До 200-річчя НФАУ

Міністерство охорони здоров`я України
Національна фармацевтична академія України

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ЗБІРНИК ЗАДАЧ

За редакцією професора В. І. Кабачного

Рекомендовано Міністерством охорони здоров'я України як навчальний посібник для студентів вищих фармацевтичних закладів освіти та студентів фармацевтичних факультетів вищих медичних закладів освіти III-IV рівнів акредитації

Харків
Видавництво НФАУ
Видавництво ТОВ "Золоті сторінки"
2001

ББК 24.5+24.6
Ф48
УДК 541.1+541.18 (075.8)

Гриф надано Міністерством охорони здоров'я України (лист від 27.12.99 № 23-01-25/483)

Автори: д-р фармац. наук, проф. *В.І. Кабачний*, канд. хім. наук, доц. *Л.К. Осіпенко,* канд. хім. наук, доц. *Л.Д. Грицан,* канд. хім. наук, доц. *В.П. Колєснік,* канд. хім. наук, доц. *Т.О. Томаровська,* канд. фармац. наук, доц. *Я.А. Лабузова,* канд. хім. наук, доц. *Л.П. Капустіна*

Рецензенти: д-р хім. наук, проф. *В.І. Лебідь* (Національний Харківський університет ім. В.М. Каразіна); канд. хім. наук, доц. *А.С. Мороз* (Львівський державний медичний університет ім. Данили Галицького); канд. хім. наук, доц. *С.О. Похмолькіна* (Запорізький державний медичний університет)

Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач: Навч. по-
Ф48 сібник для студентів вищ. фармац. закладів освіти / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін.; За ред. В.І. Кабачного. – Вид-во НФАУ; Вид-во ТОВ "Золоті сторінки", 2001. – 208 с.

ISBN 966-615-074-3.
ISBN 966-95981-1-7.

У посібнику зібрано близько 500 задач з основних розділів фізичної та колоїдної хімії, більшість яких складено за оригінальними літературними даними і має певну фахову спрямованість. У кожній главі наведено короткі теоретичні відомості і приклади розв'язання задач з даної теми.

Для студентів вищих фармацевтичних закладів освіти та студентів фармацевтичних факультетів вищих медичних закладів освіти.

ISBN 966-615-074-3
ISBN 966-95981-1-7

ББК 24.5+24.6
© В.І. Кабачний,
Л.К. Осіпенко,
Л.Д. Грицан та ін., 2001
© НФАУ, 2001

ПЕРЕДМОВА

Мета створення навчального посібника — навчити студентів застосовувати теоретичний матеріал до конкретних практичних задач, оскільки розв'язання задач допомагає активному вивченню і глибокому розумінню теоретичних положень досить складного курсу фізичної та колоїдної хімії.

До навчального посібника увійшли задачі, які підбирали і складали протягом багатьох років викладачі кафедри фізичної та колоїдної хімії Національної фармацевтичної академії України. Наведені задачі охоплюють майже всі теоретичні аспекти програми курсу і можуть бути корисними для студентів різних фармацевтичних спеціальностей. Більшість задач і вправ складено на основі результатів науково-дослідних робіт, які опубліковані у спеціальних періодичних виданнях («Химико-фармацевтический журнал», «Фармация», «Фармацевтичний журнал» тощо), монографіях, дисертаціях і відбивають практичне застосування фізико-хімічних методів у фармації, біології, медицині.

Задачі, наведені у посібнику, можуть бути використані як для проведення аудиторних занять, так і поточного та підсумкового контролю, а також для організації самостійної роботи студентів різних форм навчання.

При підготовці навчального посібника авторами був урахований багаторічний досвід викладання, а також деякі зміни у програмі курсу і організації навчального процесу. У зв'язку із загальною тенденцією зменшення числа годин аудиторних занять та підвищення ролі самостійної роботи було розширено кількість прикладів розв'язання задач. Крім того, було збільшено кількість задач для самостійного розв'язання, щоб викладач міг дати кожному студенту академічної групи індивідуальне завдання.

Посібник містить одинадцять глав. Кожна з десяти глав містить основні теоретичні рівняння і символи, приклади розв'язання задач і задачі для самостійного розв'язання. У одинадцятій главі наведено комплексні задачі, для розв'язання яких необхідно знати

декілька розділів курсу фізичної та колоїдної хімії і які можна використовувати для проведення підсумкового контролю. В кінці збірника наведено відповіді до задач. Посібник також містить довідкові таблиці. Деякі табличні дані, необхідні для розв'язання задач, включено до умов задач, але взагалі посібник складено так, щоб студент вчився користуватися довідковою літературою.

Більшість величин, наведених у задачах, виражені у системі SI, але у ряді випадків використовуються найбільш поширені несистемні одиниці об'єму, тиску, концентрації, температури тощо.

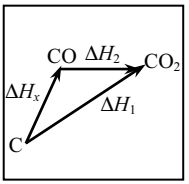
Автори вдячні рецензентам проф. В. І. Лебідю, доц. С. О. Похмолькіній, проф. А. Ф. Минці та доц. А. С. Морозу.

Критичні зауваження та побажання, направлені на поліпшення посібника будуть прийняті з вдячністю та враховані в подальшій роботі.

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ

A — абсолютна адсорбція
a — активність
C — теплоємність
C_p — теплоємність при $p = const$
C_V — теплоємність при $V = const$
D — коефіцієнт дифузії
E_a — енергія активації
E — електрорушійна сила; напруженість електричного поля; енергія
F — число Фарадея; енергія Гельмгольца
G — енергія Гіббса
g — поверхнева активність
H — ентальпія
I — іонна сила розчину; інтенсивність світлорозсіяння; сила струму
K — константа рівноваги
$K_{A/B}$ — коефіцієнт селективності
k — константа швидкості реакції; константа Больцмана
M — молярна маса
M_W — середньомасова молекулярна маса
M_N — середньочисельна молекулярна маса
N_A — число Авогадро
m — маса; моляльна концентрація, моль/кг
n — кількість речовини, моль; кінетичний порядок реакції
p — тиск; стеричний фактор
Q — кількість теплоти; кількість електрики
Q_p — тепловий ефект при $p = const$
Q_V — тепловий ефект при $V=const$
R — газова стала
S — ентропія
T — температура шкали Кельвіна
t — час, число переносу
t^0 — температура шкали Цельсія
U — внутрішня енергія; електрична напруга
u — рухливість іонів
V — об'єм
W — робота
W' — корисна робота
x — молярна доля; адсорбція на 1 г
y — молярний коефіцієнт активності
z — заряд іона
Γ — адсорбція (поверхневий надлишок), моль/м^2
Γ_∞ — гранична адсорбція
α — ступінь дисоціації; ступінь набухання
γ — молярний коефіцієнт активності
ε — діелектрична проникність
ζ — електрокінетичний (дзета-) потенціал
θ — крайовий кут
η — коефіцієнт корисної дії; в'язкість
κ — питома електрична провідність
λ — молярна електрична провідність; довжина хвилі
μ — хімічний потенціал
ν — стехіометричний коефіцієнт; частинкова концентрація

π — осмотичний тиск
ρ — густина
σ — поверхневий натяг
τ — час
φ — електродний потенціал
$\varphi_д$ — дифузійний потенціал
ξ — хімічна змінна
БАР — біологічно-активна речовина
ВМР — високомолекулярна речовина
ГЛБ — гідрофільно-ліпофільний баланс
ЕРС — електрорушійна сила
ІЕТ — ізоелектрична точка
ККМ — критична концентрація міцелоутворення
ПЕШ — подвійний електричний шар
ПАР — поверхнево-активна речовина



Глава 1
ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

1.1. Перший закон термодинаміки

Математичний вираз першого закону термодинаміки в інтегральній формі має вигляд

$$Q = \Delta U + W\,, \tag{1.1}$$

де Q — теплота; U — внутрішня енергія; W — робота.

Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів дає такі співвідношення (для 1 моль ідеального газу):

***Ізохорний процес (V* = const)**

$$W = 0; \qquad Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT\,. \tag{1.2}$$

***Ізобарний процес (p* = const)**

$$\begin{gathered} W = p\Delta V; \\ Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p\,(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = \\ = H_2 - H_1 = \Delta H, \end{gathered} \tag{1.3}$$

де H — термодинамічна функція стану, яку називають *ентальпією,* $H = U + pV$.

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT\,. \tag{1.4}$$

Залежність теплоємності від температури виражають емпіричними степеневими рядами типу

$$C_p = a + bT + cT^2; \tag{1.5}$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}, \qquad (1.6)$$

де *a, в, с*, *с′* — емпіричні коефіцієнти (див. дод. 1).

Інтегруючи рівняння (1.4), після підстановки (1.5) одержуємо

$$\Delta H = Q_p = a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2} b(T_2^2 - T_1^2) + \tfrac{1}{3} c(T_2^3 - T_1^3), \qquad (1.7)$$

або при підстановці (1.6):

$$\Delta H = Q_p = a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2} b(T_2^2 - T_1^2) + c'\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (1.8)$$

***Ізотермічний процес (T* = const)**

$$\Delta U = 0; \qquad Q_T = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad (1.9)$$

Адіабатичний процес (Q = 0)

$$W = -\Delta U = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \qquad (1.10)$$

1.2. Термохімія

Згідно із законом Гесса тепловий ефект процесу не залежить від його шляху, а визначається початковим і кінцевим станами системи, якщо тиск або об'єм протягом процесу лишаються незмінними:

$$Q_p = \Delta H; \qquad Q_V = \Delta U.$$

Ізобарний та ізохорний теплові ефекти зв'язані співвідношенням:

$$Q_p = Q_V + \Delta n\, RT, \qquad (1.11)$$

де Δn — зміна кількостей газоподібних речовин у результаті реакції.

Із закону Гесса випливають два висновки:

$$\Delta H = \sum \nu_i \, \Delta H^0_{f\,(\text{прод})} - \sum \nu_i \, \Delta H^0_{f\,(\text{вих})}; \qquad (1.12)$$

$$\Delta H = \sum \nu_i \, \Delta H^0_{c\,(\text{вих})} - \sum \nu_i \, \Delta H^0_{c\,(\text{прод})}, \qquad (1.13)$$

де ΔH^0_f і ΔH^0_c — стандартні теплоти утворення і згоряння вихідних речовин і продуктів реакції; ν_i — стехіометричні коефіцієнти.

Залежність теплового ефекту реакції від температури виражають рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \qquad (1.14)$$

де ΔC_p — різниця сум теплоємностей продуктів реакції та вихідних речовин, $\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p(\text{прод})} - \sum \nu_i C_{p(\text{вих})}$.

Враховуючи залежність теплоємності від температури (1.5), (1.6), одержуємо

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-2}. \qquad (1.15)$$

Після підстановки (1.15) у (1.14) та інтегрування маємо

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a\,(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}\Delta b\,(T_2^2 - T_1^2) + \tfrac{1}{3}\Delta c\,(T_2^3 - T_1^3) + \\ + \Delta c' \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \qquad (1.16)$$

Приклади розв'язання задач

1. 100 г діоксиду вуглецю перебувають при 0 °С і тиску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па. Визначте Q, W, ΔU і ΔH: а) при ізотермічному розширенні до об'єму 0,2 м^3; б) при ізобарному розширенні до того ж об'єму; в) при ізохорному нагріванні до досягнення тиску $2{,}026 \cdot 10^5$ Па ($C_{p(\text{CO}_2)} = 37{,}1$ Дж/(моль·К)).

Розв'язання: *а) для ізотермічного розширення* $\Delta U = 0$ і $\Delta H = 0$, тоді

$$Q_T = W = n\,RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Кількість CO_2 в 100 г становить

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44} = 2{,}27 \text{ моль}.$$

Початковий об'єм визначаємо за рівнянням Менделєєва — Клапейрона:

$$V_1 = \frac{n\,RT}{p} = \frac{2{,}27 \cdot 8{,}314 \cdot 273}{1{,}013 \cdot 10^5} = 0{,}0509 \text{ м}^3.$$

Кількість теплоти дорівнює

$$Q = W = 2{,}27 \cdot 8{,}314 \cdot 273 \ln \frac{0{,}200}{0{,}0509} = 7070 \text{ Дж} = 7{,}07 \text{ кДж};$$

б) для ізобарного процесу:

$$Q_p = \Delta H = n\, C_p\, (T_2 - T_1);$$

$$\frac{V}{T} = \text{const};\ \ \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2};\ T_2 = \frac{T_1 \cdot V_2}{V_1};\ T_2 - T_1 = \frac{T_1 \cdot V_2}{V_1} - T_1 = \frac{T_1}{V_1}(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = \Delta H = \frac{n\, C_p\, T_1}{V_1}(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = \Delta H = \frac{2{,}27 \cdot 37{,}1 \cdot 273}{0{,}0509}(0{,}200 - 0{,}0509) = 67400 \text{ Дж} = 67{,}4 \text{ кДж}.$$

Робота розширення в ізобарному процесі дорівнює

$$W = p\,(V_2 - V_1) = 1{,}013 \cdot 10^5 (0{,}200 - 0{,}0509) = 15000 \text{ Дж} = 15{,}0 \text{ кДж}.$$

З рівняння (1.1) маємо

$$\Delta U = Q - W = 67{,}4 - 15{,}0 = 52{,}4 \text{ кДж};$$

в) для ізохорного процесу:

$$W = 0;\ Q_V = \Delta U = n\, C_V (T_2 - T_1) = \frac{n\, C_V T_1}{p_1}(p_2 - p_1);$$

$$C_V = C_p - R = 37{,}1 - 8{,}31 = 28{,}8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Звідси

$$Q_V = \Delta U = \frac{2{,}27 \cdot 28{,}8 \cdot 273}{1{,}013 \cdot 10^5}(2{,}026 \cdot 10^5 - 1{,}013 \cdot 10^5) = 17900 \text{ Дж} =$$

$$= 17{,}9 \text{ кДж}.$$

2. Обчисліть тепловий ефект реакції $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$, якщо при даній температурі відомі теплові ефекти таких реакцій:

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(p)$, $\Delta H = -890{,}31$ кДж (1);

$CH_3Cl(г) + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + H_2O(p) + HCl$, $\Delta H = -687{,}00$ кДж (2);

$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$, $\Delta H = -92{,}31$ кДж (3);

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(p)$ $\Delta H = -285{,}83$ кДж (4).

Розв'язання. Щоб одержати шукане рівняння, виконуємо відповідні алгебраїчні дії з даними термохімічними рівняннями. Підсумовуємо рівняння (1) і рівняння (3) , помножене на 2, від одержаної суми віднімаємо рівняння (2) і (4). Аналогічні алгебраїчні дії виконуємо і з тепловими ефектами:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + 2\Delta H_3 - \Delta H_2 - \Delta H_4;$$

$$\Delta H_x = -890{,}31 + 2\,(-92{,}31) + 687{,}0 + 285{,}83 = -102{,}1 \quad \text{кДж}.$$

3. Розрахуйте стандартну ентальпію утворення вітаміну Е $(C_{31}H_{52}O_3)$, якщо при його згорянні у калориметричній бомбі при 298 К виділяється 39,14 кДж/г теплоти.

Розв'язання. Рівняння реакції згоряння має вигляд

$$C_{31}H_{52}O_3(\text{р}) + \tfrac{85}{2}O_2(\text{г}) = 31CO_2(\text{г}) + 26H_2O(\text{р});$$

$$\Delta n = 31 - \frac{85}{2} = -11{,}5.$$

При $V = \text{const}$ $\qquad Q_V = \Delta U$:

$$\Delta U = -39{,}14 \cdot \text{M}_{C_{31}H_{52}O_3} = 39{,}14 \cdot 472{,}83 = -18506{,}6 \quad \text{кДж/моль}.$$

ΔH розраховуємо за рівнянням (1.11):

$$\Delta H = -18506{,}6 - 11{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -18535{,}1 \quad \text{кДж/моль}.$$

Стандартну ентальпію утворення вітаміну Е знаходимо за першим висновком із закону Гесса (1.12), використовуючи дані дод. 1 для ентальпій утворення H_2O і CO_2:

$$\Delta H^0_{f\,(C_{31}H_{52}O_3)} = 31\Delta H^0_{f\,(CO_2)} + 26\Delta H^0_{f\,(H_2O)} - \Delta H;$$

$$\Delta H^0_{f\,(C_{31}H_{52}O_3)} = 31 \cdot (-393{,}51) + 26\,(-285{,}83) + 18535{,}1 =$$

$$= -1095{,}29 \ \text{кДж/моль}.$$

4. Середня питома теплоємність бензолу в інтервалі температур 0÷80°С становить 1,745 Дж/(г·К). Молярна теплоємність ацетилену в тому ж температурному інтервалі становить 43,93 Дж/(моль·К). Тепловий ефект реакції

$$3C_2H_2(\text{г}) \rightarrow C_6H_6(\text{р})$$

за стандартних умов дорівнює –630,8 кДж. Розрахуйте тепловий ефект цієї реакції при 75 °С.

Розв'язання. Тепловий ефект при 75 °С обчислюємо за рівнянням Кірхгофа (1.14), враховуючи, що середні теплоємності речовин у досліджуваному інтервалі температур вважаються сталими:

$$\Delta H_{t_2} = \Delta H_{t_1} + \Delta C_p \cdot \Delta t;$$

$$\Delta H_{75} = \Delta H_{25} + (C_{p\,(C_6H_6)} - 3C_{p(C_2H_2)}) \cdot (75 - 25);$$

$$C_{p(C_6H_6)} = 1{,}745 \cdot \text{M}_{C_6H_6} = 1{,}745 \cdot 78 = 136{,}11 \ \text{Дж/моль};$$

$$\Delta H_{75} = -630{,}8 + (136{,}11 - 3 \cdot 43{,}93) \cdot (75 - 25) \cdot 10^{-3} = -630{,}6 \text{ кДж}.$$

5. Обчисліть тепловий ефект реакції

$$C_2H_5OH(г) \rightarrow C_2H_4(г) + H_2O(г)$$

при 600 К, якщо стандартні теплоти утворення газоподібних етанолу, етилену і води дорівнюють відповідно: –234,80; 52,30; –241,81 кДж/моль, а молярні теплоємності виражаються рівняннями

$$C_{p(C_2H_5OH)} = 10{,}99 + 204{,}70 \cdot 10^{-3} T - 74{,}20 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_{p(C_2H_4)} = 11{,}32 + 122{,}01 \cdot 10^{-3} T - 37{,}90 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_{p(H_2O)} = 30{,}00 + 10{,}71 \cdot 10^{-3} T + 0{,}33 \cdot 10^{5} T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Розв'язання. Визначаємо тепловий ефект реакції за стандартних умов за рівнянням (1.12):

$$\Delta H_{298} = -241{,}81 + 52{,}30 + 234{,}80 = 45{,}29 \text{ кДж}.$$

Знаходимо ΔC_p за рівнянням (1.15):

$$\Delta a = 30 + 11{,}32 - 10{,}99 = 30{,}33;$$

$$\Delta b = 10{,}71 \cdot 10^{-3} + 122{,}01 \cdot 10^{-3} - 204{,}70 \cdot 10^{-3} = -71{,}98 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = -37{,}90 \cdot 10^{-6} + 74{,}20 \cdot 10^{-6} = 36{,}30 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta c' = 0{,}33 \cdot 10^{5};$$

$$\Delta C_p = 30{,}33 - 71{,}98 \cdot 10^{-3} T + 36{,}30 \cdot 10^{-6} T^2 + 0{,}33 \cdot 10^{5} T^{-2}.$$

Визначаємо тепловий ефект реакції при 600 К за рівнянням (1.16):

$$\Delta H_{600} = 45290 + 30{,}33(600 - 298) - \frac{1}{2} \cdot 71{,}98 \cdot 10^{-3}(600^2 - 298^2) +$$
$$+ \frac{1}{3} \cdot 36{,}30 \cdot 10^{-6}(600^3 - 298^3) + 0{,}33 \cdot 10^{5} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{600} \right) = 47038 \text{ Дж} =$$
$$= 47{,}04 \text{ кДж}.$$

Задачі

1. 1 моль азоту нагрівають від 0 до 110 °С під тиском $202{,}6 \cdot 10^3$ Па. Обчисліть зміну внутрішньої енергії, якщо питома теплоємність азоту дорівнює $1{,}04 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К).

