж випадку, коли відбувається відновлення іонів H^+ на катоді за схемою



виникає гальванічний елемент



е. р. с. поляризації якого дорівнює

$$E_n = E_{O_2} - E_{H_2} = 1,229 - 0 = 1,229B.$$

Перенапруга елемента:

$$\eta = \eta_{H_2} + \eta_{O_2} = 0,23 + 0,45 = 0,68B.$$

Потенціал розкладу H_2SO_4 :

$$E_p = E_n + \eta = 1,229 + 0,68 = 1,909B.$$

З порівняння потенціалів розкладу $CuSO_4$ і H_2SO_4 бачимо, що практично можна виділити з розчину всю мідь без виділення на катоді водню. Напруга повинна бути не вищою за 2,0 В.

6.5.2 Задачі для самостійного рішення

347. Написати рівняння реакцій, Що протікають на графітових електродах при електролізі водних розчинів таких електролітів: $NiCl_2$, $NaBr$, K_2CO_3 , $Ba(OH)_2$ і H_3PO_4 .

348. Написати рівняння реакцій, що протікають на електродах при електролізі водних розчинів таких електролітів: $CuSO_4$, $CaCl_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ і $NiSO_4$. Як анод використовується мідна пластинка.

349. Струм силою 5 А проходить через розчин $CuSO_4$ протягом 60 хв. Визначити масу виділеної міді.

Відповідь: $5,929 \cdot 10^{-3}$ кг.

350. Визначити об'єм водню, виділеного при електролізі розбавленого розчину Na_2SO_4 при 298 К і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па протягом 30 хв, якщо сила струму дорівнює 2,5 А.

Відповідь: 0,57 л.

351. Скільки часу треба пропускати струм силою 0,5 А через 0,5 л 0,1 М розчину $AgNO_3$, щоб повністю виділити срібло з розчину?

Відповідь: 2 год 41 хв, або 9646 с.

352. Через розчин CoSO_4 пропущено струм (120 А·год). На катоді виділилося 0,115 кг кобальту. Визначити вихід за струмом.

Відповідь: 87,18 %.

353. Визначити е. р. с. поляризації при електролізі CuCl_2 , якщо відомо, що температура дорівнює 298 К і що при цій температурі нормальні електродні потенціали міді і хлору відповідно дорівнюють 0,337 і 1,360 В.

Відповідь: 1,023 В.

354. Обчислити потенціал розкладу CdSO_4 на платинових електродах, якщо перенапряга кисню на аноді дорівнює 0,45 В. Нормальні потенціали кадмію і кисню відповідно дорівнюють – 0,403 В і 1,229 В. Перенапрягою кадмію на катоді знехтувати.

Відповідь: 2,082 В.

355. Визначити величину перенапряги водню на свинцевому катоді, якщо при електролізі розчину H_2SO_4 з платиновим анодом потенціал розкладу дорівнює 2,69 В. Перенапрягу кисню на платиновому електроді вважати такою, що дорівнює 0,45 В, нормальний потенціал кисню дорівнює 1,229 В.

Відповідь: 1,011 В.

356. Визначити додаткову витрату електроенергії в кіловат-годинах на 1 т водню, якщо перенапряга водню при електролізі водного розчину електроліту дорівнює 0,25 В.

Відповідь: $6,65 \cdot 10^3$ кВт·год.

357. Визначити потенціал розкладу NiSO_4 при електролізі цієї солі з платиновими електродами. Нормальні потенціали нікелю і кисню відповідно дорівнюють –0,25 і 1,229В. Вважати, що перенапряга кисню на платині дорівнює 0,45 В.

Відповідь: 1,929 В.

358. Металеву деталь, поверхня якої дорівнює $0,2 \text{ м}^2$, покривають шаром електролітичне осадженого нікелю товщиною 0,2 см. Скільки часу потрібно на осадження нікелю, якщо сила струму дорівнює 50 А і вихід за струмом становить 90%? Густина нікелю – $9 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Відповідь: 7 год 18 хв. 20 с, або $2,629 \cdot 10^3$ с.

7. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

7.1 Швидкість хімічної реакції. Кінетична класифікація реакції

Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. Поступово зміна концентрації реагуючої речовини за одиницю часу зменшується, а отже, зменшується весь час і швидкість реакції від певної величини до нуля.

Середня швидкість хімічної реакції за певний проміжок часу $t_2 - t_1$.

$$\bar{v} = \mp \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}, \quad (7.1)$$

де C_1 – концентрація реагуючої речовини до моменту часу t_1 ;
 C_2 – концентрація цієї самої речовини до моменту часу t_2 ;
 $C_2 - C_1$ – зміна концентрації реагуючої речовини за проміжок часу $t_2 - t_1$.

Істинну швидкість реакції в певний момент часу можна визначити за формулою

$$v = \mp \frac{dC}{dt}, \quad (7.2)$$

де dC – нескінченно мала зміна реагуючої речовини за нескінченно малий проміжок часу dt .

Швидкість реакції завжди вважається додатною величиною. У тому випадку, коли швидкість реакції визначають через зміну концентрації початкової речовини за одиницю часу ($C_2 - C_1 < 0$), праву частину рівнянь (7.1) і (7.2) треба брати із знаком мінус, а у випадку, коли швидкість реакції визначають через зміну концентрації кінцевої речовини, праву частину рівнянь (7.1) і (7.2) слід брати із знаком плюс.

Швидкість гомогенної реакції залежить від природи і концентрації реагуючих речовин, температури і природи каталізатора.

При сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин (закон діючих мас).

Закон діючих мас справедливий для реакцій, що протікають між ідеальними газами і в розбавлених розчинах.

Для реакції $aA + bB = cC + dD$ істинну швидкість реакції згідно з законом діючих мас визначають за рівнянням

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = K C_A^a C_B^b, \quad (7.3)$$

де dC_A – зміна концентрації реагуючої речовини А за нескінченно малий проміжок часу dt ;

C_A – концентрація реагуючої речовини А в певний момент часу, моль·м⁻³;

C_B – концентрація реагуючої речовини В в певний момент часу, моль·м⁻³;

a – число молів речовини А;

b – число молів речовини В,

K – константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури і природи каталізатора і чисельно дорівнює швидкості ре-

акції, якщо добуток концентрації реагуючих речовин дорівнює одиниці ($C_A^a C_B^b = 1$):

$$v = -\frac{C_A}{dt} = K. \quad (7.4)$$

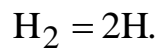
При певній температурі константа швидкості реакції визначає вплив природи реагуючих речовин на швидкість реакції

Молекулярність реакції визначається числом молекул, що одночасно беруть участь в акті хімічного перетворення. За цією ознакою реакції поділяють на одномолекулярні, двомолекулярні і тримолекулярні.

Імовірність одночасного зіткнення більше двох молекул реагуючих речовин мізерно мала, тому тримолекулярні реакції бувають дуже рідко. Реакцій вищої молекулярності практично не спостерігалося.

Більшість реакцій – це складні реакції, що складаються з одно- або двомолекулярних реакцій, які протікають між собою паралельно або послідовно.

До одномолекулярних реакцій належать деякі реакції розкладу:

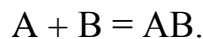


Швидкість одномолекулярної реакції можна записати рівнянням

$$v = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = KC_{H_2}, \quad (7.5)$$

де C_{H_2} – концентрація молекулярного водню, моль·м⁻³.

До двомолекулярних реакцій належать реакції, в акті хімічного перетворення яких беруть участь дві молекули різного або однакового виду:



Швидкість двомолекулярної реакції визначаємо за рівнянням

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A C_B, \quad (7.6)$$

де C_A – концентрація реагуючої речовини А,

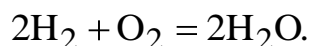
C_B – концентрація реагуючої речовини В.

У випадку, коли $C_A = C_B = C$, рівняння швидкості двомолекулярної реакції набирає вигляду

$$v = -\frac{dC}{dt} = KC^2, \quad (7.7)$$

де C – концентрація реагуючої речовини.

Прикладом тримолекулярної реакції може бути утворення водяної пари з водню і кисню:



Швидкість цієї реакції дорівнює

$$v = -\frac{dC}{dt} = K C_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}_2}, \quad (7.8)$$

де C_{H_2} – концентрація водню;

C_{O_2} – концентрація кисню.

Порядок реакції визначається сумою показників степенів концентрацій у виразі закону діючих мас (7.5), (7.6), (7.7) і (7.8). За цією ознакою реакції поділяють на реакції першого, другого і третього порядку.

До реакцій першого порядку належать реакції, для яких сума показників степенів концентрацій дорівнює одиниці ($n = 1$).

Після інтегрування рівняння реакції першого порядку (7.5) дістанемо рівняння, що визначає залежність концентрації, реагуючої речовини від часу:

$$C = C_0 e^{-Kt}, \quad (7.9)$$

де C_0 – початкова концентрація речовини;

C – концентрація речовини в певний момент часу t .

Розв'язавши рівняння (7.9) відносно K , дістанемо:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (7.10)$$

З цього рівняння видно, що розмірність константи швидкості реакції першого порядку t^{-1} (с^{-1} , хв^{-1}).

Якщо позначити зменшення концентрації реагуючої речовини до моменту часу t через C_x ($C_x = C_0 - C$), то рівняння (VII, 10) матиме вигляд:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}. \quad (7.11)$$

Константа швидкості реакції першого порядку обернено пропорційна періоду піврозпаду:

$$K = \frac{\ln 2}{\tau}, \quad (7.12)$$

де τ – період піврозпаду (проміжок часу, протягом якого прореагує

половина взятої кількості речовини).

До реакцій другого порядку належать реакції, для яких сума показників степенів концентрацій дорівнює двом ($n = 2$).

Після інтегрування рівняння (7.7) дістанемо:

$$K = \frac{C_0 - C}{tC_0C}, \quad (7.13)$$

або

$$K = \frac{C_x}{tC_0(C_0 - C_x)}, \quad (7.14)$$

де C_0 – початкова концентрація реагуючої речовини;

C – концентрація реагуючої речовини в певний момент часу t ,

C_x – зменшення концентрації реагуючої речовини, що відбулося з початку реакції до моменту часу t ;

$C_0 - C_x$ – концентрація реагуючої речовини до певного моменту часу t .