2. Питома теплоємність сухих коренів оману може бути розрахована за рівнянням $C_p = -6{,}09 + 2{,}25 \cdot 10^{-2} T$ Дж/(г · К). Визначте кількість теплоти, що поглинається при нагріванні 50 г коренів оману від 70 до 100 °С.

3. $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ м^3 повітря під тиском $101{,}3 \cdot 10^3$ Па розширюються до 0,1 м^3 при 15 °С. Визначте роботу та кінцевий тиск газу.

4. Питома теплота випаровування бензолу при 80 °С дорівнює 397,1 Дж/г. Визначте зміну внутрішньої енергії при конденсації 1 моль бензолу при 80 °С (об'ємом рідини порівняно з об'ємом пари знехтувати).

5. Визначте кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання 25 г O_2 при 350 °С, якщо початковий тиск газу дорівнює $101{,}3 \cdot 10^3$ Па, а кінцевий — $506{,}5 \cdot 10^3$ Па (C_V = 20,785 Дж/(моль·К)).

6. Під яким тиском перебуває азот, якщо густина його при 273 К становить 5,625 кг/м^3? Густина азоту за нормальних умов 1,25 кг/м^3.

7. Залежність теплоємності сухих коренів стальника від температури можна виразити рівнянням $C_p = -2{,}53 + 0{,}01\ T$ Дж/(г·К). Яка кількість теплоти необхідна для нагрівання 100 г коренів стальника від 353 до 373 К?

8. 0,024 кг кисню при $p = 6{,}0795 \cdot 10^5$ Па займає об'єм $3 \cdot 10^{-3}$ м^3. Обчисліть, який тиск потрібний для того, щоб концентрація кисню була 0,1 моль/л, якщо температура не змінюється.

9. Визначте зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 20 г етанолу при температурі кипіння, якщо питома теплота його випаровування дорівнює 857,7 Дж/г, а питомий об'єм при температурі кипіння – 607 см^3/г. Об'ємом рідини знехтувати.

10. Знайдіть тепловий ефект реакції

$$2C + 2H_2 = C_2H_4,$$

якщо відомі теплові ефекти таких реакцій:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6, \qquad \Delta H = -136{,}95 \text{ кДж} \quad (1);$$

$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 = 2CO_2 + 3H_2O(p)$, $\Delta H = -1559{,}88$ кДж (2);

$C + O_2 = CO_2$, $\Delta H = -393{,}51$ кДж (3);

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(p)$, $\Delta H = -285{,}83$ кДж (4).

11. Розрахуйте теплоту утворення As_2O_3 на підставі таких даних:

$As_2O_3\,(кр) + 3H_2O(p) + aq = 2H_3AsO_{3\,aq}$, $\Delta H = 31{,}59$ кДж (1);

$As\,(г) + \frac{3}{2}Cl_2\,(г) = AsCl_3\,(г)$, $\Delta H = -298{,}7$ кДж (2);

$AsCl_3\,(г) + 3H_2O(p) + aq = H_3AsO_{3\,aq} + 3HCl_{aq}$, $\Delta H = -73{,}58$ кДж (3);

$\frac{1}{2}H_2(г) + \frac{1}{2}Cl_2(г) = HCl(г)$, $\Delta H = -92{,}31$ кДж (4);

$HCl(г) + aq = HCl_{aq}$, $\Delta H = -72{,}45$ кДж (5);

$H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = H_2O(p)$, $\Delta H = -285{,}83$ кДж (6).

12. Теплота дисоціації саліцилової кислоти дорівнює 3,09 кДж/моль, а теплота нейтралізації її гідроксидом натрію — –53,92 кДж/моль. Яка теплота нейтралізації соляної кислоти гідроксидом натрію?

13.Теплоти нейтралізації соляної та бензойної кислот гідроксидом натрію дорівнюють відповідно –57,01 і –56,43 кДж/моль. Яка теплота дисоціації бензойної кислоти ?

14. Обчисліть тепловий ефект реакції гідрування етилену, користуючись такими даними:

$2C + 2H_2 = C_2H_4$, $\Delta H = 52{,}30$ кДж (1);

$C + O_2 = CO_2$, $\Delta H = -393{,}51$ кДж (2);

$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$, $\Delta H = -1559{,}88$ кДж (3);

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$, $\Delta H = -285{,}83$ кДж (4).

15. При згорянні 1 г β-аланіну ($C_3H_7NO_2$), одного з проміжних напівпродуктів синтезу вітаміну B_3, у калориметричній бомбі при 298 К виділяється 18,32 кДж теплоти. Обчисліть стандартну ентальпію утворення β-аланіну.

16. Визначте тепловий ефект реакції синтезу акрилової кислоти:

$$CH{\equiv}CH\ (г) + CO\ (г) + H_2O\ (р) \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}COOH\ (р)$$

при стандартному тиску і 298 К. Розрахуйте тепловий ефект цієї реакції при сталому об'ємі.

17. Тверда глюкоза згоряє за стандартних умов:

$$C_6H_{12}O_6\ (кр) + 6O_2\ (г) = 6CO_2\ (г) + 6H_2O\ (р).$$

Розрахуйте, скільки теплоти виділиться при згорянні 20 г глюкози.

18. Стандартна ентальпія утворення ізофітолу $C_{20}H_{40}O$ (проміжний продукт синтезу вітамінів) дорівнює –549,0 кДж/моль. Скільки теплоти виділиться при спалюванні 2 г ізофітолу в бомбовому калориметрі при 298 К?

19. В організмі людини реакція окислення етанолу до оцтової кислоти проходить у дві стадії:

1) $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO$; 2) $CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$.

Яка зміна ентальпії другої стадії, якщо зміна ентальпії першої становить –256,0 кДж/моль?

20. Для кількісного визначення глюкози використовують ферментативну реакцію (фермент F діє подібно каталізатору і не витрачається):

$$C_6H_{12}O_6\ (кр) \xrightarrow{F} 2C_2H_5OH\ (р) + 2CO_2\ (г).$$

Розрахуйте тепловий ефект цієї реакції за стандартних умов.

21. При спалюванні 0,5 г гідрату діацетон-2-кето-L-гулонової кислоти ($C_{12}H_{20}O_8$) у бомбовому калориметрі при 298 К виділилось 10,04 кДж теплоти. Визначте стандартні ентальпії згоряння і утворення вказаної кислоти.

22. Визначте теплоту утворення кристалічної амінооцтової кислоти NH_2CH_2COOH при 298 К і стандартному тиску, якщо її теплота згоряння дорівнює –976,72 кДж/моль.

23. Визначте тепловий ефект реакції перетворення лимонної кислоти в яблучну

$$2C_6H_8O_7\ (кр) + H_2O\ (р) = 3C_4H_6O_5\ (кр),$$

якщо стандартні теплоти згоряння лимонної та яблучної кислот дорівнюють відповідно –1987,4 кДж/моль і –1339,3 кДж/моль.

24. Теплота згоряння вітаміну С ($C_6H_8O_6$) в калориметричній бомбі при 298 К становить –2346,5 кДж/моль. Обчисліть ентальпію згоряння і ентальпію утворення вітаміну С при тій же температурі.

25. При спалюванні 1 моль пальмітинової кислоти у калориметричній бомбі

$$C_{16}H_{32}O_2\,(кр) + 23O_2\,(г) = 16CO_2 + 16H_2O\,(р)$$

при температурі 298 К виділилося 9975 кДж теплоти. Розрахуйте зміну ентальпії в ході реакції.

26. Теплота згоряння рідкого бензолу дорівнює –3267,7 кДж/моль. Теплота згоряння газоподібного ацетилену за тих же умов дорівнює –1299,6 кДж/моль. Обчисліть теплоти утворення рідкого бензолу і газоподібного ацетилену, а також теплоту утворення бензолу із ацетилену за таких умов: 1) p = const; 2) V = const.

27. Стандартна теплота утворення α-аланіну ($C_3H_7NO_2$) дорівнює – 635,75 кДж/моль. Розрахуйте теплоту згоряння α-аланіну при: 1) p = const; 2) V = const (T = 298 К).

28. Обчисліть стандартну ентальпію утворення вітаміну А-пальмітату ($C_{36}H_{60}O_2$), якщо його теплота згоряння у калориметричній бомбі при 298 К становить –40,50 кДж/г.

29. Етиловий ефір ціанооцтової кислоти (ЕЕЦ) — проміжний продукт синтезу вітаміну B_6. Для технологічних розрахунків синтезу необхідне вивчення термодинамічних властивостей ЕЕЦ в широкому інтервалі температур. Обчисліть ΔH для процесу перетворення 1 моль рідкого ЕЕЦ при 200 К у кристали, якщо теплота плавлення ЕЕЦ при 146 К дорівнює 11,78 кДж/моль, а молярні теплоємності рідкого і кристалічного ЕЕЦ дорівнюють відповідно 140 і 100 Дж/(моль·К).

30. Для визначення вмісту формальдегіду використовують реакцію

$$CH_2O\,(г) + I_2\,(кр) + H_2O\,(р) = HCOOH\,(р) + 2HI\,(г).$$

За даними таблиці стандартних термодинамічних величин (дод. 1) визначте тепловий ефект реакції при 323 К, вважаючи, що теплоємності реагентів в інтервалі температур 298÷323 К не залежать від температури.

31. Атомна теплота згоряння графіту при 290 К дорівнює –394,5 кДж/моль. Атомна теплота згоряння алмазу при цій же температурі дорівнює –395,4 кДж/моль. Питомі теплоємності цих речовин дорівнюють відповідно 0,710 і 0,505 Дж/(г·К). Розрахуйте тепловий ефект алотропного переходу графіту в алмаз при 0 °С.

32. Теплота випаровування води при 30°С дорівнює 2427,0 кДж/кг, а при 20°С — 2452,0 кДж/кг. Оцініть середнє значення молярної теплоємності водяної пари в інтервалі температур 20÷30°С, якщо молярна теплоємність рідкої води дорівнює 75,31 Дж/(моль·К).

33. Теплота конденсації етилового спирту при 15 °С дорівнює –27,62 кДж/моль. Середні питомі теплоємності рідкого спирту та його пари в інтервалі 0÷78 °С дорівнюють відповідно 2,418 і 1,597 Дж/(г·К). Визначте кількість теплоти, необхідну для випаровування 500 г спирту при 60 °С.

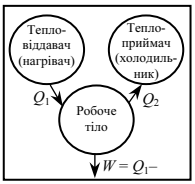
34. Обчисліть молярну теплоту випаровування води при 120 °С, якщо питома теплота випаровування води при 100 °С дорівнює 2255,0 Дж/г, а питомі теплоємності рідкої води і пари дорівнюють відповідно 4,184 і 1,864 Дж/(г·К).

35. Стандартні теплоти утворення етану і етилену дорівнюють відповідно –84,67 і 52,30 кДж/моль. Обчисліть тепловий ефект реакції гідрування етилену при 500 К, якщо молярні теплоємності учасників реакції виражаються рівняннями

$$C_{p(\mathrm{C_2H_6})} = 5{,}75 + 175{,}11 \cdot 10^{-3} T - 57{,}85 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_{p(\mathrm{C_2H_4})} = 11{,}32 + 122{,}01 \cdot 10^{-3} T - 37{,}90 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_{p(\mathrm{H_2})} = 27{,}28 + 3{,}26 \cdot 10^{-3} T + 0{,}50 \cdot 10^{5} T^{-2} \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$



Глава 2
ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

2.1. Ентропія

При переході системи із стану 1 до стану 2 для оборотного процесу зміна ентропії визначається співвідношенням

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}.$$

Зміна ентропії у складному процесі дорівнює сумі змін ентропії в окремих стадіях процесу. Зміну ентропії обчислюють за такими рівняннями:

При нагріванні n моль будь-якої речовини

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\, dT}{T} = n\, C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (2.1)$$

Враховуючи залежність теплоємності від температури (1.5), (1.6), одержуємо

$$\Delta S = n\, a \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + n \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2), \qquad (2.2)$$

або

$$\Delta S = n\, a \ln \frac{T_2}{T_1} + nb\,(T_2 - T_1) + n \frac{c'}{2}\left(\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T_2^2}\right). \qquad (2.3)$$

При фазовому переході

$$\Delta S = \frac{n \Delta H}{T}, \qquad (2.4)$$

де ΔH — теплота; T — температура фазового переходу.

При переході n моль ідеального газу з одного стану в інший

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}; \qquad (2.5)$$

$$\Delta S = n\,C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - n\,R\ln\frac{p_2}{p_1}. \qquad (2.6)$$

Для хімічної реакції

$$\Delta S = \sum \nu_i S_{(\text{прод})} - \sum \nu_i S_{(\text{вих})}\,. \qquad (2.7)$$

2.2. Енергія Гіббса

В ізобарно-ізотермічному процесі критерієм напрямку процесу є зміна енергії Гіббса ΔG. У спонтанному процесі енергія Гіббса зменшується: $\Delta G < 0$, в момент рівноваги $\Delta G = 0$. Зміну енергії Гіббса за стандартних умов можна обчислити за рівняннями

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0; \qquad (2.8)$$

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i\, \Delta G^0_{f(\text{прод})} - \sum \nu_i\, \Delta G^0_{f(\text{вих})}, \qquad (2.9)$$

де ΔG^0_f — зміна енергії Гіббса при утворенні 1 моль даної речовини із простих речовин за стандартних умов.

Приклади розв'язання задач

1. Розрахуйте зміну ентропії при нагріванні 1 моль бензолу від 30 до 100 °С, якщо молярна теплота випаровування бензолу дорівнює 30,88 кДж/моль, температура кипіння 80 °С, молярні теплоємності рідкого та газоподібного бензолу дорівнюють відповідно

$$C_p(\text{р}) = 59{,}50 + 255{,}01\cdot10^{-3}\,T \ \text{Дж/(моль·К)};$$

$$C_p(\text{г}) = -21{,}09 + 400{,}12\cdot10^{-3}\,T - 169{,}87\cdot10^{-6}\,T^2 \ \text{Дж/(моль·К)}.$$

Розв'язання. Процес складається із трьох стадій:

1) нагрівання рідкого бензолу від 30 до 80 °С;
2) перехід рідкого бензолу в пару при 80 °С;
3) нагрівання пари бензолу від 80 до 100 °С.

Зміну ентропії в стадіях 1 і 3 розраховуємо за рівнянням (2.2):

$$\Delta S_1 = 59{,}50\ln\frac{353}{303} + 255{,}01\cdot10^{-3}(353-303) = 21{,}84 \ \text{Дж/(моль·К)};$$

$$\Delta S_3 = (-21{,}09)\ln\frac{373}{353} + 400{,}12\cdot10^{-3}(373-353) - \frac{1}{2}\ 169{,}87\cdot10^{-6}\times\times(373^2 - 353^2) = 5{,}607\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

Зміну ентропії в стадії 2 розраховуємо за рівнянням (2.4):

$$\Delta S_2 = \frac{30880}{353} = 87{,}48\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

Загальна зміна ентропії така:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 21{,}84 + 87{,}48 + 5{,}607 = 114{,}93\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

2. Обчисліть зміну ентропії при ізотермічному розширенні 2 моль метану від $p_1 = 101300$ гПа до $p_2 = 1013$ гПа.

Розв'язання. Зміну ентропії знаходимо за рівнянням (2.6):

$$\Delta S = -2\cdot8{,}314\ \ln\frac{1013}{101300} = 76{,}4\ \text{Дж/К}.$$

3. Визначте стандартну зміну енергії Гіббса для реакції

$$CO\ (г) + 2H_2\ (г) = CH_3OH\ (р)$$

при 25 °С за стандартними значеннями ентальпій утворення і абсолютних ентропій, скориставшись таблицею стандартних термодинамічних величин (дод. 1).

Розв'язання. Знайдемо ΔH реакції за рівнянням (1.12):

$$\Delta H = -238{,}57 + 110{,}53 = -128{,}04\ \text{кДж}.$$

Обчислимо ΔS реакції за рівнянням (2.7):

$$\Delta S = 126{,}78 - 197{,}55 - 2\cdot130{,}52 = -331{,}81\ \text{Дж/К}.$$

Розраховуємо ΔG реакції за рівнянням (2.8):

$$\Delta G = -128{,}04 - 298\cdot(-331{,}81)\cdot10^{-3} = -29{,}16\ \text{кДж}.$$

Задачі

1. Розрахуйте зміну ентропії при перетворенні 0,1 кг води, взятої при 0 °С, у пару при 120 °С. Питома теплота випаровування води при 100 °С дорівнює 2,255 кДж/г; питома теплоємність рідкої води становить 4,184 Дж/(г·К); питома теплоємність пари при сталому тиску дорівнює 19,958 Дж/(г·К).

2. Ентропія рідкого етанолу при 25 °С дорівнює 160,7 Дж/(моль·К). Тиск пари при цій температурі становить 78,7 гПа, а теплота випаровування дорівнює 42,635 кДж/моль. Обчисліть ентропію пари етанолу при 1013 гПа і 25 °С.

3. Знайдіть зміну ентропії при нагріванні 1 моль ацетону від 25 до 100 °С, якщо питома теплота випаровування ацетону дорівнює 514,6 Дж/г, температура кипіння становить 56°С, молярні теплоємності рідкого ацетону

$$C_p(\text{р}) = 125 \text{ Дж/(моль·К)},$$

пари ацетону

$$C_p(\text{п}) = 22{,}47 + 201{,}8\cdot10^{-3}\,\text{Т} - 63{,}5\cdot10^{-6}\,T^2 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

4. При зберіганні хлороформу в результаті окислення киснем повітря може утворитись домішка отруйного газу фосгену, який знешкоджують добавкою невеликої кількості етилового спирту:

$$\text{COCl}_2\,(\text{г}) + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\,(\text{р}) = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\,(\text{р}) + 2\text{HCl}\,(\text{г}).$$

Розрахуйте зміну ентропії в результаті реакції за стандартних умов.

5. Знайдіть зміну ентропії при нагріванні 1 моль 2,2-диметоксипропану, який використовують у синтезі вітамінів А та Е, від 20 до 50°С, якщо залежність молярної теплоємності 2,2-диметоксипропану від температури описується рівнянням

$$C_p = 2{,}7597 - 7{,}898\cdot10^{-3}T + 1{,}9\cdot10^{-5}T^2 \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

6. Обчисліть зміну ентропії при нагріванні 1 моль хлороформу від 25 до 80 °С, якщо молярна теплота випаровування хлороформу дорівнює 28,39 кДж/моль, температура кипіння 61,3 °С, молярні теплоємності рідкого хлороформу

$$C_p\,(\text{р}) = 116{,}3 \text{ Дж/(моль·К)},$$

пари хлороформу

$$C_p(\text{п}) = 29{,}50 + 148{,}90\cdot10^{-3}\,T - 90{,}70\cdot10^{-6}\,T^2 \quad \text{Дж/(моль·К)}.$$

7. Обчисліть зміну ентропії при плавленні 12 г протигрибкового антибіотика гризеофульвіну, якщо його питома теплота плавлення становить 99,0 Дж/г, а температура плавлення — 217 °С.

8. При 25 °С ентропії ромбічної і моноклінної сірки дорівнюють відповідно 31,88 і 32,55 Дж/(моль·К), а теплоти утворення становлять 0,00 і 0,30 кДж/моль. Розрахуйте ΔG для процесу

$$\text{S}_{\text{ромб}} \rightarrow \text{S}_{\text{мон}} \text{ при 25 °С}.$$

9. Біохімічний процес бродіння глюкози іде за рівнянням

$$C_6H_{12}O_6\ (кр) \rightarrow 2C_2H_5OH\ (р) + 2CO_2\ (г).$$

Розрахуйте зміну енергії Гіббса цієї реакції за стандартних умов, використовуючи дані для ентальпій утворення і абсолютних ентропій (дод. 1).

10. Обчисліть ентропію активації ацетолізу діазокетону (протипухлинного препарату) при 298 К, якщо вільна енергія і ентальпія активації дорівнюють відповідно 94,26 і 77,87 кДж/моль.

11. При біохімічному процесі гліколізу відбуваються такі реакції:

$$3\text{-фосфогліцерат}^{3-} \rightarrow 2\text{-фосфогліцерат}^{3-},\ \Delta G' = 4{,}44\ кДж/моль;$$

$$2\text{-фосфогліцерат}^{3-} \rightarrow 2\text{-фосфоенолпіруват}^{3-} + H_2O,\ \Delta G' = -2{,}68\ кДж/моль;$$

$$3\text{-фосфоенолпіруват}^{3-} + АДФ^{3-} + H^+ \rightarrow піруват^- + АТФ^{4-},\ \Delta G' = -25{,}52\ кДж/моль$$

(символ $\Delta G'$ означає, що ΔG^0 розраховується для реакції при фізіологічному значенні pH = 7). Розрахуйте $\Delta G'$ для реакції

$$3\text{-фосфогліцерат}^{3-} + АДФ^{3-} + H^+ \rightarrow піруват^- + АТФ^{4-} + H_2O.$$

Який висновок можна зробити стосовно напрямку реакції?

12. За даними таблиці стандартних термодинамічних величин (дод. 1) розрахуйте ΔH, ΔS, ΔG для реакції окислення 1 моль глюкози за стандартних умов.

13. Яка максимальна механічна робота може бути виконана людиною в результаті окислення 2 г глюкози, якщо ККД живого організму дорівнює 0,4?

14. Гексаметилентетрамін (уротропін) одержують за реакцією

$$6CH_2O\ (г) + 4NH_3\ (г) = (CH_2)_6N_4\ (кр) + 6H_2O\ (р).$$

Розрахуйте зміну енергії Гіббса в результаті реакції за стандартних умов за даними дод. 1.

15. Обчисліть зміну енергії Гіббса для реакції утворення карбаміду $CO(NH_2)_2\ (кр)$ за такими даними:

$CO_2(г) + 2NH_3(г) = H_2O(г) + CO(NH_2)_2(кр)$, $\Delta G_{298} = 1{,}906$ кДж (1);

$H_2O(г) = H_2(г) + \frac{1}{2} O_2(г)$, $\Delta G_{298} = 228{,}61$ кДж (2);

$C(графіт) + O_2(г) = CO_2(г)$, $\Delta G_{298} = -394{,}37$ кДж (3);

$N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$, $\Delta G_{298} = -32{,}96$ кДж (4).

16. Оксид миш'яку (III) можна одержати за реакцією

$$2As_2S_3(кр) + 9O_2(г) = 2As_2O_3(кр) + 6SO_2(г).$$

За рівнянням Гіббса — Гельмгольца розрахуйте зміну енергії Гіббса в результаті реакції за стандартних умов.

17. Розрахуйте $\Delta G'$ для реакції синтезу гліцерол-1-фосфату:

$$\text{гліцерин} + АТФ^{4-} \rightarrow \text{гліцерол–1–}Ф^{2-} + АДФ^{3-} + H^+,$$

використовуючи дані для гідролізу гліцерол-1-фосфату і АТФ:

$$АТФ^{4-} + H_2O \rightarrow АДФ^{3-} + \Phi_{н}^{2-} + H^+, \Delta G' = -29{,}29 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{гліцерол–1–}Ф^{2-} + H_2O \rightarrow \text{гліцерин} + \Phi_{н}^{2-}, \Delta G' = -9{,}62 \text{ кДж/моль}.$$

(символ $\Delta G'$ означає, що ΔG^0 визначається при pH = 7).

18. При вивченні кінетики гідролізу протипухлинного препарату 6-фторурацилу були визначені вільна енергія і ентальпія активації, що становлять відповідно 125,52 і 103,54 кДж/моль. Чому дорівнює ентропія активації гідролізу?

19. Розрахуйте значення $\Delta G'$ для гідролізу АТФ:

$$АТФ^{4-} + H_2O \rightarrow АДФ^{3-} + H^+ + HPO_4^{2-},$$

використовуючи такі дані:

$$\underset{\text{глутамін}}{Ge^{+-}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глутамат}}{Ga^{+2-}} + NH_4^+, \quad \Delta G' = -15{,}69 \text{ кДж},$$

$$Ga^{+2-} + АТФ^{4-} + NH_4^+ \rightarrow Ge^{+-} + АДФ^{3-} + H^+ + HPO_4^{2-},$$

$$\Delta G' = -15{,}36 \text{ кДж},$$

(символ $\Delta G'$ означає, що ΔG^0 визначено при pH = 7).

20. Обчисліть стандартну зміну енергії Гіббса для хімічної реакції при 25 °С за стандартними значеннями ентальпій утворення і абсолютних ентропій за даними таблиці стандартних величин (дод. 1):

Номер варіанту	Реакція
20.1	$CO_2\,(г) + 4H_2\,(г) = CH_4\,(г) + 2H_2O\,(р)$
20.2	$SO_2\,(г) + Cl_2\,(г) = SO_2Cl_2\,(г)$
20.3	$CO\,(г) + Cl_2\,(г) = COCl_2\,(г)$
20.4	$CH_3COOH\,(г) + 2H_2\,(г) = 2CH_3OH\,(г)$
20.5	$H_2\,(г) + HCOH\,(г) = CH_3OH\,(г)$
20.6	$C_2H_5OH\,(р) = C_2H_4\,(г) + H_2O\,(р)$
20.7	$CH_4\,(г) + 2H_2S\,(г) = CS_2\,(р) + 4H_2\,(г)$

21. Розрахуйте стандартні зміни енергії Гіббса для наведених нижче біохімічних процесів за даними таблиці стандартних термодинамічних величин (дод. 2):

$$\text{сукцинат}^{2-} + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow \text{фумарат}^{2-} + H_2O;$$

$$\text{фумарат}^{2-} + H_2O \rightarrow \text{малат}^{2-};$$

$$\text{аланін}^{+-} + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow \text{піруват}^{-} + NH_4^+;$$

$$\text{глікоген} + H_2O \rightarrow 2\text{лактат}^{-} + 2H^+;$$

$$\text{піруват}^{-} + H^+ \rightarrow \text{ацетальдегід} + CO_2.$$

Глава 3
ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

3.1. Константа рівноваги

Константа рівноваги реакції

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4, \tag{3.1}$$

яка відбувається між ідеальними газами,

$$K_p = \frac{p_3^{\nu_3} \cdot p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2}}, \tag{3.2}$$

де p_1, p_2, p_3, p_4 — рівноважні парціальні тиски.

Якщо концентрації реагуючих речовин дані в моль/л або в молярних частках, то і константу рівноваги виражають через ці величини:

$$K_c = \frac{c_3^{\nu_3} \cdot c_4^{\nu_4}}{c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2}}; \tag{3.3}$$

$$K_x = \frac{x_3^{\nu_3} \cdot x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2}}. \tag{3.4}$$

Константи рівноваги K_p, K_c, K_x зв'язані співвідношенням

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_x \cdot p_{\text{заг}}^{\Delta\nu}, \tag{3.5}$$

де $p_{\text{заг}}$ — загальний тиск; $\Delta\nu$ — зміна числа молів газоподібних речовин у результаті реакції.

3.2. Рівняння ізотерми хімічної реакції

Зміну енергії Гіббса реакції (3.1) можна обчислити за рівнянням ізотерми:

$$\Delta G = RT\left(\ln\frac{p_3^{\nu_3}\cdot p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1}\cdot p_2^{\nu_2}} - \ln K_p\right), \qquad (3.6)$$

де p_1, p_2, p_3, p_4 — початкові парціальні тиски реагуючих речовин.

Якщо початкові парціальні тиски дорівнюють одиниці, то

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p, \qquad (3.7)$$

де ΔG^0 — стандартна зміна енергії Гіббса.

При використанні міжнародної системи одиниць початкові парціальні тиски дорівнюють $1{,}013\cdot10^5$ (1 атм = $1{,}013\cdot10^5$ Па). Тоді рівняння (3.7) переходить у

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p + RT\ln(1{,}013\cdot10^5)^{\Delta\nu};$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p + 95{,}828\ \Delta\nu T, \qquad (3.8)$$

де $\Delta\nu$ — зміна числа молів газоподібних речовин у результаті реакції ($95{,}828 = 8{,}314\cdot\ln 1{,}01325\cdot10^5$).

Обчисливши стандартну зміну енергії Гіббса за рівнянням (2.8) або (2.9), визначають константу рівноваги реакції за стандартних умов за рівнянням (3.7) або (3.8).

Знак ΔG дозволяє зробити висновок про можливість перебігу даної реакції. Якщо згідно із розрахунком $\Delta G < 0$, то реакція може проходити спонтанно в прямому напрямку. Якщо $\Delta G > 0$, то дана реакція спонтанно в прямому напрямку не йде, але процес можливий у зворотному напрямку. При $\Delta G = 0$ система перебуває у рівновазі.

3.3. Залежність константи рівноваги від температури

Вплив температури на константу рівноваги виражають рівнянням

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \qquad (3.9)$$

Якщо припустити, що в невеликому інтервалі температур ΔH = const, інтегрування (3.9) в межах від T_1 до T_2 дає

$$\ln\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (3.10)$$

При точному інтегруванні слід ураховувати залежність теплового ефекту реакції від температури (1.16).

Приклади розв'язання задач

1. Для реакції $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ при 523 К і $1{,}8\cdot10^5$ Па ступінь дисоціації PCl_5 становить 0,71. В якому напрямку буде йти процес, якщо початковий парціальний тиск кожного з газів дорівнює $1{,}013\cdot10^4$ Па?

Розв'язання. Визначимо константу рівноваги:

$$\underset{n(1-\alpha)}{PCl_5} \rightleftharpoons \underset{n\alpha}{PCl_3} + \underset{n\alpha}{Cl_2};$$

$$\sum n_i = n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha);$$

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}}$$

(p_i — рівноважні тиски реагентів);

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} p_{заг};\ p_{PCl_5} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} p_{заг},$$

звідси

$$K_p = \frac{p_{заг}^2 \alpha^2 (1+\alpha)}{(1+\alpha)^2 p_{заг}(1-\alpha)} = \frac{p_{заг}\alpha^2}{1-\alpha^2},$$

або

$$K_p = \frac{1{,}8\cdot10^5 \cdot 0{,}71^2}{1-0{,}71^2} = 1{,}830\cdot10^5 \text{ Па}.$$

Знайдемо зміну енергії Гіббса за рівнянням (3.6):

$$\Delta G = 8{,}314 \cdot 523 \left(\ln \frac{(1{,}013 \cdot 10^4)^2}{1{,}013 \cdot 10^4} - \ln (1{,}830 \cdot 10^5) \right) =$$

$$= -12853 \text{ Дж} = -12{,}58 \text{ кДж}.$$

Процес іде в прямому напрямку, бо $\Delta G < 0$.

2. Розрахуйте константу рівноваги K_p при 600 К для реакції:

$$2H_2 + CO \rightleftharpoons CH_3OH \text{ (г)},$$

якщо при цій температурі для реакції

$$CH_3OH \text{ (г)} + CO \text{ (г)} \rightleftharpoons CH_3COOH \text{ (г)} \qquad (1)$$

$$K_{p,1} = 2{,}78\cdot10^{-9} \text{ Па}^{-1},$$

а для реакції

$$2H_2 + CH_3COOH\ (г) \rightleftharpoons 2CH_3OH\ (г) \qquad (2)$$

$$K_{p,2} = 6{,}5 \cdot 10^{-6}\ \text{Па}^{-1}.$$

Розв'язання. При додаванні рівняння (2) до рівняння (1) одержимо

$$2H_2 + CO \rightleftharpoons CH_3OH\ (г).$$

Отже, $\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$. Враховуючи співвідношення (3.7), маємо

$$-RT \ln K_p = -RT \ln K_{p,1} - RT \ln K_{p,2}.$$

Звідси

$$\ln K_p = \ln K_{p,1} + \ln K_{p,2},$$

або

$$K_p = K_{p,1} \cdot K_{p,2} = 2{,}78 \cdot 10^{-9} \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-6} = 1{,}81 \cdot 10^{-14}\ \text{Па}^{-2}.$$

3. Теплоти згоряння водню та оксиду вуглецю (II) дорівнюють відповідно –241,8 і –283,0 кДж/моль. Визначте склад водяного газу, що утворився з 1 моль водяної пари і 1 моль оксиду вуглецю (II) за реакцією

$$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

при 600 °С, якщо K_p = 1,39 при 1000 °С.

Розв'язання. Знаходимо тепловий ефект реакції за рівнянням (1.13):

$$\Delta H = -283{,}0 + 241{,}8 = -41{,}2\ \text{кДж}.$$

Константу рівноваги при 600 °С визначаємо за рівнянням (3.10):

$$\ln K_{p,1} = \ln 1{,}39 + \frac{41{,}2 \cdot 10^3}{8{,}314} \cdot \frac{400}{873 \cdot 1273} = 2{,}1126;$$

$$K_{p,1} = 8{,}27.$$

Визначаємо склад водяного газу при 600 °С:

$$\underset{1-x}{H_2O} + \underset{1-x}{CO} \rightleftharpoons \underset{x}{CO_2} + \underset{x}{H_2};$$

$$8{,}27 = \frac{x^2}{(1-x)^2}; \quad x = 0{,}74;$$

$$[CO_2] = [H_2] = 0{,}74\ \text{моль}; \quad [H_2O] = [CO] = 0{,}26\ \text{моль}.$$

4. Розрахуйте константу рівноваги реакції

$$CH_3CHO\ (г) + H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH\ (г)$$

при 500 К за даними таблиці стандартних термодинамічних величин (дод. 1).

Розв'язання. Знаходимо необхідні дані табл. 3.1 в таблицях термодинамічних величин (дод. 1):

Таблиця 3.1

Речовина	$\Delta H^0_{f,298}$, КДж/моль	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = f(T)$			
			a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^6$	$c'\cdot10^{-5}$
CH_3CHO (г)	–166,0	–132,95	13	153,50	–53,70	
H_2 (г)	0	0	27,28	3,26		0,50
C_2H_5OH (г)	–234,80	–167,96	10,99	204,70	–74,20	

Обчислюємо стандартну зміну енергії Гіббса за рівнянням (2.9):

$$\Delta G^0 = –167,96 + 132,95 = –35,01 \text{ кДж}.$$

Розраховуємо константу рівноваги при 298 К за рівнянням (3.8):

$$\Delta\nu = –1;\ -35010 = -8,314\cdot298\ln K_{p,1} + 95,828\,(–1)\cdot298;$$

$$\ln K_{p,1} = \frac{-35010 + 95,828\cdot298}{-8,314\cdot298} = 2,6047;\ K_{p,1} = 13,527\ \text{Па}^{-1}.$$

Визначаємо тепловий ефект реакції при 298 К за рівнянням (1.12):

$$\Delta H_{298} = –234,80 + 166,0 = –68,80 \text{ кДж}.$$

Визначаємо тепловий ефект реакції при 500 К за рівнянням (1.16):

$$\Delta H_{500} = –68800 - 29,29(500–298) + \tfrac{1}{2}\cdot47,94\cdot10^{-3}(500^2 - 298^2) -$$
$$-\frac{1}{3}\cdot20,5\cdot10^{-6}(500^3 - 298^3) - 0,50\cdot10^5\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500}\right) = –71610 \text{ Дж} =$$
$$= –71,61 \text{ кДж}.$$

Знаходимо константу рівноваги при 500 К за рівнянням (3.10):

$$\ln K_{p,2} = 2,6047 - \frac{71610}{8,314}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500}\right) = –9,0722;$$

$$K_{p,2} = 1,148\cdot10^{-4}\ \text{Па}^{-1}.$$

Задачі

1. Метиловий ефір метоксиоцтової кислоти (напівпродукт виробництва вітаміну B_6) одержують за реакцією

$$CH_3OCH_2COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_2COOCH_3 + H_2O.$$

Обчисліть константу рівноваги K_c реакції, якщо із 1 моль кислоти і 1 моль спирту до моменту досягнення рівноваги утворюється 0,562 моль эфіру.