У випадку, коли початкові концентрації реагуючих речовин А і В не рівні ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$), то після інтегрування рівняння (VII,6) дістанемо:

$$K = \frac{2,303}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \cdot \lg \frac{(C_{0,A} - C_x)C_{0,B}}{(C_{0,B} - C_x)C_{0,A}}, \quad (7.15)$$

де $C_{0,A}$ – початкова концентрація реагуючої речовини А;

$C_{0,B}$ – початкова концентрація реагуючої речовини В;

$C_0 - C_x$ – зменшення концентрації реагуючих речовин А і В за певний проміжок часу t .

Розмірність константи реакції другого порядку – моль⁻¹·м³·сек.⁻¹, або моль⁻¹·м³·хв.⁻¹.

Період піврозпаду реакції другого порядку

$$\tau = \frac{1}{KC_0}, \quad (7.16)$$

де K – константа швидкості реакції другого порядку;

C_0 – початкова концентрація реагуючої речовини

Для реакції третього порядку ($n = 3$) при умові $C_{0,A} = C_{0,B} = C_{0,C} = C_0$ швидкість реакції і константу швидкості можна записати рівняннями

$$v = -\frac{dC}{dt} = K(C_0 - C_x)^3; \quad (7.17)$$

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(C_0 - C_x)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right], \quad (7.18)$$

де C_0 – початкова концентрація реагуючої речовини,

C_x – зменшення концентрації реагуючої речовини за проміжок часу t .

Період піврозпаду реакції третього порядку дорівнює

$$\tau = \frac{3}{2KC_0^2}, \quad (7.19)$$

де K – константа швидкості реакції третього порядку;

C_0 – початкова концентрація реагуючої речовини

Для реакції нульового порядку ($n = 0$) швидкість процесу не залежить від концентрації реагуючої речовини і швидкість реакції дорівнює константі швидкості реакції.

Для одномолекулярної оборотної реакції, що протікає за схемою $A \rightleftharpoons B$, швидкість реакції в певний момент часу дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій

$$\frac{dC_x}{dt} = K_1(C_{0,A} - C_x) - K_2(C_{0,A} + C_x), \quad (7.20)$$

де K_1 – константа швидкості прямої реакції;

K_2 – константа швидкості зворотної реакції;

$C_{0,A}$ – початкова концентрація речовини А;

$C_{0,B}$ – початкова концентрація речовини В;

C_x – зміна концентрації реагуючих речовин А і В за певний проміжок часу

Порядок реакції можна визначити методом обчислення константи швидкості. Цей метод полягає ось у чому підставляємо дослідні дані в рівняння константи швидкості (першого або другого порядку). Якщо підставлення різних даних дає однакове значення K , то реакцію вважають реакцією відповідного порядку (першого або другого – це залежить від рівняння константи, в яке підставляли дослідні дані).

Порядок реакції можна також визначити методом розрахунку періоду піврозпаду за формулою

$$n = \frac{\lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\lg \frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}} + 1, \quad (7.21)$$

де τ_1 – період піврозпаду при початковій концентрації $C_{0,1}$;
 τ_2 – період піврозпаду при початковій концентрації $C_{0,2}$.

7.1.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Як зміниться швидкість реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{рід.})$, якщо тиск збільшити в 5 раз?

Розв'язання. Якщо позначити початкову концентрацію водню через C_{H_2} , а кисню – через C_{O_2} , то швидкість реакції при початковому тиску буде

$$v_1 = K C_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}_2}. \quad (\text{а})$$

При збільшенні тиску в 5 раз концентрація водню і кисню збільшиться в стільки ж разів і буде $5C_{\text{H}_2}$; $5C_{\text{O}_2}$.

Рівняння швидкості реакції при збільшенні тиску в 5 раз набере вигляду

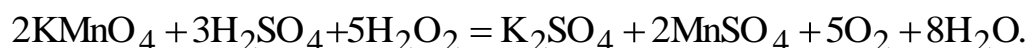
$$v_2 = K(5C_{\text{H}_2})^2 5C_{\text{O}_2} = 125K C_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}_2}. \quad (\text{б})$$

З рівнянь (а) і (б) випливає, що при підвищенні тиску в 5 раз швидкість реакції збільшується в 125 раз.

Приклад 2. Визначити середнє значення константи швидкості реакції першого порядку розкладу H_2O_2 у водному розчині, якщо на титрування однакових об'ємів витрачено такий об'єм розчину KMnO_4 .

t – час взяття проб від початку досліду, хв . . .	0	10	20	30
V – об'єм розчину KMnO_4 , мл	21,6	12,4	7,2	4,1

Розв'язання.



Константа швидкості реакції першого порядку.

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Початкова концентрація $C_0 = 21,6$ мл, а концентрація для відповідних

моментів часу. 12,4; 7,2 і 4,1 мл.

Константа швидкості реакції розкладу H_2O_2 для кожної проби розчину H_2O_2 :

$$K_1 = \frac{2,303}{10} \lg \frac{21,6}{12,4} = 0,0555 \text{ хв}^{-1};$$

$$K_2 = \frac{2,303}{20} \lg \frac{21,6}{7,2} = 0,05495 \approx 0,0550 \text{ хв}^{-1};$$

$$K_3 = \frac{2,303}{30} \lg \frac{21,6}{4,1} = 0,0554 \text{ хв}^{-1}.$$

Середнє значення константи швидкості реакції розкладу H_2O_2

$$K = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} = \frac{0,0555 + 0,0550 + 0,0554}{3} = 0,0553 \text{ хв}^{-1}.$$

Приклад 3. Розклад N_2O_5 є реакцією першого порядку, константа швидкості якої дорівнює $0,002 \text{ хв}^{-1}$.

Визначити, скільки процентів N_2O_5 розкладеться за 5 год.

Розв'язання. Беремо початкову концентрацію N_2O_5 за 100% ($C_0 = 100$), а кількість N_2O_5 , розкладеного за 5 год, позначимо через C_x .

Константа швидкості реакції першого порядку

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}.$$

Підставимо числові значення K , C_0 і t в це рівняння:

$$0,002 = \frac{2,303}{5 \cdot 60} \lg \frac{100}{100 - C_x},$$

і розв'язуємо рівняння відносно C_x

$$\lg(100 - C_x) = \lg 100 - \frac{0,002 \cdot 5 \cdot 60}{2,303} = 2 - 0,2606 = 1,7394,$$

або

$$100 - C_x = 54,88,$$

Звідки

$$C_x = 100 - 54,88 = 45,12\%.$$

Приклад 3. Визначити порядок реакції $2CO = CO_2 + C$ при 583,2 К, якщо в одному випадку тиск за 30 хв зменшився від $1,049 \cdot 10^5$ до $0,924 \cdot 10^5$ Па, а в другому за той самий проміжок часу – від $0,714 \cdot 10^5$ до $0,624 \cdot 10^5$ Па ($V = \text{const}$).

Розв'язання. Константа швидкості реакції першого порядку дорівнює для першого випадку:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{2,303}{30} \lg \frac{1,049 \cdot 10^5}{0,924 \cdot 10^5} = 0,00422 \text{ хв}^{-1},$$

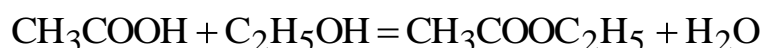
для другого випадку

$$K_1 = \frac{2,303}{30} \lg \frac{0,714 \cdot 10^5}{0,624 \cdot 10^5} = 0,00449 \text{ хв}^{-1}.$$

Оскільки маємо майже однакові значення константи швидкості для першого і другого випадків, то можна вважати, що розглядувана реакція є реакцією першого порядку.

7.1.2 Задачі для самостійного рішення

359. 1 л 2 М розчину CH_3COOH змішали з 1 л 3 М розчину C_2H_5OH . Визначити швидкість реакції утворення етилацетату



в початковий момент. Як зміниться початкова швидкість, якщо перед змішуванням розчини розбавити однаковими об'ємами води?

Відповідь: 1,5 К у 4 рази.

360. Константа швидкості реакції $A + 2B = AB_2$ дорівнює $5 \cdot 10^{-3}$ кмоль²·м⁶·с⁻¹. Визначити швидкість реакції при $C_A = 0,5$ кмоль·м⁻³ і $C_B = 0,4$ кмоль·м⁻³

Відповідь: $4 \cdot 10^{-4}$ кмоль·м³·с⁻¹.

361. Обчислити константу швидкості реакції утворення фосгену $CO + Cl_2 = COCl_2$, якщо при 300 К кількість реагуючих речовин змінюється так:

t, хв	0	12	24
C – концентрація CO або Cl ₂ , моль·м ⁻³ ...	0,01873	0,01794	0,01734

Визначити концентрацію початкових речовин через 3 год після початку реакції.

Відповідь: $0,1872$ кмоль·м³·хв⁻¹; $1,15 \cdot 10^{-4}$ кмоль·м⁻¹.

362. Константа швидкості реакції першого порядку дорівнює $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$. Визначити, скільки процентів вихідної речовини розкладеться за 10 хв і скільки часу потрібно для розкладу 99% вихідної речовини.

Відповідь: 40,57 %; 88 хв. 36 с.

363. У медицині для лікування раку застосовують радіоактивний кобальт $^{60}_{27}\text{Co}$ з періодом піврозпаду 1826 діб. Визначити константу розпаду ізотопу кобальту і число атомів кобальту, які розпалися протягом доби в 1 мг Co.

Відповідь: $3,797 \cdot 10^{-4}$ доби; $5,11 \cdot 10^{16}$ атомів.

364. Активність ізотопу полонію $^{210}_{84}\text{Po}$ за 35 діб зменшилася на 16,1%. Визначити константу розпаду, період піврозпаду і час, протягом якого розпадається 90% вихідної кількості ізотопу полонію.

Відповідь: $5,15 \cdot 10^{-3}$, 138,2, 460,3 доби.

365. Зразок ураніту містить 61,14 % урану $^{238}_{92}\text{U}$ і 18,10% свинцю. Атомна маса свинцю дорівнює 206,06. Визначити вік мінералу (мінімальний вік земної кори), якщо період піврозпаду урану $^{238}_{92}\text{U}$ становить $1,644 \cdot 10^{12}$ доби.