2. При змішуванні 1 моль оцтової кислоти і 1 моль етанолу відбувається реакція

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

При досягненні рівноваги у реакційній суміші містяться $\frac{1}{3}$ моль кислоти, $\frac{1}{3}$ моль спирту, $\frac{2}{3}$ моль ефіру і $\frac{2}{3}$ моль води. Розрахуйте кількість ефіру, яка буде у реакційній суміші при досягненні рівноваги, якщо взяти 1 моль кислоти і 2 моль спирту.

3. При 375 К константа рівноваги K_c реакції одержання хлориду сульфурілу

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$$

дорівнює 9,27 л/моль. Визначте рівноважну концентрацію хлориду сульфурілу, якщо вихідні концентрації діоксиду сірки і хлору дорівнюють 1 моль/л.

4. Розрахуйте константу рівноваги K_c реакції

$$2C_2H_5OH + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O,$$

якщо суміш 1 моль етилового спирту і 0,091 моль ацетальдегіду в рівноважному стані при 298 К займає об'єм 63 л. При цьому в реакцію вступає 90,72 % ацетальдегіду.

5. Константа рівноваги K_c реакції:

$$\text{Аспартат}^{---+} \rightleftharpoons \text{Фумарат}^{--} + NH_4^+$$

дорівнює $5{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л при 300,5 К. Скільки відсотків аспартату перетвориться у фумарат, якщо вихідна концентрація аспартату становить 0,5 моль/л?

6. Амілен і оцтова кислота реагують згідно з рівнянням

$$C_5H_{10} + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_5H_{11}.$$

0,00645 моль амілену і 0,001 моль оцтової кислоти, розчинені у 845 мл інертного розчинника, утворюють 0,000784 моль ефіру. Визначте K_c.

7. Для реакції

$$C_2H_5OH\ (р) + CH_3COOH\ (р) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5\ (р) + H_2O\ (р)$$

при 298 К $K_c = 4$. Знайдіть вихід ефіру (у грамах), якщо були взяті 100 г спирту і 20 г оцтової кислоти.

8. При 823 К і $1{,}013 \cdot 10^5$ Па із 1 моль CO і 1 моль Cl_2 до моменту досягнення рівноваги утворюється 0,2 моль фосгену. Визначте K_p і K_c реакції

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2.$$

9. Ступені дисоціації водяної пари

$$H_2O\ (г) \rightleftharpoons H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

і діоксиду вуглецю

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

при 1500 К дорівнюють відповідно $2{,}21 \cdot 10^{-4}$ і $4{,}8 \cdot 10^{-4}$. Розрахуйте при цій температурі константу рівноваги K_p реакції

$$CO + H_2O\ (г) \rightleftharpoons CO_2 + H_2.$$

10. Реакцію

$$НАД^+ + \text{етанол} \rightleftharpoons НАДН + \text{ацетальдегід} + H^+$$

каталізує фермент алкогольдегідрогеназа. Константа рівноваги цієї реакції при 25 °С дорівнює $6{,}91 \cdot 10^{-12}$ моль/л. Яка буде рівноважна концентрація НАДН, якщо каталітичну кількість ферменту додати до буферного розчину з pH = 8, що містить $НАД^+$ і етанол, кожний в концентрації 10^{-3} моль/л?

11. При 717 К константа рівноваги K_p реакції

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

дорівнює 50. Скільки моль H_2 треба додати до 1 моль HI, щоб ступінь дисоціації дорівнювала 10 %?

12. Розрахуйте K_p при 727 К для реакції

$$SO_2 + NO_2 \rightleftharpoons SO_3 + NO,$$

якщо при даній температурі для реакції

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \quad K_p = 3{,}417\cdot10^{-5}\ \text{Па}^{-1},$$

а для реакції

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad K_p = 5{,}926\cdot10^{-7}\ \text{Па}^{-1}.$$

13. Константа рівноваги K_p реакції

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$$

при 500 К дорівнює $2{,}961\cdot10^{-5}$ Па$^{-1}$. Визначте ступінь дисоціації PCl_5 при цій температурі, якщо загальний тиск дорівнює $8{,}104\cdot10^5$ Па.

14. Визначте константу рівноваги K_p реакції

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

при 767 К, якщо ступінь дисоціації діоксиду азоту при 767 К і $0{,}99\cdot10^5$ Па дорівнює 0,565.

15. Визначте константу рівноваги K_p реакції окислення метилового спирту за стандартних умов

$$2CH_3OH\ (г) + O_2 \rightleftharpoons 2HCOH\ (г) + 2H_2O\ (г).$$

16. Величина ΔG^0 для реакції взаємодії феноксиметилпеніциліну із сироватковим альбуміном людини становить –27,20 кДж/моль при 298 К. Яке значення константи рівноваги? Який член, ентропійний чи ентальпійний, вносить більший вклад у зміну вільної енергії, якщо зміна ентропії при взаємодії дорівнює 61,78 Дж/(моль·К)?

17. Для реакції

$$\underset{L\text{ – глутамінова кислота}}{\text{I}} + \underset{\text{піровиноградна кислота}}{\text{II}} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\alpha\text{ – кетаглутарова кислота}}{\text{III}} + \underset{L\text{ – аланін}}{\text{IV}}$$

константа рівноваги K_c при 300 К дорівнює 1,11. Чи буде проходити спонтанно ця реакція, якщо початкові концентрації вихідних речовин і продуктів реакції в системі мають такі значення: $c_{\text{I}} = 3{,}0\cdot10^{-5}$ моль/л; $c_{\text{II}} = 3{,}3\cdot10^{-4}$ моль/л; $c_{\text{III}} = 1{,}6\cdot10^{-2}$ моль/л; $c_{\text{IV}} = 6{,}25\cdot10^{-3}$ моль/л ?

18. Розрахуйте стандартну зміну енергії Гіббса для реакції

$$H_3PO_4 + \text{аденозин} \rightleftharpoons \text{АМФ} + H_2O,$$

якщо при 298 К константа рівноваги дорівнює $3{,}51 \cdot 10^{-3}$.

19. Стандартний тепловий ефект реакції

$$CO\,(г) + SO_3\,(г) \rightleftharpoons CO_2\,(г) + SO_2\,(г)$$

дорівнює –184,8 кДж/моль, а стандартна зміна ентропії становить 8,18 Дж/(моль К). Обчисліть константу рівноваги K_p.

20. Гексаметилентетрамін (уротропін) одержують за реакцією

$$6CH_2O\,(г) + 4NH_3\,(г) \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4\,(кр) + 6H_2O\,(р).$$

Розрахуйте константу рівноваги K_p реакції за стандартних умов.

21. Обчисліть константу рівноваги K_p для реакції ізомеризації н-бутану в ізобутан

$$\text{н-бутан}\,(г) \rightleftharpoons \text{ізобутан}\,(г)$$

за стандартних умов.

22. Для реакції

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

при 303 К $K_p = 2{,}88 \cdot 10^3$ Па. Визначте напрямок перебігу процесу при значеннях вихідних парціальних тисків компонентів, наведених у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Номер варіанту	$p_{SO_2Cl_2}$, Па	p_{SO_2}, Па	p_{Cl_2}, Па
22.1	$4{,}052 \cdot 10^5$	$2{,}026 \cdot 10^5$	$2{,}026 \cdot 10^5$
22.2	$3{,}565 \cdot 10^3$	$1{,}013 \cdot 10^3$	$1{,}013 \cdot 10^4$
22.3	$2{,}026 \cdot 10^3$	$1{,}013 \cdot 10^3$	$1{,}013 \cdot 10^4$

23. В аналізі лікарських речовин, до складу яких входить азот, використовують комплекси цих речовин з оксиксантеновими барвниками. За значеннями ентальпій і ентропій комплексоутворення (табл. 3.3) розрахуйте константи стійкості комплексів еозину з лікарськими сполуками при 298 К.

Таблиця 3.3

Номер варіанту	Сполука	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·К)
23.1	Папаверин	133,6	418,0
23.2	Аміназин	149,0	469,0
23.3	Хінін	153,0	482,0
23.4	Берберин	159,0	496,0
23.5	Етоній	160,0	499,0

24. При 633 К і $1{,}013\cdot10^5$ Па для реакції

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

$\alpha = 20\%$. За даними табл. 3.4 визначте, в якому напрямку іде процес.

Таблиця 3.4

Номер варіанту	p_{HI}, Па	p_{H_2}, Па	p_{I_2}, Па
24.1	$3{,}039\cdot10^4$	$3{,}039\cdot10^4$	$5{,}07\cdot10^4$
24.2	$3{,}039\cdot10^4$	$3{,}039\cdot10^4$	$4{,}76\cdot10^2$
24.3	$3{,}039\cdot10^4$	$3{,}039\cdot10^4$	$1{,}013\cdot10^3$

25. В якому напрямку проходить спонтанно реакція

$$\underset{\text{I}}{\text{АТР}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{II}}{\text{АДР}} + \underset{\text{III}}{\text{Рі}}$$

у фізіологічних умовах (pH = 7,2; t = 37 °С), якщо концентрації реагентів у м'язах: $c_{\text{I}} = 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{II}} = 10^{-5}$ моль/л; $c_{\text{III}} = 10^{-3}$ моль/л, а ΔG^0 (pH = 7,2) = –30 кДж/моль?

26. Константа рівноваги реакції

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

при 373 К дорівнює $3{,}85\cdot10^3$. В якому напрямку буде проходити реакція, якщо вихідні парціальні тиски реагуючих речовин дорівнюють

$$p_{CO} = 2{,}026\cdot10^5 \text{ Па}; \; p_{H_2O} = 1{,}013\cdot10^5 \text{ Па};$$

$$p_{H_2} = 6{,}078\cdot10^5 \text{ Па}; \; p_{CO_2} = 3{,}039\cdot10^5 \text{ Па}.$$

27. Оцініть термодинамічні параметри ΔG^0 і ΔH^0 поширеного біохімічного процесу

$$\text{НАД}^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{НАДН} + \text{H}^+,$$

якщо константа рівноваги (298 К) і стандартна ентальпія реакції

$$\text{НАД}^+ + \text{пропанол–2} \rightleftharpoons \text{НАДН} + \text{ацетон} + \text{H}^+$$

дорівнюють відповідно $7{,}71\cdot10^{-9}$ моль/л і 41,2 кДж/моль, стандартна енергія Гіббса і стандартна ентальпія реакції

$$\text{пропанол–2} \rightleftharpoons \text{ацетон} + \text{H}_2$$

дорівнюють відповідно 24,4 і 71,8 кДж/моль.

28. Для реакції

$$\text{C}_2\text{H}_4\,(\text{г}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\,(\text{г})$$

при 873 К $K_p = 2{,}864\cdot10^{-4}$ Па$^{-1}$. За даними табл. 3.5 визначте напрямок перебігу процесу.

Таблиця 3.5

Номер варіанту	$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$, Па	p_{H_2}, Па	$p_{\text{C}_2\text{H}_6}$, Па
28.1	$4{,}56\cdot10^4$	$5{,}07\cdot10^4$	$5{,}07\cdot10^3$
28.2	$5{,}06\cdot10^3$	$1{,}52\cdot10^4$	$8{,}11\cdot10^4$

29. Константа рівноваги реакції взаємодії метициліну з сироватковим альбуміном людини при 298 К дорівнює $9{,}4\cdot10^3$ л/моль. Розрахуйте значення ΔG^0 і ΔS^0 реакції, якщо $\Delta H^0 = -5{,}56\cdot10^3$ Дж/моль. Чи сприяє ентропійний фактор спонтанному перебігу реакції?

30. Для реакції

$$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$$

при 500 К $K_p = 2{,}962\cdot10^{-5}$ Па$^{-1}$. Чи буде утворюватись PCl_5 у газовій суміші, яка містить PCl_3, Cl_2 і PCl_5, якщо вихідні парціальні тиски реагентів мають такі значення:

$$p_{\text{PCl}_3} = 1{,}013\cdot10^4 \text{ Па};\quad p_{\text{PCl}_5} = 5{,}07\cdot10^4 \text{ Па};\quad p_{\text{Cl}_2} = 2{,}026\cdot10^5 \text{ Па}.$$

31. Для кількісного визначення аміназину використовують комплексоутворення його з оксиксантеновими барвниками. За значеннями ентальпій комплексоутворення і констант стійкості

комплексів при 298 К (табл. 3.6) розрахуйте ентропії комплексоутворення при 298 К:

Таблиця 3.6

Номер варіанту	Барвник	K, (л/моль)^2	$-\Delta H$, кДж/моль
31.1	Флуоресцеїн	9,9	126,0
31.2	Еритрозин	40,5	140,0
31.3	Еозин	41,6	149,0
31.4	Флоксин	52,0	155,0

32. У присутності хлориду алюмінію проходить реакція

$$\text{циклогексан (р)} \rightleftharpoons \text{метилциклопентан (р)}.$$

При 298 К K_c = 0,143 і при 318 К K_c = 0,193. Розрахуйте: *а*) ΔG при 298 К; *б*) ΔH.

33. У присутності йоду спирт може окислюватись до альдегіду

$$C_2H_5OH\,(р) + I_2\,(кр) \rightleftharpoons C_2H_4O\,(г) + 2HI\,(г).$$

Розрахуйте константу рівноваги цієї реакції при 351 К.

34. Мурашина кислота, що застосовується для синтезу фармацевтичних препаратів, може бути одержана диспропорціонуванням формальдегіду. Константи рівноваги цього процесу при температурах 403; 413; 423 К дорівнюють відповідно $1{,}050\cdot10^5$; $4{,}41\cdot10^4$ і $1{,}93\cdot10^4$. Визначте тепловий ефект реакції диспропорціонування формальдегіду в цьому інтервалі температур.

35. Константи дисоціації тіолової групи тіогликолевої кислоти при 25 і 38 °С дорівнюють відповідно $4{,}79\cdot10^{-11}$ і $7{,}94\cdot10^{-11}$ моль/л. Обчисліть термодинамічні характеристики ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 процесу дисоціації.

36. Константа рівноваги K_p реакції дегідрування етанолу

$$C_2H_5OH\,(г) \rightleftharpoons CH_3CHO\,(г) + H_2\,(г)$$

при 378 К дорівнює $6{,}4\cdot10^{-9}$ Па. Теплоти згоряння етанолу і оцтового альдегіду дорівнюють відповідно (у кДж/моль): –1409,71 і –1193,07. Теплота утворення води становить –285,83 кДж/моль. Розрахуйте K_p при 403 К.

37. Значення pK дисоціації борної кислоти при 5 і 25°С дорівнюють відповідно 9,23 і 9,40. Обчисліть теплоту дисоціації борної кислоти в цьому інтервалі температур, а також значення ΔG, ΔS і pK при 15 °С.

38. Для реакції

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

α = 3,9 % при 1013 гПа і 573 К, а при 773 К і такому ж тиску α = 55%. Розрахуйте середнє значення теплового ефекту реакції для даного температурного інтервалу.

39. Розрахуйте константу рівноваги реакції

$$3CO + 2H_2O\ (г) \rightleftharpoons CH_3OH\ (г) + 2CO_2$$

при 400 К, використовуючи таблиці стандартних термодинамічних величин (дод. 1).

40. Значення pK дисоціації барбіталу при 288 і 318 К дорівнюють відповідно 8,25 і 7,65. Обчисліть значення ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 і pK при 298 К.

41. Константа дисоціації імідазолу при 25°С дорівнює $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Розрахуйте стандартну зміну енергії Гіббса і константу дисоціації при 35 °С, якщо стандартна ентальпія дисоціації дорівнює 33,0 кДж/моль.

42. З метою утилізації бромоводню, що утворюється в процесі синтезу ряду лікарських препаратів, застосовується реакція каталітичного окислення HBr

$$4HBr\ (г) + O_2\ (г) \rightleftharpoons 2Br_2\ (г) + 2H_2O\ (г).$$

Термодинамічний розрахунок цього процесу дозволяє визначити оптимальні температуру, тиск, зробити вибір окисника (кисень або повітря). За даними таблиць стандартних термодинамічних величин (дод. 1) розрахуйте ΔH, ΔS, ΔG, K_p реакції за стандартних умов і при 500 К.

43. У результаті взаємодії алену з метиловим спиртом утворюється 2-метоксипропен, який широко використовується у фармацевтичній промисловості. Визначте константу рівноваги

цієї реакції при 453 К, якщо при 413 К зміна енергії Гіббса реакції дорівнює –50,42 кДж, а середнє значення теплового ефекту реакції у вказаному температурному інтервалі становить 128,91 кДж.

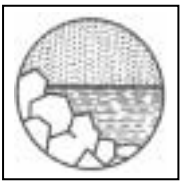
44. Константа рівноваги реакції етерифікації метоксиоцтової кислоти метанолом при 343 К дорівнює 1,72, а при 365 К — 2,85. Обчисліть передекспоненціальний множник у рівнянні залежності константи рівноваги від температури.

45. о-Толуїдинова кислота у бензольному розчині утворює димери. Визначте середнє значення теплового ефекту реакції димеризації, якщо $K_c = 3{,}38 \cdot 10^{-3}$ л/моль при 305,6 К і $K_c = 9{,}27 \cdot 10^{-3}$ л/моль при 329,5 К.

46. Однією із стадій одержання ціанистого бензілу, який використовується в синтезі фенобарбіталу, гексаміцину, фенаміну, пеніциліну є взаємодія хлорбензілу з триетиламіном:

$$N(C_2H_5)_3 + ClCH_2C_6H_5 \rightleftharpoons [(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5]Cl.$$

Для цієї реакції $K_p = 9{,}98$ при 353 К і $K_p = 1{,}69$ при 383 К. Визначте тепловий ефект реакції в даному температурному інтервалі і обчисліть константу рівноваги при 373 К.



Глава 4
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

4.1. Правило фаз Гіббса

Рівновага у гетерогенних системах описується правилом фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + n, \tag{4.1}$$

де C — число ступенів свободи; Φ — число фаз; K — число компонентів; n — число зовнішніх факторів, що впливають на систему.