366. Речовину А змішано в рівних кількостях з речовинами В і С. Через 10 хв половина речовини А прореагувала. Скільки залишиться речовини через 20 хв, якщо відповідна реакція: 1) першого порядку, 2) другого порядку, 3) третього порядку і 4) нульового порядку.

Відповідь: 25; 33,3; 37,8; 100 %.

367. Окислення FeCl_2 , за допомогою KCl_3 при наявності HCl є реакцією третього порядку. Якщо час виражати в хвилинах, а концентрацію в кіломолях на 1 м^3 , то константа швидкості цієї реакції приблизно дорівнює одиниці. Визначити, яка буде концентрація FeCl_2 через 20 хв після початку реакції, якщо початкові концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють $0,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Відповідь: $0,08 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

368. Перекис водню при наявності колоїдальної платини розкладається з виділенням кисню: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

В одному з дослідів дістали такі результати:

t, хв	10	30	∞
$\text{V}_{\text{O}_2}, \text{см}^8$	3,3	8,1	15,6

Визначити порядок реакції, константу швидкості реакції і знайти час, протягом якого розкладеться 50% початкової кількості H_2O_2 .

Відповідь: Перший, $2,409 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$; 28,78 хв.

369. Відновлення оксиду азоту (II) воднем протікає за таким рівнянням: $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{рід.})$. Якщо вихідні гази взяти в еквівалентних кількостях при $p = 0,454 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то протягом 102 с тиск їх зменшується вдвічі; якщо ж початковий тиск дорівнює $0,384 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то він зменшується вдвічі через 140 с. Визначити порядок реакції.

Відповідь: Третій.

370. Було знайдено, що в деякій реакції при зміні початкової концентрації від 0,502 до 1,007 моль·м⁻³ період піврозпаду зменшується від 51 до 26 с. Визначити порядок і константу швидкості цієї реакції.

Відповідь: Другий, 0,0386 кмоль⁻¹·м³·с⁻¹.

371. Перетворення роданіду амонію NH₄NCSC₃ в тіосечовину.(NH₂)₂CS є оборотною одномолекулярною реакцією. Для цієї реакції знайдено такі експериментальні дані:

t, хв	0	19	38	60
Кількість прореагованого NH ₄ NCSC ₃ , %	2,0	6,9	10,4	13,6

Після досягнення стану рівноваги 21,2% роданіду амонію перетворюється в тіосечовину.

Визначити константу рівноваги і константи швидкості прямої і зворотної реакцій.

Відповідь: 0,269; 1,62·10⁻³; 6,0·10⁻³ хв.

372. Концентрація атомів трітія в повітрі приблизно 5·10⁻¹⁵ моль/л. Період напіврозпаду трітія біля 12 років. Через скільки років розпадеться 90% трітія, який мається в повітрі? Поповнення складу трітія в повітрі за рахунок реакції синтезу не враховувати.

Відповідь: 10⁸ років.

373. Бімолекулярна реакція, для якої c_A = c_B, проходить за 10 хв на 25%. Скільки треба часу, щоб реакція пройшла на 50% за тієї ж температури?

Відповідь: 77 %.

374. Константа швидкості реакції CH₃COOC₂H₅+NaOH = CH₃COONa+ C₂H₅OH дорівнює 5,4 хв⁻¹·моль⁻¹·л. Визначте кількість (%) ефіру, яка прореагувала за 10 хв: 1) якщо початкові концентрації луку й ефіру 0,02 моль/л; 2) якщо концентрація луку 0,02 моль/л, а ефіру 0,01 моль/л.

Відповідь: 37,8 ; 77,8 %.

375. За певної температури 0,01 н. розчин уксусноетілового ефіру омилюється 0,002 н. розчином NaOH за 23 хв на 10%. Через скільки хвилин він буде омилен до такого ж ступеня 0,005 н. розчином NaOH, якщо реакція омилювання ефіру – реакція другого порядку, а луги дисоційовані повністю?

Відповідь: 14 хв.

376. Розрахуйте константу швидкості [см³/(моль·с); л/(моль·с) і л/(моль·хв)], якщо швидкість реакції другого порядку 4,5·10⁻⁷ моль/см³·с за концентрацією одного реагенту 1,5·10⁻² моль/л і другого 2,5·10⁻³ моль/л.

Відповідь: 4,5·10⁻⁵.

377. Визначить порядок реакції 2CO = CO₂ + C за 583,2 К, якщо тиск за 30 хв зменшиться з 1,049·10⁵ до 0,942·10⁵ Па, а потім за той же проміжок часу з 0,714·10⁵ до 0,624·10⁵ Па (V = const).

Відповідь: Перший.

378. В деякій реакції при зміні початкової концентрації від 0,502 до 1,007 моль/л період напіврозпаду зменшується від 51 до 26 с. Обчисліть порядок цієї реакції й константу швидкості.

Відповідь: Другий.

379. Визначте порядок реакції $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ при 583,2 К, якщо тиск за 30 хв зменшився з $1,049 \cdot 10^5$ до $0,924 \cdot 10^6$ Па, а потім за той же проміжок часу з $0,714 \cdot 10^5$ Па ($V = \text{const}$).

Відповідь: Перший.

380. Визначте порядок для реакції конверсії пари-водню в орто-водень при 923 К, користуючись залежністю між часом напівперетворення і тиском. Значення тиску Р і часу напівперетворення пари-водню в орто-водень при 923 К наступні:

$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,067	0,133	0,267	0,533
t 1/2, з	648	450	318	222

Відповідь: Другий.

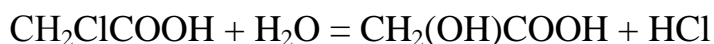
381. При 583,2 К $\text{AsH}_{3(r)}$ розкладається з утворенням твердого миш'яку і газоподібного водню. Під час реакції тиск змінювався таким чином (тиск пари миш'яку в увагу не приймається):

t, год	0	5,5	6,5	8
$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,978	1,074	1,091	1,114

Визначте порядок реакції розкладання К $\text{AsH}_{3(r)}$ і обчисліть константу швидкості ($V = \text{const}$).

Відповідь: Другий.

382. Монохлоруксусная кислота при 298 К взаємодіє з водою (вода у великому надлишку):



За ходом реакції стежили за допомогою відбору проб, які відтитрували лугом. Результати титрування проб однакового об'єму розчином лугу:

t, хв	0	600	780	2070
Кількість лугу, cm^3	0,978	1,074	1,091	1,114

Визначте порядок реакції, обчисліть константу швидкості і розрахуйте, скільки часу після початку реакції необхідний, щоб всі три кислоти були присутні в еквівалентних кількостях.

Відповідь: Перший.

7.2 Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації

Залежність константи швидкості реакції від температури визначають за рівнянням Арреніуса

$$\ln K = -\frac{E^*}{RT} + B, \quad (7.22)$$

де E^* – енергія активації реакції, Дж·моль⁻¹,

K – універсальна газова стала (8,314 кДж·моль⁻¹·К⁻¹);

B – стала.

Енергія активації – це мінімальний (порівняно з середньою величиною) надлишок енергії ластинок реагуючої речовини в момент їх участі в акті хімічного перетворення.

Енергію активації можна обчислити за формулою

$$E^* = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}, \quad (7.23)$$

де K_{T_1} – константа швидкості реакції при температурі T_1 ;

K_{T_2} – константа швидкості реакції при температурі T_2 .

При підвищенні температури на 10 К швидкість реакції збільшується приблизно в 2-4 рази (правило Вант-Гоффа).

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma \frac{T_2 - T_1}{10}, \quad (7.24)$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

При однаковій початковій концентрації реагуючих речовин добуток константи швидкості реакції на період піврозпаду є сталою величиною для певної реакції при будь-якій температурі:

$$K_{T_1} \tau_{T_1} = K_{T_2} \tau_{T_2} = \text{const}, \quad (7.25)$$

де τ_{T_1} – період піврозпаду речовини при температурі

T_1 ; τ_{T_2} – період піврозпаду речовини при температурі T_2 .

7.2.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Константа швидкості реакції $C + O_2 = CO_2$ змінюється із зміною температури так:

T, K	773	873	973	1073	1173	1273
$K \cdot X_B^{-1}$	0,073	0,447	2,15	6,81	13,72	19,49

На основі наведених даних визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції для кожного температурного інтервалу і температурний коефіцієнт швидкості реакції в межах від 773 до 1273 К.

Розв'язання. Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі між 773 і 873 К можна знайти з рівняння (7.26), підставивши значення T і розв'язавши його відносно $\lg \gamma^1$:

$$\lg \gamma^I = \frac{10 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1} = \frac{10 \lg \frac{0,447}{0,073}}{873 - 773} = \frac{10 \cdot 0,7870}{100} = 0,0787,$$

або

$$\gamma^I = 1,199.$$

Температурний коефіцієнт швидкості реакції в межах 873 і 973 К:

$$\lg \gamma^{II} = \frac{10 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1} = \frac{10 \lg \frac{2,15}{0,447}}{973 - 873} = \frac{10 \cdot 0,6821}{100} = 0,0682,$$

або

$$\lg \gamma^{II} = 1,17.$$

Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі 973 і 1073 К:

$$\lg \gamma^{III} = \frac{10 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1} = \frac{10 \lg \frac{6,81}{2,15}}{1073 - 973} = \frac{10 \cdot 0,5007}{100} = 0,0501,$$

або

$$\lg \gamma^{III} = 1,123.$$

Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі 1073 і 1173 К:

$$\lg \gamma^{IV} = \frac{10 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1} = \frac{10 \lg \frac{13,72}{6,81}}{1173 - 1073} = \frac{10 \cdot 0,3042}{100} = 0,0304,$$

або

$$\lg \gamma^{IV} = 1,073.$$

Температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервалі 1173 і 1273 К:

$$\lg \gamma^V = \frac{10 \lg \frac{19,49}{13,72}}{1273 - 1173} = \frac{10 \cdot 0,1525}{100} = 0,0153,$$

або

$$\gamma^V = 1,036.$$

Середній температурний коефіцієнт швидкості реакції в інтервал температур від 773 до 1273 К дорівнюватиме:

$$\gamma = \frac{\gamma^I + \gamma^{II} + \gamma^{III} + \gamma^{IV} + \gamma^V}{5} = \frac{1,199 + 1,17 + 1,123 + 1,073 + 1,036}{5} = 1,12.$$

Приклад 2. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури від 293 до 373 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3?