Якщо на рівновагу впливають тільки температура і тиск, то $n = 2$ і правило фаз набуває вигляду

$$C = K - \Phi + 2. \tag{4.2}$$

Для конденсованих систем, що містять тільки тверді і рідкі фази, впливом тиску можна знехтувати:

$$C = K - \Phi + 1. \tag{4.3}$$

4.2. Рівняння Клайперона — Клаузіуса

Для оборотних фазових перетворень чистих речовин в ізотермічних умовах (плавлення, випаровування, перехід однієї поліморфної модифікації в іншу) застосовують рівняння Клапейрона — Клаузіуса:

$$\Delta H = \frac{dp}{dT} \cdot T\,\Delta V, \tag{4.4}$$

де ΔH і T — теплота і температура фазового переходу; $\frac{dp}{dT}$ — зміна рівноважного тиску із зміною температури; ΔV — зміна об'єму при фазовому переході, $\Delta V = V_2 - V_1$. Для процесів плавлення і алотропного перетворення рівняння (4.4) можна навести у вигляді

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}, \tag{4.5}$$

де $\frac{dT}{dp}$ — зміна температури фазового переходу із зміною тиску.

Для приблизних розрахунків можна застосовувати рівняння

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}. \tag{4.6}$$

Для процесів випаровування і сублімації в області температур, які відрізняються від критичної, за умови, що пара підпорядковується законам ідеальних газів, рівняння (4.4) набуває вигляду

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{4.7}$$

де ΔH — молярна теплота випаровування або сублімації.

При інтегруванні (4.7) у вузькому інтервалі температур ΔH можна вважати сталою, і тоді одержимо

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}; \tag{4.8}$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R}\cdot\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}. \tag{4.9}$$

Для більш точних розрахунків треба враховувати залежність ΔH від температури (1.14).

4.3. Закон розподілу

У системі, що складається із двох незмішуваних розчинників, розчинена речовина розподіляється між ними згідно із законом Нернста:

$$K = \frac{c_2}{c_1}, \tag{4.10}$$

де K — коефіцієнт розподілу речовини між двома фазами при даній температурі; c_1 і c_2 — рівноважні концентрації цієї речовини у водній і органічній фазах відповідно.

Якщо розчинена речовина дисоціює або утворює асоціати в одному з розчинників, то для вираження закону розподілу застосовують рівняння Шилова — Лєпінь:

$$K = \frac{c_2}{c_1^m}, \tag{4.11}$$

де m — величина, що не має певного фізичного смислу, але залежить від температури і природи всіх трьох речовин, які утворюють систему.

Закон розподілу лежить в основі важливого і поширеного в лабораторній і заводській практиці процесу екстракції.

4.4. Екстракція

Екстракцією називають процес вилучення із розчину однієї або декількох розчинених речовин за допомогою другого розчинника, що не змішується з першим.

Кількість речовини m_n, що залишилась у водній фазі після n вилучень неводним розчинником, можна розрахувати за рівнянням

$$m_n = m_0\left(\frac{V_0}{V_0 + KV}\right)^n, \qquad (4.12)$$

де m_0 — маса речовини у вихідному розчині; V_0 — об'єм вихідного розчину; V — об'єм екстрагенту; K — коефіцієнт розподілу (4.10).

Приклади розв'язання задач

1. Розрахуйте число компонентів, фаз і ступенів свободи у рівноважній системі

$$NH_4HCO_3(кр) \rightleftharpoons NH_3(г) + CO_2(г) + H_2O(г)$$

при 383 К для суміші NH_3, CO_2, і H_2O, що взяті у довільних співвідношеннях, якщо відомо значення константи рівноваги. Число зовнішніх факторів, що впливають на систему, дорівнює 2.

Розв'язання. Число компонентів дорівнює числу речовин, що складають систему (K), мінус число рівнянь (x), які зв'язують їх концентрації у рівноважній системі:

$$K = к - x.$$

При довільному співвідношенні між NH_3, CO_2 і H_2O існує тільки одне рівняння, що зв'язує концентрації цих речовин (константа рівноваги), тому $K = 4 - 1 = 3$.

Кількість фаз у системі дорівнює двом: тверда (NH_4HCO_3) та газоподібна (NH_3, CO_2 і H_2O). Число ступенів свободи:

$$C = K + 2 - Ф = 3 + 2 - 2 = 3$$

(температура, тиск та концентрація одного із газів).

2. За допомогою діаграми плавкості системи KCl—LiCl (рис. 4.1) визначте для станів системи, позначених точками *a, в, c, d, e, f*, кількість фаз, склад кожної з них та температуру.

Розв'язання. Вказані точки позначають такі стани системи:

точка a: розплав (однофазна рідка система), що містить 40 % LiCl та 60 % KCl при 700 °C;

точка в: двофазна система при 500 °C складається з розплаву, який містить 80 % LiCl та 20 % KCl і перебуває у рівновазі з кристалічним LiCl;

точка c: трифазна система, що складається з розплаву, який містить 58,5 % LiCl та 41,5 % KCl і перебуває у рівновазі з кристалами обох солей при 361 °C (евтектична точка);

точка d: двофазна система при 450 °C, що складається з розплаву, який вміщує 45 % LiCl і 55 % KCl, та кристалічного KCl;

точка e: однофазна система — розплавлений LiCl при 700°C;

точка f: двофазна система — кристали LiCl та KCl (тверда евтектика, що містить 58,5 % LiCl та 41,5 % KCl) при 325 °C.

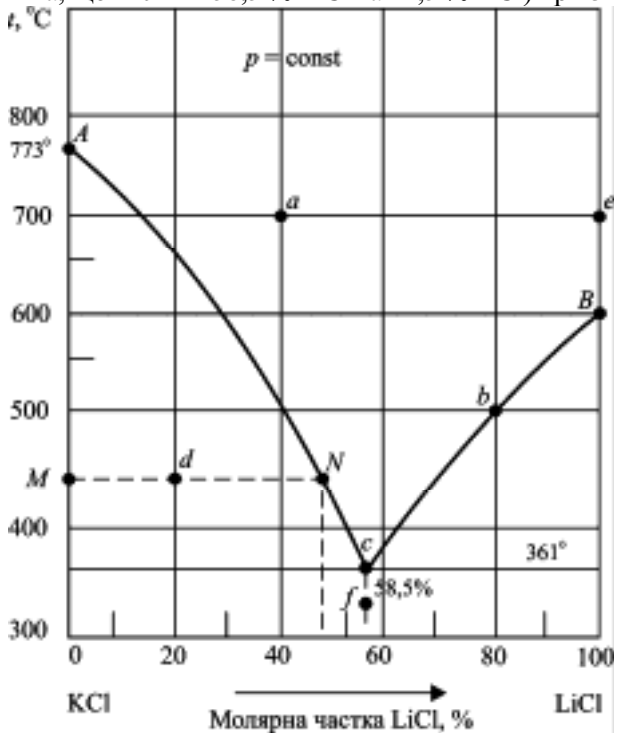


Рис. 4.1. Діаграма плавкості системи KCl — LiCl

3. Побудуйте діаграму плавкості системи Sb—Pb, користуючись такими даними:

Склад рідкого сплаву, ω_{Pb}, %	0	20	40	60	80	90	100
Температура утворення перших кристалів, °C	632	580	520	433	300	273	326

Визначте склад евтектичної суміші. Розрахуйте масу кристалів Sb, що виділяються при охолодженні до 400 °C 5 кг рідкого сплаву, який містить 40 % Pb.

Розв'язання. Будуємо діаграму плавкості системи Sb—Pb за наведеними даними. На осі абсцис відкладаємо вміст компонентів (у відсотках), а на осі ординат — температуру утворення перших кристалів (°C). Одержані точки з'єднуємо кривими *AE* та *BE* (криві ліквідуса), які перетинаються в евтектичній точці *E*. Абсциса точки *E* вказує склад евтектичної суміші: 13 % Sb і 87 % Pb.

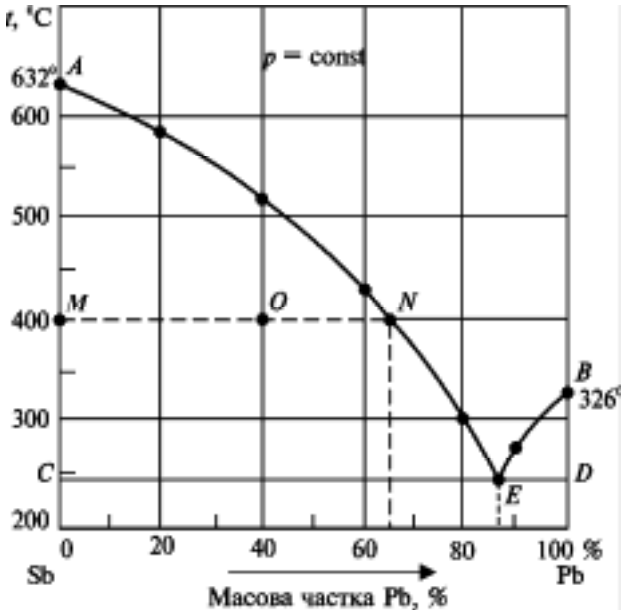


Рис. 4.2. Діаграма плавкості системи Sb — Pb

Якщо систему, що вміщує 40% Pb, охолодити до 400 °C, то на діаграмі її стан буде зображатися точкою *O*. Частина Sb при охолодженні сплаву викристалізується, і при 400 °C кристали

Sb (тверда фаза) перебувають у рівновазі з розплавом (рідка фаза), що містить 65% Pb (точка *N*). За *правилом важеля* розраховуємо масу Sb, що викристалізувалась. Позначимо масу кристалів Sb через $m_{кр}$, тоді маса рідкої фази 5 – $m_{кр}$. Згідно з правилом важеля відношення мас рівноважних фаз дорівнює

$$\frac{m_{кр}}{5 - m_{кр}} = \frac{ON}{OM};$$

$$\frac{m_{кр}}{5 - m_{кр}} = \frac{25}{40};$$

$$m_{кр} = 1{,}92 \text{ кг}.$$

4. При вивченні розподілу янтарної кислоти між ефіром та водою одержано такі значення рівноважних концентрацій:

У воді c_1, моль/л	0,024	0,0571	0,070	0,121	0,1831	0,7493
В ефірі c_2, моль/л	0,0046	0,0105	0,013	0,022	0,033	0,1377

Розрахуйте коефіцієнт розподілу янтарної кислоти між ефіром та водою та запишіть рівняння закону розподілу для даної системи.

Розв'язання. Після логарифмування рівняння (4.11) отримуємо лінійну залежність

$$\lg c_2 = m \lg c_1 + \lg K.$$

Параметри лінійної залежності визначаємо методом найменших квадратів, обчисливши попередньо значення $\lg c_1$ і $\lg c_2$:

$\lg c_1$	–1,6198	–1,2434	–1,1549	–0,9172	–0,7373	–0,1253
$\lg c_2$	–2,3372	–1,9788	–1,8861	–1,6576	–1,4815	–0,8611

$$K = 0{,}18; \qquad m = 0{,}99.$$

Таким чином, для даної системи закон розподілу має вигляд

$$\frac{c_2}{c_1^{0,99}} = 0{,}18.$$

Отже, янтарна кислота не утворює асоціатів у ефірі.

5. До 1 л водного розчину, який вміщує 0,3 г I_2, додали 100 мл сірковуглецю. Визначте масу йоду, що залишиться у водній фа-

зі після встановлення рівноваги. Скільки разів необхідно повторити екстрагування такими ж порціями сірковуглецю для того, щоб вміст йоду у водному розчині знизився до $1 \cdot 10^{-6}$ г в 1 л? Коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем і водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 590.$$

Розв'язання. Кількість йоду, що залишився у водній фазі після однократної екстракції, розраховуємо за рівнянням (4.12):

$$m = 0{,}3 \cdot \frac{1}{1 + 590 \cdot 0{,}1} = 0{,}005 \text{ г}.$$

Для розрахунку числа екстракцій (кратності екстракції) n застосовуємо те ж рівняння:

$$1 \cdot 10^{-6} = 0{,}3\left(\frac{1}{1 + 590 \cdot 0{,}1}\right)^n.$$

Після логарифмування маємо

$$\lg 1 \cdot 10^{-6} = \lg 0{,}3 + n \cdot \lg \frac{1}{1 + 590 \cdot 0{,}1};$$

$$n = 3.$$

Задачі

1. Визначте число ступенів свободи рівноважної системи, яка складається із водного розчину Na_2SO_4, кристалів льоду і водяної пари (із зовнішніх факторів на систему впливають тиск і температура). Відповідь поясніть.

2. Обчисліть число ступенів свободи для рівноважної системи

$$CaCO_3 \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} CaO + CO_2.$$

Число зовнішніх факторів $n = 1$. Відповідь поясніть.

3. Сірка існує у двох кристалічних модифікаціях. Чи можна підібрати такі значення p і T, щоб у рівноважній системі знаходились сірка ромбічна, моноклінична, рідка і пароподібна? Відповідь поясніть.

4. Броміди натрію і калію застосовують при лікуванні захворювань нервової системи як седативні засоби. Визначте кількість рівноважних фаз і число ступенів свободи системи, яка складається з насиченого розчину KBr і NaBr, що перебуває у рівновазі з їх кристалами і водяною парою. Число зовнішніх факторів дорівнює 2.

5. Диметилформамід (ДМФА) застосовується як розчинник у виробництві барбамілу та інших барбітурових препаратів. Для вибору оптимальних умов проведення регенерації були визначені значення тиску насиченої пари ДМФА при різних температурах:

T, К	373	383	393	403	423	425	433
p, гПа	189,1	270,5	380,1	525,1	956,9	1010,8	1265,4

Розрахуйте середнє значення теплоти випаровування ДМФА у вивченому інтервалі температур, а також температуру його кипіння при нормальному атмосферному тиску.

6. Розрахуйте молярну теплоту випаровування діетилового ефіру, що застосовується для інгаляційного наркозу, якщо поблизу температури кипіння (307,9 К) при тиску 101325 Па $\frac{dp}{dT} = 3{,}53 \cdot 10^3$ Па/К. Одержане значення порівняйте із довідковим ($\Delta H_{\text{вип}} = 2{,}67 \cdot 10^4$ Дж/моль) і оцініть похибку розрахунку.

7. При збільшенні температури на 1° тиск пари I_2 збільшується на $5{,}8 \cdot 10^2$ Па. Обчисліть $\Delta H_{\text{субл}}$ йоду при температурі його плавлення (114°С), якщо тиск пари твердого йоду при цій температурі дорівнює $1{,}1849 \cdot 10^4$ Па.

8. Знайдіть зміну тиску пари води при збільшенні температури на один градус поблизу температури кипіння при нормальному атмосферному тиску. Теплота випаровування води при температурі кипіння при тиску 101,325 кПа дорівнює 2255,1 кДж/кг.

9. Розрахуйте $\Delta H_{\text{вип}}$ і температуру кипіння діетилового ефіру при нормальному атмосферному тиску за температурною залежністю тиску насиченої пари:

t, °C	–10	0	10	20	30
p, гПа	153	246	383	577	846

10. За експериментально виміряними при різних температурах значеннями тиску насиченої пари хлороформу, який застосовується для наркозу, для розтирання, як консервант тощо, обчисліть середнє значення молярної теплоти випаровування $CHCl_3$:

t, °C	20	30	40	50	60
p, гПа	215	331	492	713	1007

11. Результати вивчення температурної залежності насиченої пари бутен-2-аля-1, що застосовується у синтезі вітамінів А та Е, такі:

T, К	290,03	310,72	314,51	321,92	329,21	346,07	350,05
p, кПа	3,613	8,826	11,519	15,452	19,732	39,410	45,129

Обчисліть значення молярної теплоти випаровування бутен-2-аля-1 для даного температурного інтервалу.

12. Визначте тиск насиченої пари пентанону-3, що використовується у синтезі вітамінів А та Е, при 357 К, якщо при 347 К тиск насиченої пари дорівнює 43,316 кПа, а теплота випаровування його у цьому інтервалі температур становить 34,9 кДж/моль.

13. Накресліть діаграму плавкості для системи хлорид срібла — хлорид натрію за характерними точками на кривих охолодження:

Молярна частка AgCl, %	0	20	40	60	80	100
t початку кристалізації, °C	800	731	668	596	515	450
t кінця кристалізації, °C	800	679	575	502	469	450

За допомогою одержаної діаграми визначте:

¬ *при якій температурі починає кристалізуватись рідка суміш, що містить 50 % AgCl? Розрахуйте для вказаної суміші при температурі початку кристалізації кількість термодинамічних ступенів свободи;*

¬ *при якій температурі закінчиться кристалізація вказаної у пункті 1 суміші;*

¬ *склад перших кристалів, що випали.*

14. Використовуючи діаграму плавкості (рис. 4.3), дайте відповіді на запитання:

¬ *до якого типу належить діаграма плавкості системи* $CaCl_2$ *—* $CsCl$*?*

¬ *чому дорівнюють температури початку і кінця плавлення сумішей, що містять 20; 50 і 90 %* $CsCl$*?*

¬ *який вигляд мають криві охолодження для вказаних у пункті 2 сумішей?*

Визначте для станів системи, позначених точками *a*, *в*, *c*, *d*, *e*, *f*, *k*, кількість фаз, склад кожної з них, а також число ступенів свободи.