Розв'язання. Якщо добуток концентрації реагуючих речовин дорівнює одиниці, то швидкість реакції дорівнює константі швидкості реакції. При цих умовах швидкість реакції при температурі T_2 дорівнює

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

Швидкість реакції при 373 К:

$$v_{373} = v_{293} \cdot 3^{\frac{373 - 293}{10}} = v_{293} \cdot 3^8 = v_{293} \cdot 6561.$$

Отже, при підвищенні температури на 80 К швидкість реакції збільшується в 6561 раз.

Приклад 3. Для реакції розкладу $2HI = H_2 + I_2$ константи швидкості при 575 і 700 К відповідно дорівнюють $1,22 \cdot 10^{-6}$ і $1,16 \cdot 10^{-3}$ моль⁻¹·м³·хв⁻¹.

Визначити енергію активації, константу швидкості реакції при 625 К і температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Розв'язання. Енергія активації дорівнює

$$E^* = \frac{2,303 T_1 T_2 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 575 \cdot 700 \lg \frac{1,16 \cdot 10^{-3}}{1,22 \cdot 10^{-6}}}{700 - 575} =$$

$$= \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 575 \cdot 700 \cdot 2,9781}{125} = 183,7 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Температурний коефіцієнт швидкості реакції:

$$\lg \gamma = \frac{10 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1} = \frac{10 \lg \frac{1,16 \cdot 10^{-3}}{1,22 \cdot 10^{-6}}}{700 - 575} = \frac{10 \cdot 2,9781}{125} = 0,2383,$$

або

$$\gamma = 1,731.$$

Константа швидкості реакції при 625 К:

$$\begin{aligned} K_{T_2} &= K_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = K_{575} \gamma^{\frac{625 - 575}{10}} = 1,22 \cdot 10^{-6} (1,731)^5 = \\ &= 1,896 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{хв}^{-1}. \end{aligned}$$

Приклад 4. При 283 К реакція між 1 л 0,05 н. розчину етилацетату і 1 л 0,05 н. розчину NaOH за 16,8 хв протікає на 50%

Визначити, за який час відбудеться омилення половини ефіру при 308 К, якщо всі інші умови не змінюються. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2.

Розв'язання. Час, протягом якого відбувається омилення 50% етилацетату, обернено пропорційний константі швидкості реакції:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}.$$

З другого боку, відношення констант швидкостей реакції при T_2 і T_1 можна визначити за рівнянням

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

звідки

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

або

$$\begin{aligned} \lg \tau_2 &= g\tau_1 - \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma = \lg 16,8 - \frac{308 - 283}{10} \lg 2 = 1,2253 - 2,5 \lg 2 = \\ &= 1,2253 - 2,5 \cdot 0,301 = 0,4728. \end{aligned}$$

$$\tau_2 = 2,97 \text{ хв.}$$

7.2.2 Задачі для самостійного рішення

383. У скільки разів збільшується швидкість реакції при підвищенні температури від 283 до 373 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2?

Відповідь: 512.

384. При якій температурі слід проводити реакцію, щоб швидкість її при 323 К зменшилася в 10 раз? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5

Відповідь: 298 К.

385. Визначити температурний коефіцієнт швидкості омилення етилацетату лугом NaOH для кожного температурного інтервалу і середній температурний коефіцієнт швидкості реакції в межах від 273 до 298 К, якщо константа швидкості цієї реакції змінюється із зміною температури так:

T, К	273	293	298
K, моль ⁻¹ м ³ хв ⁻¹	1,17	5,08	6,56

Відповідь: 2,084; 1,667; 1,876.

386. У скільки разів збільшується швидкість розчинення заліза в 5 %-ній соляній кислоті при підвищенні температури від 293 до 343 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості розчинення дорівнює 2,8?

Відповідь: 172,2 раза.

387. Обчислити швидкість реакції $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 313,2 К, якщо при цій температурі константа швидкості реакції дорівнює $8,15 \cdot 10^{-3}$ моль⁻¹·м³·хв⁻¹ і початкові концентрації реагуючих речовин CO і H₂O відповідно дорівнюють 0,1 і 0,2 моль·м⁻³.

Відповідь: $1,63 \cdot 10^{-4}$ кмоль·м⁻³·хв⁻¹.

388. Відома залежність константи швидкості розкладу N₂O₅ від температури:

T, К	273	308	328	338
K, с ⁻¹	$7,67 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Визначити середній температурний коефіцієнт швидкості реакції, енергію активації і константу, швидкості реакції при 298 К.

Відповідь: 3,85; 103,4 МДж; $1,12 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹.

389. Константа швидкості розкладу перекису водню йодистодневою кислотою за рівнянням $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ змінюється залежно від температури так.

T, К	293	303
K, моль ⁻¹ м ³ хв ⁻¹	4,32	8,38

Визначити енергію активації і константу швидкості реакції при 298 К.
Відповідь: 48,91 МДж; $6,017$ кмоль⁻¹·м³·хв⁻¹.

390. Період піврозпаду речовини в реакції першого порядку при 323;2К дорівнює 100 хв, а при 353,2 К – 15 хв.

Визначити температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції.

Відповідь: 1,88.

391. У скільки разів збільшується швидкість реакції $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ при підвищенні температури від 600 до 640 К, якщо в цьому інтервалі температур енергія активації реакції дорівнює 113 МДж?

Відповідь: 4,12 рази.

392. Визначити енергію активації реакції $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$, якщо при 550,7 і 574,5 К константи швидкості реакції відповідно дорівнюють $1,59 \cdot 10^{-2}$ і $8,56 \cdot 10^{-2}$ моль⁻¹·м³·хв⁻¹.

Відповідь: 186,1 МДж.

393. Константа швидкості для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 683 К дорівнює $6,59 \cdot 10^{-2}$, а при 716 К – $0,375$ моль⁻¹·м³·хв⁻¹. Константи швидкості зворотної реакції для цих температур відповідно дорівнюють $5,12 \cdot 10^{-4}$ і $2,50 \cdot 10^{-2}$ моль⁻¹·м³·хв⁻¹. Визначити константи рівноваги для цих температур і енергію активації прямої і зворотної реакцій.

Відповідь: $1,287 \cdot 10^2$; 15; 375,8; 479 МДж.

394. Константи швидкості омилення етилацетату лугом $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 282,6 і 287,6 К відповідно дорівнюють 2,37 і 3,204 моль⁻¹·м³·хв⁻¹. При якій температурі константа швидкості цієї реакції дорівнюватиме 4 моль⁻¹·м³·хв⁻¹?

Відповідь: 291,3 К.

395. Константи швидкості реакції другого порядку при 328,2 і 298,2 К відповідно дорівнюють 10^{-2} і 10^{-3} моль⁻¹·м³·хв⁻¹.

Визначити швидкість цієї реакції при 343,2 К в початковий момент реакції, якщо початкові концентрації обох речовин однакові і дорівнюють $0,01$ моль·м⁻³.

Відповідь: $3,162 \cdot 10^{-6}$ кмоль⁻¹·м³·хв⁻¹.

7.3 Теорія активних зіткнень

Молекули газу перебувають у безперервному безладному русі; при зіткненні молекул змінюються їх напрям і швидкість руху (кінетична енергія молекул).

Середня арифметична швидкість молекул визначається формулою

$$\overline{U}_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (7.26)$$

де R – універсальна газова стала;

T – температура;

M – молекулярна маса.

Молекули здійснюють прямолінійний рух від одного зіткнення до іншого, причому відстань між зіткненнями змінюється.

Середню довжину вільного шляху молекул можна описати формулою

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 N}, \quad (7.27)$$

де N – число молекул в 1 м^3 газу;
 r – газокінетичний радіус.

Число зіткнень, яких зазнає одна молекула за 1 с в 1 м^3 газу, дорівнює

$$Z^I = \frac{\bar{U}_a}{\bar{\lambda}} = 16\sqrt{\pi} r^2 N \sqrt{\frac{RT}{M}}. \quad (7.28)$$

Загальне число зіткнень між молекулами за 1 с в 1 м^3 газу дорівнює

$$Z^{II} = \frac{Z^I N}{2} = 8\sqrt{\pi} r^2 N^2 \sqrt{\frac{RT}{M}}. \quad (7.29)$$

Загальне число молекул, що беруть участь у зіткненні за 1 с в 1 м^3 , можна знайти за формулою

$$Z^{III} = Z^I N = 16\sqrt{\pi} r^2 N^2 \sqrt{\frac{RT}{M}}. \quad (7.30)$$

Число зіткнень молекул одного газу з молекулами іншого газу за 1 с в 1 м^3 суміші газів дорівнює

$$Z^{IV} = N_1 N_2 (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}, \quad (7.31)$$

де N_1 – число молекул першого газу;
 N_2 – число молекул другого газу,
 r_1, r_2 – газокінетичні радіуси молекул цих газів;
 M_1, M_2 – молекулярні маси газів.

В акті хімічного перетворення беруть участь тільки активні молекули, які в момент зіткнення мають належний надлишок енергії. Число активних молекул дорівнює

$$N^* = N e^{\frac{-E^*}{RT}}, \quad (7.32)$$

де N – число молекул;
 E^* – енергія активації.

Число активних співударянь між молекулами двох газів можна визначити за рівнянням

$$Z_a = N_1 N_2 (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (7.33)$$

Імовірність співударянь однієї з одною двох активних молекул протягом 1 с називається фактором співударянь і дорівнює

$$Z_0 = (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}, \quad (7.34)$$

Загальне число актів хімічного перетворення в 1 м^3 за 1с визначає питому швидкість хімічної реакції:

$$v = K = p Z_0 N_1 N_2 e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (7.35)$$

де v – питома швидкість реакції;

K – константа швидкості реакції;

p – фактор імовірності.

Фактор імовірності визначає ефективність співударянь залежно від взаємної орієнтації і тривалості перебування молекул у зближенні.

Згідно з теорією активного комплексу перетворення вихідних речовин у продукти реакції протікає через утворення активних комплексів:



де $A+B$ – вихідні речовини

AB – активний комплекс.