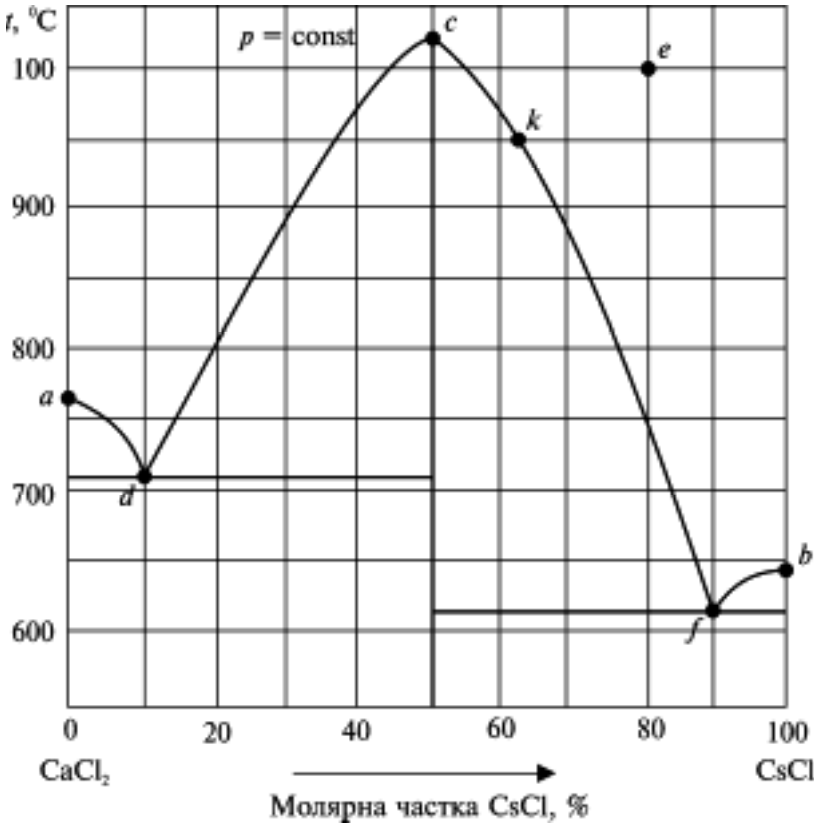


Рис.4.3. Діаграма плавкості системи $CaCl_2$ — $CsCl$

15. Проаналізуйте діаграму плавкості системи фенілсаліцилат — фенол (рис. 4.4), укажіть тип діаграми, зробіть висновок про взаємну розчинність компонентів у твердому та рідкому станах і дайте відповіді на запитання:

¬ *які фази перебувають у рівновазі за умов, позначених точками 1, 2, 3, 4? Вкажіть їх склад. Розрахуйте кількість ступенів свободи системи в цих точках. Поясніть розрахунок;*

¬ *чи буде при кімнатній температурі рідкою суміш, що містить 3,0 г фенолу і 1,0 г фенілсаліцилату?*

¬ *який склад повинна мати суміш, щоб при 20 °С її можна було використовувати як рідку лікарську форму? Яку назву мають подібні суміші?*

Рис.4.4. Діаграма плавкості системи фенілсаліцилат — фенол

16. За діаграмою плавкості системи антипірин — ментол (рис. 4.5) визначте:

¬ *до якого типу належить представлена діаграма;*

¬ *які фази перебувають у рівновазі при умовах, позначених точками 1, 2, 3, 4;*

¬ *температури початку та кінця плавлення суміші, що містить 80 % ментолу; склад перших крапель рідини;*

¬ *склад та маси рівноважних фаз, що утворилися при 30°С з 1 кг суміші, яка містить 80 % ментолу.*

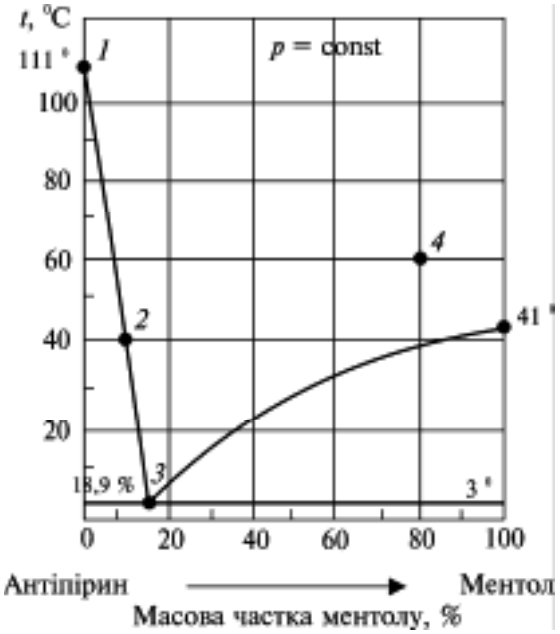


Рис.4.5. Діаграма плавкості системи антипірин — ментол

17. Побудуйте діаграму плавкості для системи камфора — бензойна кислота за такими даними:

Масова частка камфори, %	0	10	30	60	80	100
t початку кристалізації, °С	121	114	97	60	115	178
t кінця кристалізації, °С	121	56,5	56,5	56,5	57	178

За допомогою діаграми плавкості визначте: ізоморфно чи неізоморфно кристалізуються компоненти системи. Відповідь поясніть.

Вкажіть склад суміші, що має найнижчу температуру плавлення. Як називають таку суміш? Температуру? Розрахуйте число ступенів свободи для вказаної суміші. Що буде із сумішшю, яка містить 40% камфори, якщо її різко охолодити до 70°С? Визначте склад рівноважних фаз.

18. Проаналізуйте діаграму плавкості системи парафін — метилстеарат (рис.4.6), зробіть висновок щодо взаємної розчинності компонентів у твердому та рідкому станах і дайте відповіді на такі запитання:

¬ *чому дорівнює кількість ступенів свободи та які фази перебувають у рівновазі в умовах, позначених точками 1, 2, 3, 4? Вкажіть склад співіснуючих фаз;*

¬ *які маси та склад співіснуючих фаз, що утворилися при 30°С із суміші масою 1 кг, яка містить 80% метилстеарату? Запропонуйте склад суміші, придатної як основа для приготування супозиторіїв. Відповідь обгрунтуйте.*

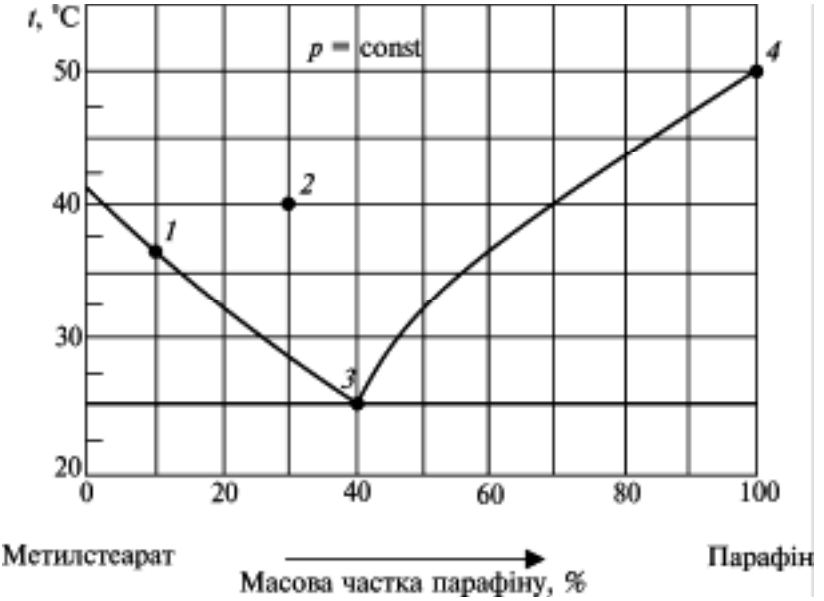


Рис.4.6. Діаграма плавкості системи парафін — метилстеарат

19. Проаналізуйте діаграму плавкості системи салол — камфора (рис. 4.7) і зробіть висновок, ізоморфно чи неізоморфно кристалізуються компоненти. Дайте відповіді на такі запитання:

¬ *які фази перебувають у рівновазі за умов, що відповідають точкам 1, 2, 3, 4?*

¬ *якими будуть склад і маси рівноважних фаз, що утворилися при температурі 60 °С з 1 кг суміші з масовою часткою камфори 80 %?*

¬ *у якому агрегатному стані буде знаходитись лікарська форма з співвідношенням салолу і камфори в ній приблизно 1:1 (за масою)? Відповідь обгрунтуйте.*

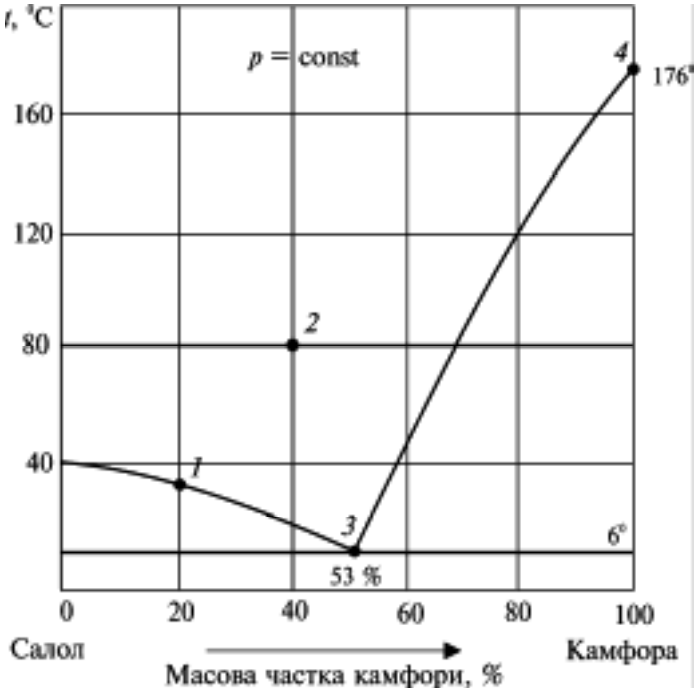


Рис. 4.7. Діаграма плавкості системи салол — камфора

20. Взаємна розчинність хлорацетофенону і ацетофенону, які є проміжними продуктами виробництва левоміцетину, виражається даними, наведеними у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Масова частка хлорацетофенону, %	*t* °C	Масова частка хлорацетофенону, %	*t* °C
100	53,5	50	20,5
90	48	41,5	13,1
80,9	42,6	30	5,9
70	35,6	20	11
60	29	10	15,9
		0	20,5

Побудуйте діаграму плавкості, проаналізуйте її за допомогою правила фаз Гіббса і визначте:

¬ *склад евтектичної суміші і її температуру кристалізації;*

¬ *кількість ацетофенону, яку треба додати до 1 кг хлорацетофенону для того, щоб температура плавлення останнього знизилась до 40 °С.*

21. Побудуйте і проаналізуйте діаграму плавкості системи n-толуїдин ($CH_3C_6H_4NH_2$) — фенол (C_6H_5OH) за даними, наведеними у табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Молярна частка n-толуїдину, %	*t* випадіння перших кристалів, °С	Молярна частка n-толуїдину, %	*t* випадіння перших кристалів, °С	Молярна частка n-толуїдину, %	t випадіння перших кристалів, °С
0	40,4	32,5	20,4	64,1	24,3
5,6	35,5	38,0	25,6	68,0	20,6
11,5	29,0	42,1	28,0	70,1	20,3
15,4	23,5	46,8	29,5	73,3	23,9
18,9	18,1	49,8	30,0	80,3	30,5
21,4	13,8	55,3	28,8	87,5	35,9
25,3	9,5	59,8	27,0	100	42,8
29,2	15,3				

Знайдіть температури кристалізації евтектичних сумішей, їх склад. Визначте склад хімічної сполуки і її температуру кристалізації. Розрахуйте число ступенів свободи в евтектичних точках і точці, що відповідає утворенню хімічної сполуки.

22. Визначте, до якого типу належить діаграма плавкості системи антипірин — хінін (рис.4.8). Накресліть криві охолодження для сумішей з масовою часткою хініну 0; 20; 27; 80; 100 %.

Розрахуйте за допомогою діаграми кількість рідкої фази (у грамах), яка утворюється з 300 г твердої суміші, що містить 70% хініну, при нагріванні до 120 °С.

23. За допомогою діаграми плавкості системи ацетанілід — тимол (рис.4.9) визначте температуру, при якій суміш, що містить 70 % тимолу, повністю розплавиться. Скільки грамів ацетаніліду треба додати до 10 г суміші вказаного складу для того, щоб вона повністю розплавилась при 25 °С? Проаналізуйте діаграму за допомогою правила фаз Гіббса.

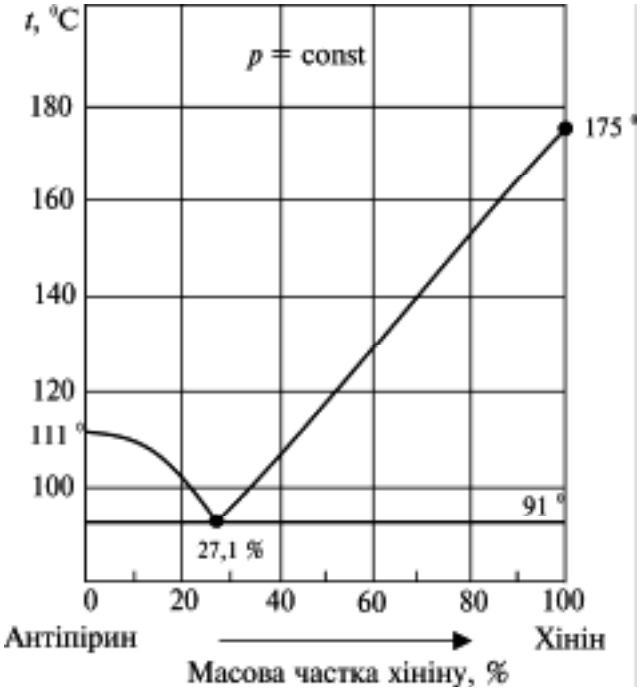


Рис. 4.8. Діаграма плавкості системи антипірин — хінін

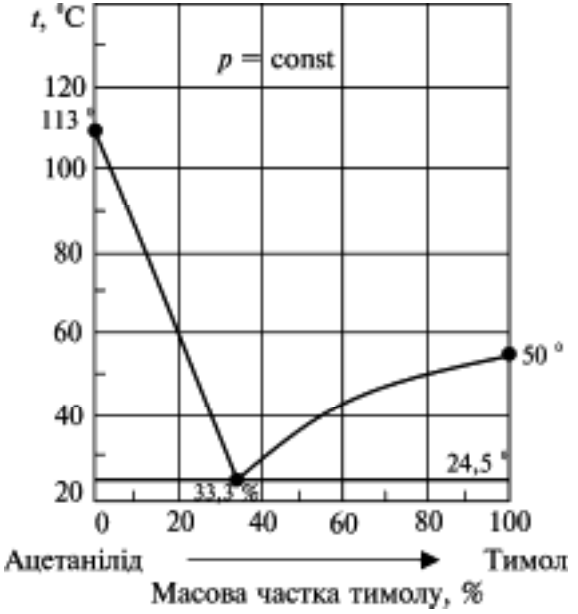


*Рис. 4.9***.** Діаграма плавкості системи ацетанілід — тимол

24. Визначте, до якого типу належить діаграма плавкості системи аспірин — фенацетин (рис.4.10). Накресліть криві і опишіть процес охолодження сумішей з масовою часткою фенацетину 20; 53; 70 і 100 % в інтервалі температур 140 — 90 °С. За допомогою діаграми опишіть процес нагрівання від 25 °С до 110 °С твердої суміші, що містить 30 г аспірину і 170 г фенацетину. Знайдіть масу рідкої фази і вкажіть склад співіснуючих фаз при 110 °С. Укажіть, при якій температурі вихідна суміш повністю розплавиться і при яких значеннях температури і концентрацій компонентів система буде безваріантною.

Рис. 4.10. Діаграма плавкості системи аспірин — фенацетин

25. На рис. 4.11 наведена діаграма плавкості бінарної системи бутадіон — амідопірин, що побудована за даними термічного аналізу і дериватографії. Визначте, чи будуть утворюватися тверді розчини в даній системі? За допомогою діаграми опишіть процес нагрівання від 25 до 90 °С твердої суміші, в якій молярна частка амідопірину складає 70%. Визначте, при якій температурі ця суміш повністю перейде в рідкий стан. Проаналізуйте діаграму плавкості за допомогою правила фаз Гіббса. Назвіть рівноважні фази, вкажіть їх кількість і склад в точках *а, в, е*. Розрахуйте число ступенів свободи системи в цих точках.

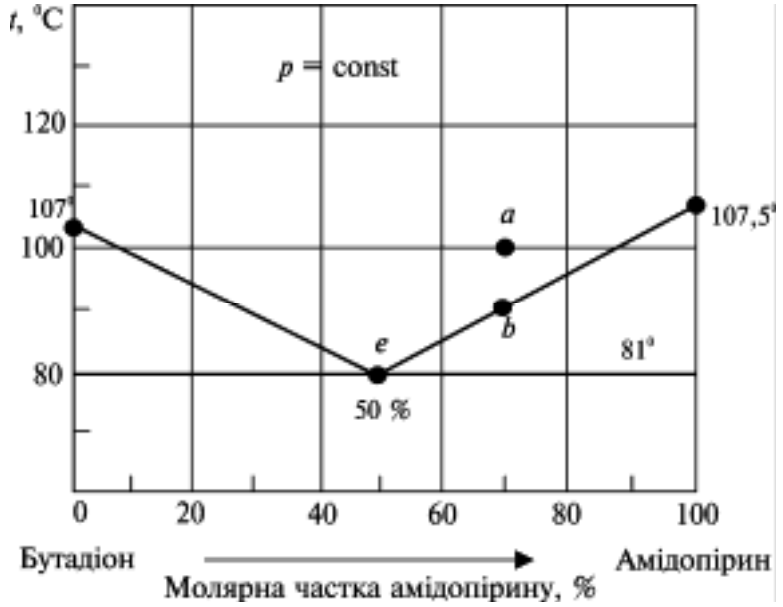


Рис. 4.11. Діаграма плавкості системи бутадіон — амідопірин

26. За наведеними значеннями характерних точок на кривих охолодження побудуйте діаграму плавкості для системи хлорид срібла — хлорид калію:

Молярна частка AgCl, %	0	20	40	60	80	100
t початку кристалізації, ^{0}C	782	685	564	415	357,5	449
t кінця кристалізації, ^{0}C	782	311	311	311	311	449

При якій температурі почнеться кристалізація суміші, яка містить 30 % AgCl? Який вигляд мають криві охолодження для сумішей із молярною часткою AgCl: 0; 40; 70 і 100 %? Проаналізуйте діаграму за допомогою правила фаз Гіббса.