$C+D$ – продукти реакції.

Активні комплекси, що перебувають у рівновазі з вихідними речовинами, самодовільно розпадаються з утворенням продуктів реакції; при цьому повністю або частково виділяється енергія, поглинена на утворення активних комплексів.

Константу швидкості реакції можна визначити за рівнянням

$$K = \frac{K_0 T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}, \quad (7.36)$$

де K_0 – стала Больцмана ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$);

h – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$);

ΔS^* – ентропія активації,

ΔH^* – теплота активації.

7.3.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. У скільки разів збільшиться відносне число активних молекул при підвищенні температури від 300 до 400 К, якщо енергія активації реакції становить 100 МДж?

Розв'язання. Відносне число активних молекул при 300 К можна знайти з рівняння

$$\lg \frac{N_1^*}{N} = -\frac{E^*}{2,303RT} = -\frac{100 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 300} = -17,41 = \overline{18,59},$$

або

$$\frac{N_1^*}{N} = 3,891 \cdot 10^{-18}.$$

Відносне число активних молекул при 400 К:

$$\lg \frac{N_2^*}{N} = -\frac{E^*}{2,303RT} = -\frac{100 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 400} = -13,06 = \overline{14,94},$$

або

$$\frac{N_2^*}{N} = 8,71 \cdot 10^{-14}.$$

При підвищенні температури від 300 до 400 К відносне число активних молекул збільшилося в

$$n = \frac{N_2^*}{N_1^*} = \frac{8,71 \cdot 10^{-14}}{3,891 \cdot 10^{-18}} = 2,24 \cdot 10^4 \text{ рази.}$$

Приклад 2. Розклад йодоводню є дволекулярною реакцією, енергія активації якої дорівнює $1,848 \cdot 10^8$ Дж·моль⁻¹. Діаметр молекул HI дорівнює $3,5 \cdot 10^{-10}$ м.

Визначити константу швидкості розкладу йодоводню при 566,2 К, якщо концентрація HI 2 моль·м⁻³.

Розв'язання. Число молекул йодоводню в 1 м³ дорівнює

$$N = 6,022 \cdot 10^{26} \cdot 2 = 12,044 \cdot 10^{26} \text{ молекул.}$$

Відносне число активних молекул

$$\lg \frac{N^*}{N} = -\frac{E^*}{2,303RT} = -\frac{1,848 \cdot 10^8}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 566,2} = -17,05 = \overline{18,95},$$

або

$$\frac{N^*}{N} = 8,91 \cdot 10^{-18}.$$

Число зіткнень між усіма молекулами:

$$Z^I = \frac{ZN}{2} = 8\sqrt{\pi}r^2 N^2 \sqrt{\frac{RT}{M}} =$$

$$= 8\sqrt{3,14} \left(\frac{3,5 \cdot 10^{-10}}{2}\right)^2 (12,04 \cdot 10^{26})^2 \sqrt{\frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 566,2}{127,912}} = 1,21 \cdot 10^{38} \text{ зіткнень.}$$

Число молекул, які стикаються

$$Z^{II} 2Z^I = 1,21 \cdot 10^{38} \cdot 2 = 2,42 \cdot 10^{38} \text{ молекул.}$$

Поділивши число молекул, які стикаються, на число Авогадро, дістанемо число зіткнень, визначене через число молів, молекули яких стикаються за 1 с в 1 м³:

$$Z^{III} = \frac{Z^{II}}{6,022 \cdot 10^{26}} = \frac{2,42 \cdot 10^{38}}{6,022 \cdot 10^{26}} = 4,02 \cdot 10^{11}.$$

Константа швидкості реакції дорівнюватиме.

$$K = Z^{III} \frac{N^*}{N} = 4,02 \cdot 10^{11} \cdot 8,91 \cdot 10^{-18} = 3,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

7.3.2 Задачі для самостійного рішення

396. Визначити середню арифметичну швидкість молекул водню при 298 і 2000 К.

Відповідь: $1,77 \cdot 10^3$; $4,584 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$

397. Визначити середню довжину вільного шляху молекул кисню при нормальних умовах, якщо при цих умовах в 1 м³ міститься $2,68 \cdot 10^{25}$ молекул кисню. Діаметр молекули кисню дорівнює $1,2 \cdot 10^{-10}$ м.

Відповідь: $5,83 \cdot 10^{-7}$ м.

398. Визначити діаметр молекул водню, якщо довжина вільного шляху молекул водню при нормальних умовах дорівнює $1,2 \cdot 10^{-7}$ м. В 1 м³ міститься $2,687 \cdot 10^{25}$ молекул водню.

Відповідь: $2,644 \cdot 10^{-1}$ м.

399. Визначити число зіткнень однієї молекули і загальне число зіткнень усіх молекул водню в 1 м^3 при нормальних умовах за 1 с, якщо при цих умовах середня арифметична швидкість молекул водню становить $1,77 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ і діаметр молекули водню дорівнює $2,644 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Відповідь: $1,48 \cdot 10^{10}$; $1,95 \cdot 10^{35}$.

400. Енергія активації реакції $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ дорівнює $2,52 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Визначити у скільки разів збільшиться відносно число активних молекул N_2O при підвищенні температури від 298 до 800 К.

Відповідь: $5,1 \cdot 10^{27}$.

401. При 1000 К енергія активації реакції $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ дорівнює $3,5 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, енергія активації цієї реакції при наявності каталізатора платини $2,3 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Визначити, у скільки разів збільшиться відносно число активних молекул метану при наявності платини.

Відповідь: $1,849 \cdot 10^6$ раз.

402. Енергія активації реакції $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ дорівнює $251,21 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Діаметр молекул C_2H_4 $4,04 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Визначити константу швидкості реакції перетворення етилену в ацетилен при 1115 К, якщо концентрація C_2H_4 $2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Відповідь: $2,723 \text{ с}^{-1}$.

403. Для гомогенних газових реакцій першого порядку ентропія активації часто буває незначною і нею можна знехтувати. Визначити константу швидкості і час піврозпаду реакції при стандартній температурі, якщо теплота активації: а) $50 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $75 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в) $100 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Відповідь: а) $1,07 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ і $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$; б) $0,44 \text{ с}^{-1}$ і $1,58 \text{ с}$;
в) $1,83 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ і $3,78 \cdot 10^4 \text{ с}$.

404. Визначити константу швидкості димеризації етилену $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$ при 673 К, якщо при цій температурі для бутену-1 теплота і ентропія активації відповідно дорівнюють $137 \text{ МДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ і $-147 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $1,91 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

405. Визначити константи швидкості прямої і зворотної реакцій і константу рівноваги при 2500 К для реакції розкладу оксиду азоту (II) $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$. Теплота і ентропія активації для прямої реакції відповідно дорівнюють $2,76 \cdot 10^8 \text{ Дж}$ і $85,7 \text{ кДж}$, а для зворотної $4,567 \cdot 10^8 \text{ Дж}$ і $-60,54 \text{ кДж}$.

Відповідь: $2,977 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; $10,23 \text{ с}^{-1}$; $2,911 \cdot 10^2$.

7.4 Кінетика гетерогенного процесу

Гетерогенним називається процес, в якому реагуючі речовини перебувають у різних фазах.

До гетерогенних процесів відносять багато металургійних процесів: відновлення твердих оксидів воднем, горіння твердого і рідкого палива, ро-

зчинення газів у металах та ін.

Гетерогенні процеси протікають на поверхні розділення фаз і тому швидкість гетерогенного процесу визначається кількістю речовини, що реагує на одиниці поверхні розділення фаз за одиницю часу.

Гетерогенний процес протікає в кілька стадій: підведення реагуючої речовини до поверхні поділу фаз (реакційної зони), власне хімічна реакція, що протікає на поверхні поділу фаз, і відведення продуктів реакції з реакційної зони. Кожний процес цих стадій протікає з різною швидкістю. Швидкість гетерогенного процесу визначається швидкістю найповільнішої стадії.

З гетерогенних процесів найбільше досліджена кінетика розчинення твердої речовини в рідині. У нерухомій рідині цей процес дуже повільний і відбувається внаслідок дифузії. Швидкість розчинення визначається швидкістю дифузійного процесу. При перемішуванні рідини на поверхні твердої речовини утворюється нерухомий шар рідини – так званий дифузійний шар, усередині якого перенесення речовини здійснюється дифузією.

Швидкість дифузії через цей шар залежить від різниці між концентраціями поблизу поверхні твердої речовини та в усьому іншому об'ємі речовини і від товщини дифузійного шару. Із збільшенням швидкості перемішування розчину товщина дифузійного шару зменшується.

Швидкість розчинення можна визначити за рівнянням А. Н. Щукарьова

$$\frac{dC}{dt} = \frac{K_d S (C_{\text{нас}} - C)}{V \delta}, \quad (7.37)$$

де $\frac{dC}{dt}$ – швидкість розчинення речовини (зміна концентрації речовини за одиницю часу);

S – поверхня стикання твердої речовини з рідиною, м^2 ;

K_d – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

V – об'єм рідини, м^3 ;

δ – товщина дифузійного шару, м ;

$C_{\text{нас}}$ – концентрація насиченого розчину, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

C – концентрація речовини в об'ємі рідини в певний момент часу, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

З рівняння (7.37) випливає, що швидкість розчинення в певний момент пропорційна тій кількості речовини, яка ще може розчинитися в одиниці об'єму розчину. Якщо поверхня стикання фаз, об'єм рідини і швидкість перемішування в міру розчинення залишаються сталими, то константа швидкості розчинення дорівнює

$$K = \frac{K_d S}{V \delta}, \quad (7.38)$$

У цьому випадку рівняння (7.37) матиме вигляд

$$\frac{dC}{dt} = K(C_{\text{нас}} - C), \quad (7.39)$$

де K – константа швидкості розчинення.

Інтегруючи рівняння (7.39) у межах від 0 до t , дістанемо вираз

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_{\text{нас}}}{C_{\text{нас}} - C}. \quad (7.40)$$

Інтегруючи рівняння (7.39) у межах від t_1 до t_2 і відповідно від C_1 до C_2 , дістанемо формулу

$$K = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_{\text{нас}} - C_1}{C_{\text{нас}} - C_2}. \quad (7.41)$$

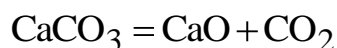
де C_1 — концентрація речовини до моменту часу t_1 ;

C_2 – концентрація речовини до моменту часу t_2 ;

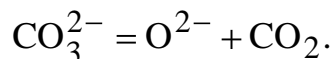
$C_{\text{нас}}$ – концентрація насиченого розчину.

До гетерогенних процесів належать топохімічні реакції. Особливість цих процесів полягає в тому, що хімічна реакція протікає в твердій фазі, коли речовина з однією кристалічною решіткою перетворюється в продукт реакції з іншою кристалічною решіткою.

Прикладом топохімічної реакції може бути дисоціація карбонату кальцію



Розклад CaCO_3 починається з руйнування кристалічної решітки внаслідок відокремлення іонів O^{2-} від іонів CO_3^{2-} з утворенням вуглекислого газу:



На межі фаз утворюється перенасичений розчин CaO в CaCO_3 . Розпад цього розчину приводить до утворення і зростання зародків CaO . Реакція в об'ємі фази CaCO_3 починається в деяких активних центрах, які утворюються поблизу дефектів або порушень кристалічної решітки.

7.4.1 Приклади рішення задач

Приклад 1. Розчинність гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у воді при 298 К дорівнює $2,24 \cdot 10^{-2}$ кг·м⁻³. Протягом 10 хв при сталих швидкості перемішування і поверхні стикання в 1 м³ води розчинилося $4 \cdot 10^{-3}$ кг $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, за 1 год у тих самих умовах — $1,55 \cdot 10^{-2}$ кг·м³.

Визначити середню константу швидкості розчинення $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і час, який потрібний для того, щоб насичення розчину гіпсом досягло 95%.

Розв'язання. Для першого випадку, коли $t = 10$ хв, константа швидкості розчинення $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дорівнює

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_{\text{нас}}}{C_{\text{нас}} - C} = \frac{2,303}{10} \lg \frac{2,24 \cdot 10^{-2}}{2,24 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3}} = 1,967 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}.$$

Для другого випадку, коли $t = 60$ хв, константа швидкості розчинення дорівнює

$$K_2 = \frac{2,303}{60} \lg \frac{2,24 \cdot 10^{-2}}{2,24 \cdot 10^{-2} - 1,55 \cdot 10^{-2}} = 1,962 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}.$$

Середня константа швидкості розчинення:

$$K = \frac{K_1 + K_2}{2} = \frac{1,967 \cdot 10^{-2} + 1,962 \cdot 10^{-2}}{2} = 1,965 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}.$$

Час, протягом якого насичення розчину $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ досягає 95%:

$$t = \frac{2,303}{K} \lg \frac{C_{\text{нас}}}{C_{\text{нас}} - C} = \frac{2,303}{1,965 \cdot 10^{-2}} \lg \frac{2,24 \cdot 10^{-2}}{2,24 \cdot 10^{-2} - 0,95 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2}} = 152,5 \approx 2 \text{ год } 33 \text{ хв}.$$

Приклад 2. Кусок мармуру, що має сталу поверхню, розчиняється в 1 м³ 1 н. HCl із швидкістю розчинення, що дорівнює 5 кг за хвилину. Визначити, який об'єм CO_2 (при нормальних умовах) виділиться за 20 хв, а також скільки часу буде потрібно, щоб такий самий об'єм вуглекислого газу виділився при зануренні ідентичного куска мармуру в 2 м³ тієї самої кислоти.

Розв'язання. Еквівалент CaCO_3 дорівнює

$$E_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{2} = \frac{100}{2} = 50.$$

Число еквівалентів у 5 кг CaCO_3

$$n = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{E_{\text{CaCO}_3}} = \frac{5}{50} = 0,1.$$

Отже, на розчинення 0,1 кеквівалента CaCO_3 потрібно буде 0,1 кілоеквівалента HCl .

У рівнянні (7.40) $C_{\text{нас}}$ і C заміняємо на C_0 і C_x . Дістанемо:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}.$$

Константа швидкості розчинення CaCO_3 :

$$K = \frac{2,303}{1} \lg \frac{1}{1 - 0,1} = 2,303 \cdot 0,0458 = 0,1055 \text{ хв}^{-1}.$$

Кількість кислоти, витрачена на розчинення CaCO_3 протягом 20 хв:

$$0,1055 = \frac{2,303}{20} \lg \frac{1}{1 - C_x},$$

звідки

$$\lg(1 - C_x) = -\frac{0,1055 \cdot 20}{2,303} = -0,9163 = \bar{1},0837,$$

або

$$1 - C_x = 0,1213,$$

$$C_x = 0,8787 \text{ кекв} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Протягом 20 хв витрачається 0,8787 кеквівалента HCl . Отже, виділяється така сама кількість грам-еквівалентів CO_2 . Один кілоеквівалент CO_2 при нормальних умовах займає $11,2 \text{ м}^3$.

Об'єм CO_2 , що виділився протягом 20 хв:

$$11,2 \cdot 0,8787 = 9,84 \text{ м}^3.$$

Для другого випадку, коли взяли 2 м^3 1 н. HCl , K_d , S і δ порівняно з першим дослідом не змінилися, тільки об'єм кислоти збільшився в два рази. Отже, константа швидкості розчинення CaCO_3 дорівнюватиме

$$K_1 = \frac{K_d S}{2V\delta} = \frac{K}{2} = \frac{0,1055}{2} = 0,0528 \text{ хв}^{-1}.$$

При розчиненні мармуру концентрація 2 м^3 1 н. НСl зменшується на

$$\frac{0,8787}{2} = 0,4394 \text{ еквівалента.}$$

Час, який потрібний для виділення $9,84 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ при розчиненні CaCO_3 в 2 м^3 1 н. НСl , дорівнює

$$t = \frac{2,303}{K_1} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x} = \frac{2,303}{0,0528} \lg \frac{1}{1 - 0,4394} = 10,97 \text{ хв.}$$

7.4.2 Задачі для самостійного рішення

406. Визначити коефіцієнт дифузії вуглецю в α -залізі при 1000 К . Залежність коефіцієнта дифузії від температури визначаємо за рівнянням

$$K_d = 2 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{-84,16 \cdot 10^6}{RT}}.$$

Відповідь: $8,05 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

407. Визначити коефіцієнт дифузії азоту в α -залізі при 298 і 1000 К . Залежність коефіцієнта дифузії від температури визначаємо за рівнянням

$$K_d = 6,6 \cdot 10^{-7} \cdot e^{\frac{-7,79 \cdot 10^7}{RT}}.$$

Відповідь: $1,48 \cdot 10^{-20}$ і $5,64 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

408. Розчинність PbCl_2 у воді при 298 К дорівнює $38,66$ моля на 1 м^3 . Протягом $10,5$ хв при сталих швидкості переміщування і поверхні в сталому об'ємі, що дорівнює 1 м^3 , розчинилося $6,14$ моля, а за 1 год у тих самих умовах – $24,58$ моля. Визначити середню величину константи швидкості розчинення PbCl_2 і час, який потрібний для того, щоб насичення розчину PbCl_2 досягло 90% .

Відповідь: $1,665 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$; $138,3$ хв.

409. Нижче наведено результати дослідження швидкості розчинення CaSO_4 в $0,05$ л води при 298 К :

t, год	0	0,083	0,167	0,25
C_{CaSO_4} , кг	0,027	0,048	0,0632	0,0736

Швидкість перемішування була сталою. Об'єм води – 1 м^3 . Концентрація насиченого розчину при 298 К дорівнює $0,1047$ кг в $0,05$ л розчину. Поверхня алебастру зберігалася сталою. Визначити константу швидкості розчинення CaSO_4 при зазначених умовах.

Відповідь: $3,663 \text{ год}^{-1}$.

410. Мідна куля обертається в азотній кислоті і її час від часу зважують. Протягом першої секунди вага зменшується від $4,3465 \cdot 10^{-3}$ до $4,0463 \cdot 10^{-3}$ кг, а протягом другої секунди – від $4,0463 \cdot 10^{-3}$ до $3,7673 \cdot 10^{-3}$ кг. Середня поверхня за ці інтервали часу відповідно дорівнювала $2,8993 \cdot 10^{-2}$ і $2,764 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$. Маючи на увазі, що об'єм кислоти дуже великий і концентрація її залишається практично сталою, визначити, скільки грамів міді розчиниться протягом 6-ї секунди, якщо середня поверхня в цей час дорівнюватиме $2,2515 \cdot 10^{-2} \cdot \text{м}^2$.

Відповідь: $2,3 \cdot 10^{-4}$ кг.

411. Визначити товщину дифузійного шару навколо CaSO_4 , якщо коефіцієнт дифузії дорівнює $6,041 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$, а поверхня алебастру становить $3,155 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Константа швидкості розчинення CaSO_4 в 1 л води дорівнює $3,663 \text{ год}^{-1}$.

Відповідь: $5,2 \cdot 10^{-5}$ м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авербух С.Б., Кудряшов И.В. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1965.
2. Базакуца В.А. Международная система единиц. Х., Изд-во ХГУ, 1960.
3. Баталин Г.И. Сборник примеров и задач по физической химии. К., Изд-во КГУ, 1960.
4. Бесков С.Д. Технохимические расчёты. М., «Высшая школа», 1966.
5. Бродский А.И. Физическая химия, т. I и II. М., Госхимиздат, 1948.
6. Бурдун Г.Ю. Справочник по международной системе единиц. М., Изд-во стандартов, 1971.
7. Верятин У.Ю., Маширев В.П. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
8. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., Металлургиздат, т. I, 1960, т. II, 1961.
9. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1967.
10. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. М., Металлургиздат, 1960.
11. Единицы физических величин, ГОСТ (проект). М., Изд-во стандартов, 1972.
12. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М., «Металлургия», 1964.
13. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. М., Госхимиздат, 1953.
14. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М., Госхимиздат, 1953.
15. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М., Госхимиздат, 1963.
16. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.
17. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник задач и примеров по физической химии. М., «Высшая школа», 1965.
18. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. Л., «Химия», 1965.
19. Крестовников А.Н. и др. Справочник по расчётам равновесий металлургических реакций. М., Металлургиздат, 1963.
20. Лаптев Д.М. Задачи и упражнения по термодинамике растворов. М., «Металлургия», 1965.
21. Николаев Л.А., Тулупов В.А. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1964.
22. Плетенев С.А., Скляренок С.И. Сборник примеров и задач по физической химии. М., ОНТИ, 1934.
23. Пономарёва К.С. Сборник задач по физической химии. М., Металлургиздат, 1963.
24. Раковский А.В. Введение в физическую химию. М., ОНТИ, 1938.
25. Справочник химии под редакцией Никольского Б.Н. Л.-М., Госхимиздат, т. I, 1951, т. II, 1951, т. III, 1952.
26. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1962.