27. У стоматологічній практиці використовують рідкі лікарські форми, які містять камфору і хлоралгідрат. На основі даних термічного аналізу була побудована діаграма стану системи хлоралгідрат — камфора (рис. 4.12). За діаграмою, визначте:

¬ *тип діаграми плавкості. Зробіть висновок про взаємну розчинність компонентів у рідкому і твердому стані;*

¬ *які фази перебувають у рівновазі за умов, позначених точками 1, 2, 3, 4. Вкажіть їх склад і розрахуйте число термодинамічних ступенів свободи;*

¬ *інтервал співвідношень компонентів у лікарській формі, щоб при 20 °С вона була у рідкому стані і її можна було б застосовувати як зубні краплі.*

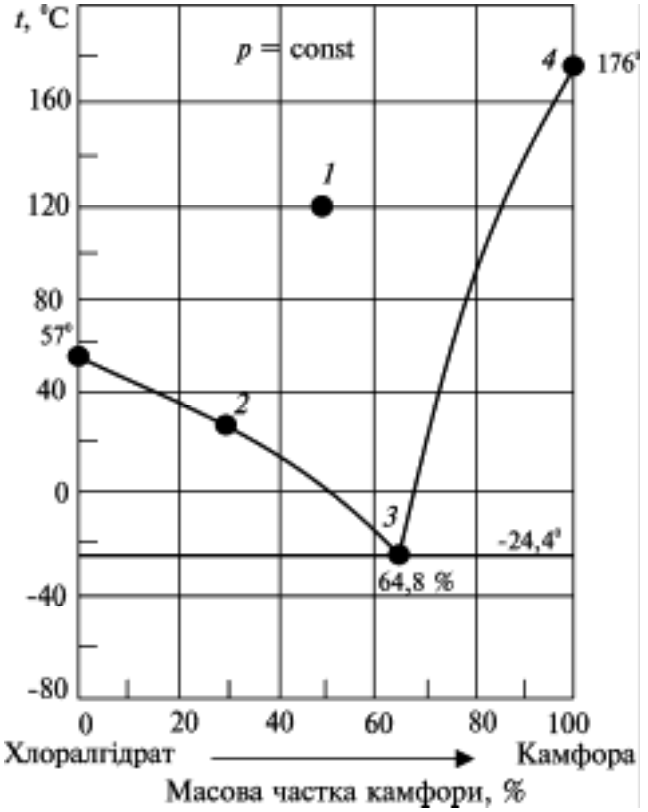


Рис. 4.12. Діаграма плавкості системи камфора — хлоралгідрат

28. Для розробки раціонального складу і умов зберігання лікарської форми (зубних крапель), які містять камфору і ментол, була вивчена бінарна система камфора — ментол методом термічного аналізу. Побудуйте і проаналізуйте за допомогою правила фаз Гіббса діаграму плавкості системи камфора — ментол за такими значеннями температур фазових переходів, наведених у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Масова частка ментолу, %	*t*, °C		Масова частка ментолу, %	*t*, °C	
	початку кристалізації,°C	кінця кристалізації, °C		початку кристалізації, °C	кінця кристалізації, °C
0	178,2		60,0	8,8	3,8

Закінчення таблиці 4.3

Масова частка ментолу, %	*t*, °C		Масова частка ментолу, %	*t*, °C	
	початку кристалізації,°C	кінця кристалізації, °C		початку кристалізації, °C	кінця кристалізації, °C
10,0	142,0		61,0	3,8	3,8
20,0	108,0		65,0	7,5	3,8
30,0	77,0	4,0	70,0	9,5	3,8
40,0	54,5	3,8	80,0	17,0	3,8
50,0	28,0	3,8	85,0	22,2	
52,5	24,0	3,8	90,0	27,0	
57,5	12,0	3,8	100,0	42,0	

Визначте склад евтектики. Чому дорівнює число ступенів свободи в евтектичній точці? За допомогою діаграми виберіть інтервал концентрацій компонентів в лікарській формі, щоб вона була у рідкому стані при 20 °C .

29. Проаналізуйте діаграму плавкості системи Au — Pt (рис. 4.13), зробіть висновок про взаємну розчинність компонентів у твердому та рідкому станах, укажіть, до якого типу належить наведена діаграма. За допомогою діаграми опишіть процес охолодження розплаву, який містить 40 % Pt, від 1600° до 1000 °C, накресліть відповідну криву охолодження. Визначте масу твердої фази, що утвориться при охолодженні 1 кг розплаву, що містить 40% Pt, від 1600^0 до 1300 ^{0}C. Проаналізуйте діаграму за допомогою правила фаз Гіббса.

30. Для пошуку оптимальної дисперсності (подрібненості) компонентів при виготовленні лікарських засобів була побудована методом термічного аналізу діаграма плавкості модельної бінарної системи сечовина — левоміцетин (рис.4.14). Визначте тип побудованої діаграми і проаналізуйте її за допомогою правила фаз Гіббса. Укажіть, при якій температурі тверда суміш, що містить 40 % левоміцетину, повністю перейде в рідкий стан. Визначте склад і розрахуйте маси рівноважних фаз, які утворились із 1 кг твердої суміші, що містить 40 % левоміцетину, при нагріванні до 110 °C. Укажіть склад суміші, яка буде мати найвищу ступінь дисперсності.

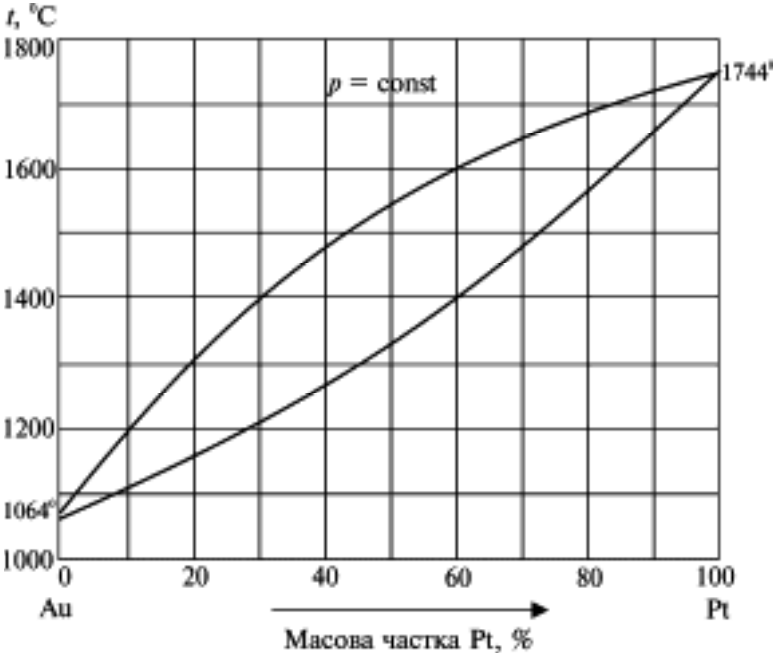


Рис. 4.13. Діаграма плавкості системи Au — Pt

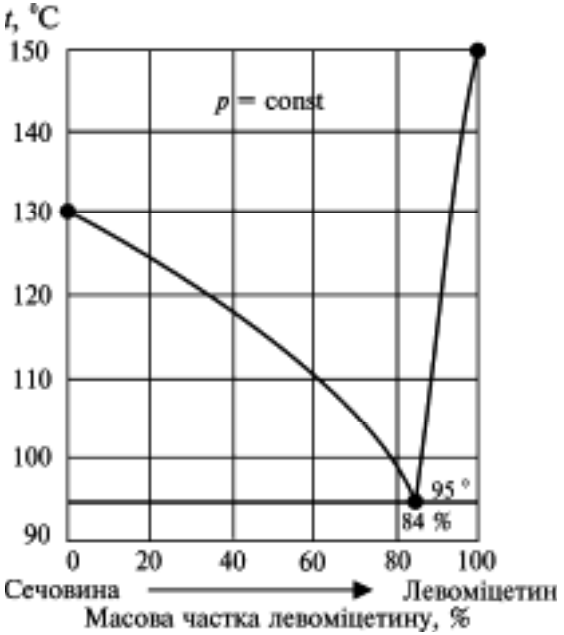


Рис. 4.14. Діаграма плавкості системи сечовина — левоміцетин

31. Пеніцилін після процесу ферментації екстрагують із культуральної рідини у вигляді вільної кислоти. Коефіцієнт розподілу пеніциліну між амілацетатом та водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 25 .$$

Який об'єм амілацетату необхідно додати для екстрагування 99 % пеніциліну з 1 л культуральної рідини?

32. Яку кількість $HgBr_2$ можна вилучити з 0,1 л 0,01 М водного розчину за допомогою 0,3 л бензолу: а) одноразовим екстрагуванням; б) трьома послідовними екстрагуваннями порціями по 0,1 л бензолу? Коефіцієнт розподілу $HgBr_2$ між бензолом та водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 1{,}12$$

при 298 К.

33. Коефіцієнт розподілу миш'яку (III) між бензолом та водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 20 .$$

Визначте кількість порцій (n) по 0,05 л бензолу, яка необхідна для добування 99,9 % миш'яку (III) з 0,05 л 8 М водного розчину HCl, в якому спочатку містилось 0,1000 г миш'яку (III).

34. Який об'єм сірковуглецю CS_2 потрібно взяти для екстрагування 90 % Br_2 з 5 л водного розчину, якщо коефіцієнт розподілу брому між сірковуглецем та водою K = 80 при 293 К?

35. Йод розподіляється між тетрахлоридом вуглецю та водою згідно з виразом

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 833$$

при 298 К.

Яку кількість йоду (у грамах) можливо добути з 0,5 л водного розчину, що містить 0,1 г йоду, за допомогою 0,05 л CCl_4 ?

36. До розподілу йоду між аміловим спиртом та водою можна застосовувати закон розподілу у формі

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 230$$

при 298 К.

Обчисліть, якою буде концентрація йоду у воді (в моль/л), якщо 0,5 л амілового спирту, що містить 10 г йоду в 1 л , збовтати з 2 л води?

37. Коефіцієнт розподілу SO_2 між хлороформом та водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 1{,}049.$$

Який об'єм води необхідно додати до 1 л розчину SO_2 у хлороформі, щоб добути 25 % SO_2 ?

38. Яку кількість (у грамах) молочної кислоти можна добути з 0,1 л 0,8 М розчину кислоти у хлороформі двома порціями води по 0,05 л? Коефіцієнт розподілу молочної кислоти між хлороформом та водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 0{,}0203.$$

39. При 288 К водний розчин янтарної кислоти, що містить 12,10 г/л янтарної кислоти, перебуває у рівновазі з ефірним розчином, що містить 2,20 г/л кислоти. Визначте концентрацію ефірного розчину, що перебуває у рівновазі з водним розчином, який містить 9,68 г/л янтарної кислоти. Молярна маса янтарної кислоти в обох розчинниках однакова.

40. При 298 К розчин, що містить 10,53 г фенолу в 1 л амілового спирту, перебуває у рівновазі з 1 л водного розчину, який містить 0,6580 г фенолу. Яку кількість фенолу (у грамах) буде екстраговано з 0,5 л водного розчину концентрації 37,60 г/л дворазовим добуванням аміловим спиртом? Для кожної екстракції береться по 0,1 л амілового спирту. Молярна маса фенолу в обох розчинниках однакова.

41. При вивченні розподілу бензойної кислоти між бензолом та водою були одержані такі рівноважні концентрації C_6H_5COOH:

У воді c_1, моль/л	0,0150	0,0195	0,0289
У бензолі c_2, моль/л	0,242	0,412	0,970

Розрахуйте константи рівняння Шилова — Лєпінь та запишіть рівняння розподілу для даної системи.

42. При вивченні розподілу оцтової кислоти між тетрахлоридом вуглецю та водою були визначені такі рівноважні концентрації її у водному шарі (c_1) та у шарі CCl_4 (c_2):

c_1, моль/л	4,87	5,42	7,98	9,69
c_2, моль/л	0,292	0,363	0,725	1,07

Визначте число молекул кислоти, що входять до складу її асоціатів у CCl_4, якщо вважати, що єдиною причиною відхилення від ідеальності є асоціація молекул оцтової кислоти у CCl_4.

43. При вивчені розподілу янтарної кислоти між бензолом та водою були визначені такі рівноважні концентрації водного (c_1) та бензольного (c_2) шарів:

c_1, г/л	1,50	1,95	2,89
c_2, г/л	24,2	41,2	97,0

Визначте коефіцієнт розподілу янтарної кислоти між бензолом та водою, та показник степені m рівняння Шилова — Лєпінь.

44. Знайдіть константи K та m і напишіть рівняння розподілу саліцилової кислоти між бензолом і водою при 298 К, якщо було одержано такі дані (c_1 і c_2 — рівноважні концентрації саліцилової кислоти у воді та бензолі відповідно):

c_1, моль/л	0,0363	0,0668	0,0940	0,126	0,210	0,283
c_2, моль/л	0,0184	0,0504	0,0977	0,146	0,329	0,533

45. При вивченні розподілу фенолу між хлороформом та водою одержані такі результати при 298 К (c_1 і c_2 — рівноважні концентрації розчиненої речовини у воді та хлороформі відповідно):

c_1, моль/л	0,0737	0,163	0,247	0,436
c_2, моль/л	0,254	0,761	1,85	5,43

Розрахуйте константи у рівнянні Шилова — Лєпінь та поясніть одержані результати.

46. Рівноважні концентрації фенолу, що розподіляється між бензолом і водою, такі:

У воді c_1, моль/л	0,051	0,123	0,327	0,750
У бензолі c_2, моль/л	0,077	0,159	0,253	0,390

Обчисліть константи рівняння Шилова — Лєпінь і поясніть одержані результати.

47. При 298 К коефіцієнт розподілу аніліну між бензолом та водою дорівнює

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 10{,}1.$$

Знайдено, що 10 мл бензольного шару містить 0,05835 г аніліну. Визначте концентрацію (у моль/л) аніліну у водному шарі.

48. Резорцин має антисептичні властивості та входить до складу ряду лікарських форм, що застосовуються при лікуванні шкірних захворювань. Скільки резорцину (у грамах і відсотках) буде екстраговано із 100 мл водного розчину з масовою часткою резорцину, що дорівнює 2%, додаванням до нього 20 мл н-октанолу? Коефіцієнт розподілу резорцину між н-октанолом і водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 6$$

при 20 °С.

49. Янтарна кислота розподіляється між діетиловим ефіром і водою згідно з рівнянням

$$\frac{c_2}{c_1} = 0{,}186$$

при 298 К.

Розрахуйте, яку кількість кислоти (у грамах) можна добути з 500 мл водного розчину з концентрацією 0,1 моль/л двократним екстрагуванням порціями ефіру по 100 мл кожна. Який об'єм діетилового ефіру знадобиться, щоб шляхом одноразового екстрагування вилучити 50 % кислоти з 500 мл 0,1 М водного розчину?

50. При 20 °С і концентраціях, що виключають помітну димеризацію тимолу в обох фазах, визначено коефіцієнти розподілу тимолу між хлороформом та водою, тетрахлоридом вуглецю та водою, н-октаном і водою, які дорівнюють 630, 245 і 48 відповідно. Який з органічних розчинників слід вибрати для найбільш повного добування тимолу з водних розчинів? Відповідь мотивуйте.

51. Одним з ефективних способів очистки фенольних стічних вод є екстракція фенолів органічними розчинниками. Розрахуйте, яку кількість фенолу (у грамах) буде добуто з 5 $м^3$ водного розчину, в якому містилось спочатку 0,80 г фенолу, при одноразовій екстракції 50 л н-бутилацетату. Коефіцієнт розподілу фенолу між н-бутилацетатом і водою дорівнює 48,5 при 20 °С. Якою повинна бути кратність екстракції, *n*, щоб вміст фенолу у стічних водах не перевищував його гранично допустиму концентрацію (ГДК) у водоймищах (0,05 мг/л)?

52. При вивченні розподілу тимолу між н-октаном і водою при 20 °С за допомогою фотометричного методу було одержано такі рівноважні концентрації тимолу, моль/л:

У воді $c_1 \cdot 10^4$	4,86	4,81	4,70	3,30	3,25	1,53	1,46
У н-октані $c_2 \cdot 10^2$	2,26	2,25	2,26	1,52	1,50	0,75	0,74

Чи буде змінюватись стан молекул тимолу при переході із водної до органічної фази?

53. При вивчені розподілу фенолу між бензолом і водою при 25 °С були одержані такі значення рівноважних концентрацій у бензолі (c_2) і воді (c_1):

c_1, моль/л	0,0020	0,0056	0,0079	0,011	0,014	0,018	0,031	0,053
c_2, моль/л	0,0047	0,013	0,018	0,025	0,034	0,044	0,075	0,13

Обчисліть коефіцієнт розподілу. Доведіть, що стан молекул фенолу у розбавлених розчинах не змінюється при переході із водної фази до органічної.

54. При 25 °С 1 л водного розчину, що містить 0,0516 г йоду, перебуває у рівновазі із розчином йоду в тетрахлориді вуглецю, концентрація якого дорівнює 4,41 г/л. Розрахуйте коефіцієнт розподілу йоду між CCl_4 і H_2O при даній температурі, вважаючи, що молярна маса йоду однакова у обох розчинниках. Визначте об'єм тетрахлориду вуглецю, який потрібен, щоб при однократній екстракції вилучити із 2 л водного розчину 99 % йоду? У скільки разів менший об'єм CCl_4 потрібен для вилучення вказаної кількості йоду при трикратній екстракції?

55. Дибазол, який виявляє спазмолітичну і гіпотензивну дію, розподіляється між хлороформом і водою при кімнатній температурі згідно з рівнянням

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 18{,}3.$$

Визначте, скільки хлороформу треба додати до 1 л водного розчину, щоб екстрагувати 99 % дибазолу.

56. Скільки води необхідно додати до 0,25 л розчину лимонної кислоти у ефірі, щоб добути 90 % кислоти, якщо коефіцієнт розподілу лимонної кислоти між діетиловим ефіром та водою при 25 °С дорівнює $7 \cdot 10^{-3}$? Молярна маса лимонної кислоти в обох розчинниках однакова.

57. Визначте рівноважні концентрації (у моль/л) етанолу у кожній з двох фаз при розподілі 0,1 моль його між 0,5 л CCl_4 і 0,3 л H_2O, якщо коефіцієнт розподілу C_2H_5OH у цій системі

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 0{,}0244.$$

58. У виробництві пеніциліну застосовується екстрагування його хлороформом з водного буферного розчину при pH < 5 і 0 °С. Скільки пеніциліну буде добуто при однократному екстрагуванні з 1 л водного розчину, який містить 0,3 г антибіотика, якщо для цього візьмуть 0,2 л хлороформу? Скільки порцій хлороформу (об'ємом по 0,2 л) слід додати, аби повнота екстракції становила 96 %? Коефіцієнт розподілу пеніциліну між хлороформом та водою за вказаних умов

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 24.$$

59. Яка кількість (у грамах) антипірину залишиться у 500 мл водного розчину, насиченого при 20 °С, якщо його збовтати із 100 мл діетилового ефіру? Розчинність антипірину у воді при 20 °С дорівнює 340 г/л, а коефіцієнт розподілу його між ефіром та водою становить 0,073. Молярна маса антипірину в обох розчинниках однакова.

60. Розрахуйте коефіцієнт розподілу хлориду ртуті (II) у системі C_6H_6 — H_2O — $HgCl_2$, використовуючи такі рівноважні концентрації $HgCl_2$ у воді (c_1) і бензолі (c_2) при 298 К:

c_1, моль/л	0,001845	0,00369	0,00728	0,06480
c_2, моль/л	0,000155	0,00031	0,000618	0,00524

Чи змінюється стан розчиненої речовини при переході з водного розчину у бензол?