ДОДАТКИ

Таблиця 1 – Міжнародні атомні маси деяких елементів (1961 р.)

Елемент	Символ	Атомна маса	Елемент	Символ	Атомна маса
Азот	N	14,0067	Натрій	Na	22,9898
Алюміній	Al	26,9815	Нікель	Ni	58,71
Барій	Ba	137,34	Олово	Sn	118,69
Берилій	Be	9,0122	Платина	Pt	195,09
Бор	B	10,811	Радій	Ra	226
Ванадій	V	50,942	Ртуть	Hg	200,59
Вісмут	Bi	208,980	Рубідій	Rb	85,47
Водень	H	1,00797	Свинець	Pb	207,19
Вольфрам	W	183,85	Селен	Se	78,96
Гафній	Hf	178,49	Сірка	S	32,064
Гелій	He	4,0026	Срібло	Ag	107,870
Залізо	Fe	55,847	Стронцій	Sr	87,62
Золото	Au	196,967	Сурма	Sb	121,75
Йод	I	126,9044	Талій	Tl	204,37
Іридій	Ir	192,2	Тантал	Ta	180,94;-'
Кадмій	Cd	112,40	Титан	Ti	47,90
Калій	K	39,102	Телур	Te	127,60
Кальцій	Ca	40,08	Торій	Th	232,038
Кисень	O	15,9994	Вуглець	C	12,011115
Кобальт	Co	58,9332	Фосфор	P	30,9738
Кремній	Si	28,086	Фтор	F	18,9984
Магній	Mg	24,312	Хлор	Cl	35,453
Марганець	Mn	54,9381	Хром	Cr	51,996
Мідь	Cu	63,54	Цинк	Zn	65,37
Молібден	Mo	95,94	Цирконій	Zr	91,22

Таблиця 2 – Термодинамічні властивості простих речовин і складних сполук

Речовина	$-\Delta H_{298}^0 \cdot 10^{-6},$ Дж·кмоль ⁻¹	$-\Delta G_{298}^0 \cdot 10^{-6},$ Дж·кмоль ⁻¹	$S_{298}^0 \cdot 10^{-3},$ Дж·кмоль ⁻¹ ·К ⁻¹	Фаза	T _{перетв.} К	$\Delta H_{перетв.},$ Дж·кмоль ⁻¹	Коефіцієнти рівняння $C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3,$ Дж·кмоль ⁻¹ ·К ⁻¹				Температур- ний інтервал, К
							$a_0 \cdot 10^{-3}$	a_1	$a_2 \cdot 10^3$	$a_3 \cdot 10^{-8}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 Прості речовини											
Al	–	–	28,34	т	933,1	10,76	20,68	12,39	–	–	298-933,1
Bi	–	–	56,44	т	544,2	11,01	22,52	10,89	–	–	298-554,2
C (графіт)	–	–	5,74	–	–	–	17,15	4,27	–	-8,79	298-2300
C (алмаз)	1,897	2,866	2,38	–	–	–	9,12	13,22	–	-6,19	298-1200
Cd	–	–	51,50	т	594,1	6,11	22,23	12,31	–	–	298-594,1
Co	–	–	28,5	т (α)	723	0,021	19,76	18,00	–	–	298-723
	–	–	–	т (β)	1398	0,398	13,82	24,53	–	–	723-1398
	–	–	–	т (γ)	1766	15,50	40,19	–	–	–	1398-1766
Cr	–	–	23,78	т	2173	14,7	22,40	9,88	–	- 1,84	298-2173
Cu	–	–	33,37	т	1356,2	13,02	22,65	6,28	–	–	298-1356,2
Fe	–	–	27,177	т (α)	1033	1,72	14,11	29,73	–	1,80	298-1033
	–	–	–	т (β)	1180	0,909	43,54	–	–	–	1033-1180
	–	–	–	т (γ)	1673	0,63	20,31	12,56	–	–	1180-1673
	–	–	–	т (δ)	1808	13,02	43,12	–	–	–	11673-1808
	–	–	–	рід.	3043	304,80	41,868	–	–	–	1808-2500

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H ₂	–	–	–	Г	–	–	27,72	3,39	–	–	298-2500
Mg	–	–	32,53	Г	923	9,21	22,32	10,26	–	-0,4312	298-923
Mn	–	–	31,78	Г (α)	1000	2,24	23,86	14,15	–	-1,549	298-1000
Mo	–	–	28,60	Г	2883	24,3	22,94	5,443	–	–	298-2500
N ₂	–	–	191,617	Г			28,30	2,537	0,544	–	298-2500
Ni	–	–	29,881	Г (α)	626	0,385	17,00	29,48	–	–	298-626
	–	–	–	Г (δ)	1728	17,63	25,12	7,536	–	–	626-1728
O ₂	–	–	205,166	Г	–	–	34,62	1,08	–	-7,859	298-2500
1/4 P ₄	–	–	177,5	Г (δ)	317,4	2,516	57,024	120,24	~	~	298-317,4
Pb	–	–	64,354	Г	600,6	4,777	23,61	9,63	–	–	298-600,9
	–	–	–	рід.	2023	177,9	32,45	-3,056	–	–	600,0-2023
S	–	96	31,90	Г(α)	386,6	0,3684	14,99	26,13	–	–	273-368,6
1/2 S ₂	–	–	–	Г	–	–	17,79	0,628	–	-4,19	717,76-2500
Si	–	–	18,84	Г	1683	46,47	23,86	4,271	–	-4,438	298-1683
Sn	–	–	51,50	Г	505,1	7,076	18,51	26,38	–	–	298-505,1
Ti	–	–	30,706	Г (α)	1155	3,978	21,98	10,55	–	–	298-1155
	–	–	–	Г (β)	2000	19,3	31,40	–	–	–	1155-2000
W	–	–	33,5	Г	3650	32,25	24,03	3,18	–	–	298-2500
Zn	–	–	41,66	Г	692,7	6,678	22,40	10,05	–	–	298-692,7
	–	–	–	рід.	1180	114,84	31,40	–	–	–	692,7-1180

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2 Складні речовини											
Al ₂ O ₃	1675,6	1582,6	51,020	т	2300	109	109,36	18,372	–	-30,434	–
CO	110,598	1137,7	198,04	г	–	–	27,634	5,0	–	–	2500
CO ₂	393,777	3394,8	213,78	г	–	–	32,24	22,2	-3,48	–	2500
CH ₄	74,902	–	186,3	г	–	–	28,66	47,897	–	-1,926	298-1500
C ₂ H ₂	- 226,88	–	201,0	г	–	–	50,79	16,08	–	-10,3	298-2500
CaO	6635,1	6604,2	39,8	т	2860	75	41,86	20,26	–	-4,52	298-1173
Ca(OH) ₂	987,2	–	72,9	т	розкл.	—	59,37	133,85	–	-9,09	360-670
CaSiO ₃	162,52	1499,7	82,1	т	1463	5,4	111,54	15,1	–	-27,30	298-1450
CaCO ₃ (арагоніт)	1207,5	1129,5	88,8	т	323	0,1884	104,21	21,94	–	-25,96	298-1200
CoO	239,5	213,9	43,9	т	2078	50	41,0	9,2	–	–	–
CuO	155,3	128,1	43,5		1503	56,1	60,4	26,0	–	–	1250
FeO	266,7	244,1	54,0	т	1641	31,4	52,80	6,24	–	-3,19	298-1600
Fe ₂ O ₃	822,7	742,3	90,0	т(α)	950	0,67	97,74	72,13	–	-12,89	298-1000
Fe ₃ O ₄	1122	1022	146,6	т(α)	900	0	51,83	6,78	–	-1,59	298-900
FeCO ₃	748,2	674,33	92,9	т	–	–	48,69	112,2	–	–	298-855
FeS	95,46	–	67,41	т(α)	411	2,39	21,729	110,532	–	–	298-411
H ₂ O	286,034	237,73	69,987	рід.	373,16	40,905	75,49		–	–	298-373
	242,100	228,757	188,859	г	–	–	30,00	10,71	–	0,33	298-1000

Закінчення таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H ₂ S	20,10	33,33	205,57	Г	–	–	29,391	15,407	–		298-1800
MgCO ₃	1097,0	1030	65,7	Г	розкл.	–	77,96	57,78	–	-17,42	298-750
MgO	602,2	570,2	26,8	Г	3075	77,5	45,47	5,012	–	-8,738	–
Mg(OH) ₂	1295,8	–	63,2	Г	розкл.	–	54,60	66,15	–	–	298-600
MnO	385,2	363,0	59,75	Г	2058	54,4	46,52	8,12	–	-3,68	–
MnO ₂	521,3	466,8	53,2	Г	1120	–	69,50	10,22	–	-16,24	–
Mn ₂ O ₃	971,8	–	110,5	Г	1620	–	103,54	35,69	–	-13,62	–
P ₂ O ₅	1507,2	1370,8	140,3	Г	631	36,8	35,064	22,61	–	–	–
SO ₂	297,10		243,70	Г	–	–	47,7	5,92	–	-8,562	1800
SiO ₂	880,1	826,1	42,12	Г(α)	856	0,63	46,98	34,33	–	-11,30	298-856
	–	–	–	Г(δ)	1883	8,54	60,33	8,12	–	–	856-1883
SnO	286,4	257,9	56,5	Г	1315	26,8	39,36	15,16	–	–	1273
SnO ₂	581,1	520,8	52,3	Г	1898	47,69	73,94	10,05	–	-21,60	1500
TiO ₂	944,1	889,3	50,28	Г	2128	67	75,24	1,17	–	-18,21	1300
ZnO	348,3	318,6	43,5	Г	розкл.	–	49,03	5,11	–	-9,13	1600
ZnS	201,80	–	57,78	Г	1293	13,40	52,75	5,192	–	-5,694	298-1200

Таблиця 3 – Залежність ступеня дисоціації деяких газів від температури і тиску

Газ	p, кПа	Т, К			
		1000	1500	2000	2500
H ₂	101,325	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$8,79 \cdot 10^{-6}$	$8,11 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	1013,25	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	101,325	$2,44 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	10,1325	$5,25 \cdot 10^{-7}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	1,01325	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$8,88 \cdot 10^{-4}$	$2,53 \cdot 10^{-2}$	0,175
CO ₂	1013,25	$8,85 \cdot 10^{-8}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	101,325	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	0,13
CO ₂	10,1325	$4,14 \cdot 10^{-7}$	$7,82 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	0,256
CO ₂	1,01325	$8,85 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,46

Таблиця 4 – Тиск (пружність) дисоціації деяких оксидів

Реакція	Т, К	P, Па
$2/3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4/3\text{Fe} + \text{O}_2$	1373	2,635
	1725	101 325
$2\text{FeO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{O}_2$	1473	$7,51 \cdot 10^{-12}$
	2273	$1,19 \cdot 10^{-2}$
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 6\text{FeO} + \text{O}_2$	1073	$6,282 \cdot 10^{-24}$
	2073	0,79
$6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	1000	1215,9
	1400	1266,568
$4\text{MnO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	600	8101,793
	823	1 013250

Таблиця 5 – Термодинамічні потенціали утворення деяких оксидів

Реакція	$-\Delta G_{298}^0$, МДж·кмоль ⁻¹	$-\Delta H_{298}^0$, МДж·кмоль ⁻¹	Коефіцієнти рівняння $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - 2,303\Delta a_0 T \cdot \lg T - 0,5\Delta a_1 T^2 - 1/6\Delta a_2 T^3 -$ $-0,5\Delta a_2 T^{-1} + B_1 T - B_2$, кДж * кмоль ⁻¹						Темпера- турний ін- тервал, К
			$\Delta a_0 \cdot 10^{-3}$	Δa_1	$\Delta a_2 \cdot 10^3$	$\Delta a_{-2} \cdot 10^{-8}$	$B_1 \cdot 10^{-3}$	$-B_2 \cdot 10^{-6}$	
$2Al + 3/2 O_2 = Al_2O_3$	1582,6	1675,6	16,08	-8,04		-18,8	429,02	-11,47	298-931,7
$Bi + 0,5O_2 = BiO$	180	209	0,8	1,3		3,8	100,5	0,936	298-544,2
$C + 1/2 O_2 = CO$	137,7	110,598	-6,87	0,4		12,6	-142,69	6,088	298-2500
$C + O_2 = CO_2$	394,8	393,777	-19,55	16,7	-3,48	16,7	-138,33	10,421	298-2500
$2Cr + 3/2 O_2 = Cr_2O_3$	1049,2	1130,4	1,76	-12,18		-0,17	422,9	6,908	298-2173
$Cu + 1/2 O_2 = CuO$	128,1	155,3	-1,17	9,09		3,8	86,2	0,867	298-1356,2
$Fe (\alpha) + 1/2 O_2 = FeO$	244,1	266,1	20,43	-23,49		0,54	205,2	-4,798	298-1033
$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$	1022	1122	-19,97	110,45		10,5	238,6	3,663	298-900
$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ (рід.)	237,73	286,03	30,48	3,94		3,94	363,87	-7,796	298-373
$Mo + O_2 = MoO_2$	498	548	10,0	5,9		-4,6	246,2	-5,334	298-2200
$Si + O_2 = SiO_2$	826,1	880,1	-11,51	28,97	—	1,00	112,83	2,06	298-848
$W + 3/2 O_2 = WO_3$	764,5	840,88	3,4	27,6		11,7	237,0	3,115	298-1743

Таблиця 6 – Величина M_n для обчислення термодинамічних функцій за методом Тьомкіна — Шварцмана

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

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
2000	1,0525	0,724	0,6265	0,4072
2200	1,134	0,822	0,7662	0,4203
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

Таблиця 7 – Сталі M і N для розрахунку константи рівноваги за методом Владимилова

Речовина	Фаза	$M \cdot 10^{-3}$	N
1	2	3	4
Al_2O_3	т	87,4320	-6,3651
CO	г	5,7740	4,6861
CO_2	г	20,5578	0,1524
CH_4	г	3,9102	-,2142
$CaCO_3$	т	63,0385	-3,9104
CuO	т	8,1093	-,8700
FeO	т	14,0547	-,8492
Fe_3O_4	т	58,3390	-7,7727
Fe_2O_3	т	42,9073	-14,2099
FeS	т	4,9836	0,4350
Fe_3C	т	-,1803	0,7300
$FeCO_3$	т	36,0602	-2,9356
H_2O	Рід.	14,9290	-,5202
H_2O	г	12,6339	-,3191
$MgCO_3$	т	57,2680	-4,6361
MnO	т	20,1094	-,8929
$NiCO_3$	т	35,5630	-13,3356
SO_2	Г	15,5081	0,5663
SiO_2	т	4,8088	-0,6492
SiG	т	2,7104	-0,4174
SnO	т	14,9509	-5,0929
SnO_2	т	30,3170	-10,8678
TiO	т- α	27,0821	-5,1388
TiO_2	т	49,2898	-9,5891
ZnO	т	18,1859	-5,2568
ZnS	т	10,5356	-0,8240
$ZnCO_3$	т	42,4482	-14,2383

Таблиця 8 – Коефіцієнти активності іонів залежно від іонної сили розчину

Іонна сила розчину	Коефіцієнти активності (γ_{\pm}) для іонів			
	однозарядних	двозарядних	тризарядних	чотиризарядних
$1 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,95	0,90	0,88
$2 \cdot 10^{-4}$	0,98	0,94	0,87	0,77
$5 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,90	0,80	0,67
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73	0,56
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64	0,45
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,51	0,30
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,63	0,39	0,19
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003

Таблиця 9 – Нормальні (стандартні) електродні потенціали при 298K

Електрод	Електродна реакція	t° , В
1	2	3
I. Електроди, оборотні відносно катіона		
Li/Li ⁺	Li → Li ⁺ + e	-3,045
K/K ⁺	K → K ⁺ + e	-2,925
Ca/Ca ²⁺	Ca → Ca ²⁺ + 2e	-2,866
Mg/Mg ²⁺	Mg → Mg ²⁺ + 2e	-2,363
Al/Al ³⁺	Al → Al ³⁺ + 3e	-1,662
Mn/Mn ²⁺	Mn → Mn ²⁺ + 2e	-1,180
Zn/Zn ²⁺	Zn → Zn ²⁺ + 2e	-0,763
Fe/Fe ²⁺	Fe → Fe ²⁺ + 2e	-0,44
Cd/Cd ²⁺	Cd → Cd ²⁺ + 2e	-0,403
Co/Co ²⁺	Co → Co ²⁺ + 2e	-0,277
Ni/Ni ²⁺	Ni → Ni ²⁺ + 2e	-0,250
Sn/Sn ²⁺	Sn → Sn ²⁺ + 2e	-0,136

1	2	3
Pb/Pb ²⁺	Pb → Pb ²⁺ + 2e	-0,126
H ₂ /H ⁺	H ₂ → 2H ⁺ + 2e	0,000
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e → Cu	+0,337
Ag/Ag ⁺	Ag ⁺ + e → Ag	+0,799
Au/Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e → Au	+ 1,498
II. Електроди, оборотні відносно аніона		
S/S ²⁻	S ²⁻ — 2e → S	-0,447
O ₂ /OH ⁻	2H ₂ O + O ₂ + 4e → 4OH ⁻	+0,401
I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e → 2I ⁻	+0,536
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + 2e → 2Cl ⁻	+ 1,360
Fe ₂ /F ⁻	F ₂ + 2e → 2F ⁻	+2,87
III. Електроди другого роду		
Pb/PbO, OH ⁻	Pb + 2OH ⁻ → PbO + H ₂ O + 2e	-0,578
Pb/PbSO ₄ , SO ₄ ²⁻	Pb + SO ₄ ²⁻ → PbSO ₄ + 2e	-0,356
Hg/HgO, OH ⁻	HgO + H ₂ O + 2e → Hg + 2OH ⁻	+0,098
Ag/AgCl, Cl ⁻	AgCl + e → Ag + Cl ⁻	+0,222
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg + 2Cl ⁻	+0,268
Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	Hg ₂ SO ₄ + 2e → 2Hg + SO ₄ ²⁻	+0,615
IV. Окислювально-відновні електроди		
Pt/Cr ²⁺ , Cr ³⁺	Cr ²⁺ → Cr ³⁺ + e	-0,408
Pt/Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	Sn ⁴⁺ + 2e → Sn ²⁺	+0,15
Pt/хінгідрон	C ₆ H ₄ (OH) ₂ + 2e → C ₆ H ₄ O ₂ + 2H ⁺	+0,699
Pt/Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	+0,771
Pt/H ⁺ , O ₂	O ₂ + 4H ⁺ + 4e → 2H ₂ O	+1,229
Pt/Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ , H ⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
Pt/Pb ²⁺ , PbO ₂ , H ⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e → Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,456
V. Каломельні електроди		
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (0,1 н.)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg + 2Cl ⁻	+0,334
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (1 н.)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg + 2Cl ⁻	+0,281
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (нас.)	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg + 2Cl ⁻	+0,242

Учбовий посібник

КУЗНЄЦОВ Андрій Андрійович
АВДЄЄНКО Анатолій Петрович

ФІЛЕНКО Олексій Гнатович

ЗБІРНИК ЗАДАЧ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Редактор
Верстка

І. І. Дьякова
О. П. Ордіна

/2006. Підпис. до друку
Папір газетний. Ум. др. ар.
Тираж 120 прим.
Видавець і виготівник
«Донбаська державна машинобудівна академія»
ДДМА. 84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72

Формат 60×84/16

Обл.-вид. арк.

Зам. №

Свідотцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру
серії ДК № 1633 від 24.12.2003 р.