61. При спектрофотометричному визначенні кофеїну у багатокомпонентних таблетках перед вимірюванням оптичної густини таблетки розтирають і порошок розчиняють у водному розчині аміаку. 15 мл одержаного розчину обробляють спочатку 30 мл хлороформу, а потім трьома порціями (по 20 мл) того ж розчиннику. Розрахуйте, яка кількість кофеїну (у відсотках) залишиться у водному розчині. Коефіцієнт розподілу кофеїну між хлороформом та водою при 20 °С дорівнює 19.

62. 1 л насиченого водного розчину йоду при 18 °С збовтували з 200 мл CS_2 до встановлення рівноваги між фазами. Яку кіль-

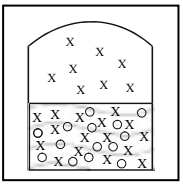
кість (у грамах) йоду було екстраговано з водного розчину, якщо розчинність йоду у воді при 18 °С складає 0,28 г/л, а коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем та водою — 590?

63. Коефіцієнт розподілу молочної кислоти $CH_3CHOHCOOH$ між хлороформом і водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 0{,}0203$$

при 25 °С.

Яку кількість (у грамах) молочної кислоти можна екстрагувати з 100 мл 0,8 М розчину молочної кислоти у хлороформі додаванням 100 мл води?



Глава 5
КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ

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

Основним параметром стану розчинів, поряд із тиском і температурою, є концентрація, тобто відносна кількість компонентів.

Найбільш уживаними способами вираження концентрації розчинів є:

Молярна частка компонента x_i — відношення числа молів даного компонента (n_i) до загального числа молів всіх компонентів розчину:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$

Сума молярних часток всіх компонентів розчину дорівнює одиниці:

$$\sum_i x_i = 1.$$

Масова частка компонента ω_i — відношення маси даного компонента m_i до суми мас всіх компонентів розчину, тобто до маси розчину:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}.$$

Сума масових часток всіх компонентів розчину дорівнює одиниці:

$$\sum_i \omega_i = 1.$$

Масова відсоткова концентрація — масова частка розчиненої речовини, виражена у відсотках. Для бінарного розчину

$$\omega_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot 100\ \%,$$

де m_1 — маса розчинника; m_2 — маса розчиненої речовини.

Молярна концентрація c_i — число молів розчиненої речовини, яке міститься в одиниці об'єму розчину.

Одиниці вимірювання: моль/м^3; моль/л. Використовують скорочену форму запису $M \equiv$ моль/л, наприклад, 1 М KCl — одномолярний (1 моль/л) розчин хлориду калію.

Моляльність m_i — кількість молів розчиненої речовини, що припалає на один кілограм розчинника.

Одиниці вимірювання: моль/кг.

Залежність парціального тиску насиченої пари *i*-того компонента p_i від його молярної частки в ідеальному розчині виражає ***закон Рауля*:**

$$p_i = p_i^0 x_i, \qquad (5.1)$$

де p_i^0 — тиск насиченої пари чистого *i*-того компонента.

Для ідеального бінарного розчину, який утворений леткими речовинами, можна записати

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad \text{і} \quad p_2 = p_2^0 x_2.$$

Згідно із ***законом Дальтона*:**

$$p_{\text{заг}} = p_1 + p_2 = p_1^0 (1 - x_2) + p_2^0 x_2 = p_1^0 - (p_1^0 - p_2^0) x_2.$$

Для ідеального бінарного розчину рівняння (5.1) має такий вигляд:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2, \qquad (5.2)$$

де p_1^0 — тиск насиченої пари над чистим розчинником; p_1 — тиск насиченої пари розчинника над розчином даної концентрації; $\frac{\Delta p_1}{p_1^0}$ — відносне зниження тиску насиченої пари розчинника; n_1 і n_2 — число молів розчинника і розчиненої речовини.

У розведеному розчині нелеткої речовини у леткому розчиннику p_1 буде дорівнювати загальному тиску насиченої пари над розчином.

Для випадку дисоціації молекул розчиненої речовини рівняння (5.2) набуває вигляду

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = \frac{i\, n_2}{n_1 + i n_2}, \qquad (5.3)$$

де i — коефіцієнт Вант-Гоффа (або ізотонічний коефіцієнт).

Ізотонічний коефіцієнт і ступінь дисоціації зв'язані відношенням

$$i = 1 + \alpha\,(\upsilon - 1), \qquad (5.4)$$

де υ — число іонів, на які розпадається одна молекула розчиненої речовини.

Залежність зниження температури кристалізації $\Delta T_{\text{кр}}$, підвищення температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}}$, осмотичного тиску π розведених розчинів неелектролітів від концентрації виражають такими рівняннями:

$$\Delta T_{\text{кр}} = T_{\text{кр}}^0 - T_{\text{кр}} = K\, m; \qquad (5.5)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = E\, m; \qquad (5.6)$$

$$\pi = c\, R\, T, \qquad (5.7)$$

де $T_{\text{кр}}^0$ і $T_{\text{кип}}^0$ — температури кристалізації і кипіння чистого розчинника; K і E — кріоскопічна і ебуліоскопічна сталі; m і c — моляльна і молярна концентрації.

Рівняння (5.5) — (5.7) для розчинів електролітів набувають вигляду

$$\Delta T_{\text{кр}} = i\, K\, m; \qquad (5.8)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i\, E\, m; \qquad (5.9)$$

$$\pi = i\, c\, R\, T. \qquad (5.10)$$

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

$$M_2 = \frac{1000\, K\, m_2}{m_1\, \Delta T_{\text{кр}}}; \qquad (5.11)$$

$$M_2 = \frac{1000\, E\, m_2}{m_1 \Delta T_{\text{кип}}}, \qquad (5.12)$$

де m_2 і m_1 — маси розчиненої речовини і розчинника.

Ураховуючи, що для розведених водних розчинів молярна і моляльна концентрації мало відрізняються ($c \approx m$), з рівнянь (5.5) і (5.7) одержуємо

$$\pi \approx \frac{\Delta T_{\text{кр}}}{K} RT . \qquad (5.13)$$

Приклади розв'язання задач

1. Водний розчин з масовою часткою NaBr 25 % має густину ρ = 1,223 г/мл. Виразіть склад розчину в молярних частках і розрахуйте його молярну концентрацію.

Розв'язання. Обчислюємо число молів води (n_1) і NaBr (n_2):

$$n_1 = \frac{75}{18} = 4{,}167 \text{ моль};$$

$$n_2 = \frac{25}{102{,}9} = 0{,}243 \text{ моль}.$$

Молярна частка NaBr

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0{,}243}{0{,}243 + 4{,}167} = 0{,}0551 .$$

Молярна частка води

$$x_1 = 1 - 0{,}551 = 0{,}9449.$$

Визначаємо об'єм 100 г розчину NaBr:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1{,}223} = 81{,}8 \text{ мл} .$$

Знаходимо молярну концентрацію розчину NaBr:

$$c = \frac{n_2}{V} = \frac{0{,}243}{81{,}8 \cdot 10^{-3}} = 2{,}97 \text{ моль/л} .$$

2. Визначте температуру кипіння, температуру кристалізації і тиск насиченої пари при 25 °С розчину, який вміщує 0,05 моль нелеткої біологічно активної речовини (неелектроліту) у 200 г води. Тиск насиченої пари води при 25 °С дорівнює 3,167 кПа.

Розв'язання. Визначаємо моляльність розчину:

$$m = \frac{0{,}05 \cdot 1000}{200} = 0{,}25 \text{ моль/кг} .$$

За рівнянням (5.6) розрахуємо $\Delta T_{кип}$ і температуру кипіння розчину:

$$\Delta T_{кип} = 0{,}52 \cdot 0{,}25 = 0{,}13\ °C;$$

$$T_{кип} = 100 + 0{,}13 = 100{,}13\ °C.$$

За рівнянням (5.5) обчислюємо $\Delta T_{кр}$ і температуру кристалізації розчину:

$$\Delta T_{кр} = 1{,}86 \cdot 0{,}25 = 0{,}465\ °C;$$

$$T_{кр} = -0{,}465\ °C.$$

Значення ебуліоскопічних і кріоскопічних сталих для деяких розчинників наведені в дод. 3.

Розрахуємо молярну частку води у розчині:

$$x_1 = \frac{\frac{200}{18}}{0{,}05 + \frac{200}{18}} = 0{,}9955\ .$$

За рівнянням (5.1) знаходимо тиск насиченої пари розчину:

$$p_1 = 3{,}167 \cdot 0{,}9955 = 3{,}153\ кПа.$$

3. При якій температурі закипить розчин, що вміщує 60,6 г KNO_3 у 1000 г H_2O? Уявна ступінь дисоціації KNO_3 у данному розчині дорівнює 67 %.

Розв'язання. Обчислюємо ізотонічний коефіцієнт за рівнянням (5.4)

$$i = 1 + 0{,}67 = 1{,}67$$

і моляльність розчину:

$$m = \frac{60{,}6}{101} = 0{,}6\ моль/кг.$$

Розраховуємо $\Delta T_{кип}$ за рівнянням (5.9) і температуру кипіння розчину:

$$\Delta T_{кип} = 1{,}67 \cdot 0{,}52 \cdot 0{,}6 = 0{,}521\ °C;$$

$$T_{кип} = 100 + 0{,}521 = 100{,}521\ °C.$$

4. Визначте масову частку гліцерину $C_3H_8O_3$ (у відсотках) у водному розчині, якщо тиск насиченої пари цього розчину на 1 % нижчий за тиск насиченої пари чистої води.

Розв'язання. Виражаємо число молів гліцерину (n_2) і води (n_1) через масову частку гліцерину:

$$n_2 = \frac{\omega}{M_2}; \quad n_1 = \frac{100 - \omega}{M_1};$$

$M_2 = 92$ г/моль; $M_1 = 18$ г/моль.

Підставляємо n_2 і n_1 у рівняння (5.2), прийнявши, що $p_1^0 = 100$ %:

$$\frac{1}{100} = \frac{\frac{\omega}{92}}{\frac{100 - \omega}{18} + \frac{\omega}{92}}.$$

Звідси масова частка гліцерину $\omega = 4{,}90$ %.

5. При 30 °С осмотичний тиск розчину, 100 мл якого вміщує 0,184 г сечовини, дорівнює 74660 Па. Визначте молярну масу сечовини.

Розв'язання. Молярна концентрація c (моль/м^3) дорівнює

$$c = \frac{m_2}{M_2 \cdot V}; \quad M_2 = \frac{m_2}{\pi V} RT; c = \frac{0{,}184 \cdot 10^6}{M_2 \cdot 100}.$$

Підставляємо значення c у рівняння (5.7) і розв'язуємо його відповідно до M_2:

$$M_2 = \frac{0{,}184 \cdot 10^4 \cdot 8{,}314 \cdot 303}{74660} = 62{,}08 \text{ г/моль}.$$

Задачі

1. Для лікування запалення середнього вуха використовують розчин фенолу в гліцеріні з масовою часткою фенолу 3 % (вушні краплі). Виразіть склад лікарської форми в молярних частках.

2. Водний розчин з масовою часткою нікотинової кислоти C_5H_4NCOOH (вітамін РР) 1% вводять внутрішньовенно при ішемічному інсульті. Розрахуйте маси компонентів, які необхідні для приготування 100 ампул цієї лікарської форми, якщо кожна ампула вміщує 1 мл 1% розчину. Виразіть склад ін'єкційного розчину різними способами. Густину розчину прийміть рівною 1 г/мл.

3. Димексид $(CH_3)_2SO$ застосовується у вигляді 10; 30; 50 і 70 % водних розчинів для зменшення запальних явищ та знеболення при комплексній терапії ревматоїдного артриту та інших захворювань. Розрахуйте молярні частки компонентів у кожній із вказаних лікарських форм.

4. Московським НДІ мікрохірургії ока був запропонований офтальмологічний розчин такого складу: хлориду натрію 5,30 г; хлориду калію 0,75 г; хлориду кальцію 0,48 г; глюкози 0,80 г; ацетату натрію 3,90 г; хлороводневої кислоти (8 %) 0,05 мл; води дистильованої до 1 л. Чи буде цей розчин ізотонічним плазмі крові людини при 37 °С, якщо прийняти, що електроліти повністю дисоційовані? ($\pi_{\text{крові}} = 7{,}7 \cdot 10^5$ Па).

5. Згідно з одним із способів одержання саліцилова кислота як домішку може містити бензойну кислоту. Розрахуйте максимальний масовий і молярний процент домішки, якщо нормативне зниження температури плавлення для лікарської речовини відповідно до ГФ XI дорівнює 2,0°, а кріоскопічна стала саліцилової кислоти $K = 8{,}23$.

6. Згідно з вимогами ГФ X осмотичний тиск водних розчинів лікарських речовин в очних лікарських формах (краплях, примочках, промиваннях), які застосовують в офтальмологічній практиці, повинен дорівнювати осмотичному тиску плазми крові. При розрахунку кількості допоміжних речовин, необхідних для ізотонування цих розчинів, використовують значення ізотонічних коефіцієнтів, які розраховують за даними кріометрії. Чому дорівнює коефіцієнт Вант-Гоффа для нітрату натрію, якщо водний розчин з масовою часткою $NaNO_3$ 1 %, кристалізується при –0,400 °С.

7. Визначте масу сульфату натрію, яку необхідно розчинити в 100 г води, щоб температура кипіння розчину підвищилась на 1,340°. Уявна ступінь дисоціації солі в цьому розчині 44,9 %.

8. Чому дорівнює уявна ступінь дисоціації хлориду натрію у водному розчині з масовою часткою NaCl 3%, якщо він кристалізується при –1,800 °С? Розрахуйте осмотичний тиск цього розчину при 37 °С. Густину розчину прийміть рівною 1 г/мл. Поясніть, чому його застосовують у вигляді компресів і примочок при лікуванні гнійних ран. Осмотичний тиск плазми крові $7{,}7 \cdot 10^5$ Па при 37 °С.

9. При якій мінімальній температурі можна зберігати водний розчин з масовою часткою новокаїну 0,25%, який використовують в хірургії для інфільтраційної анестезії, щоб він не замерзав? Молярна

маса новокаїну дорівнює 272,8 г/моль. Розрахуйте який об'єм розчину новокаїну вказаної концентрації можна ввести хворому на початку операції, якщо вища разова доля для дорослих становить 1,25 г. Густину розчину прийміть рівною 1 г/мл.

10. Для внутрішньовенних ін'єкцій використовують ампули, що містять 10 мл водного розчину $CaCl_2$ з масовою часткою 10 %. Розрахуйте молярні частки компонентів, моляльність і молярну концентрацію цього розчину. Визначте маси води і хлориду кальцію, необхідні для виготовлення 500 ампул. Густина вказаного розчину при кімнатній температурі дорівнює 1,09 г/мл.

11. Розчин, який містить 0,2014 г дифеніламіну в 20,1 г бензолу кипить при температурі 80,255 °С. Розрахуйте молярну масу дифеніламіну, якщо температура кипіння чистого бензолу дорівнює 80,1 °С.

12. Якою повинна бути концентрація розчину глюкози, щоб він був при 18 °С ізотонічним 0,5 М розчину хлориду калію? Уявна ступінь дисоціації останнього при даній температурі дорівнює 65,4 %.

13. Температура кипіння оцтової кислоти 118,000°С, а розчину, який містить 0,3027 г антрацену в 28,95 г оцтової кислоти — 118,184 °С. Визначте молярну масу антрацену і відносну похибку (Δ %).

14. Розчин, який містить 0,785 г саліцилової кислоти у 20 г етанолу, кипить при температурі на 0,337° вищій, ніж чистий спирт. Визначте молярну масу саліцилової кислоти.

15. 10,6 г спиртового розчину містить 0,401 г саліцилової кислоти. Визначте молярну масу саліцилової кислоти, якщо вказаний розчин кипить при температурі на 0,337° вищій, ніж чистий етанол.

16. Температура кипіння чистого CS_2 319,2 К. Розчин, який містить 0,217 г сірки в 19,18 г CS_2, кипить при 319,304 К. Визначте кількість атомів у молекулі сірки.

17. Розчин, який містить 0,12 г жовтого фосфору в 20 г сірковуглецю, закипає при температурі на 0,12° вищій, ніж чистий розчинник. Розрахуйте, скільки атомів входить до складу молекули фосфору.

18. Водний розчин містить 0,5 % сечовини і 1 % глюкози. Яка температура його кристалізації? Яка з розчинених речовин більше впливає на зниження температури кристалізації розчину?

19. Температура кристалізації чистого бензолу 278,500 К, а розчин, до складу якого входить 0,2242 г камфори в 30,65 г бензолу, кристалізується при 278,252 К. Визначте молярну масу камфори.

20. При якій температурі будуть кипіти розчини, які містять:
20.1. *4,5 г глюкози у 100 г води;*
20.2. *3 г сечовини у 200 г води;*
20.3. *8,55 г сахарози у 100 г води?*

21. Тиск насиченої пари діетилового ефіру при 293 К дорівнює 58928 Па, а тиск насиченої пари розчину, який має у своєму складі 6,1 г бензойної кислоти в 50 г ефіру — 54795 Па. Знайдіть молярну масу бензойної кислоти за умови, що розчин поводить себе як ідеальний.

22. Знайдіть парціальний тиск сірковуглецю у бензолі, якщо його молярна частка у розчині дорівнює 0,28, а тиск пари над сірковуглецем 56652, 5 Па.

23. Температура кипіння розбавленого водного розчину глюкози вища за температуру кипіння води на 0,300°. Розрахуйте відносне зниження тиску насиченої пари води в цьому розчині (у відсотках).

24. Розрахуйте ізотонічну концентрацію (%) фізіологічного розчину NaCl, який застосовують для ін'єкцій. Осмотичний тиск плазми крові людини становить $7{,}7 \cdot 10^5$ Па при 310 К. Ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа для хлориду натрію $i = 1{,}86$. Густину розчину прийміть рівною 1г/мл.

25. Розчин, який містить 0,345 г ацетаніліду $C_6H_5ONHC_2H_3$ у 25 г фенолу, кристалізується при 40,24 °С. Визначте кріоскопічну сталу фенолу, якщо температура його кристалізації дорівнює 41 °С.

26. Визначте масову частку (у відсотках) сахарози у водному розчині, якщо він кристалізується при –0,8 °С.

27. Розрахуйте відношення мас глюкози і хлориду натрію в рівних об'ємах ізотонічних водних розчинів за умови, що NaCl повністю дисоційований.

28. Відносне зниження тиску насиченої пари водного розчину, який містить 0,1 моль сахарози, становить 0,00189. Визначте осмотичний тиск розчину при 293 К. Густина розчину 1 г/мл.

29. При виготовленні ін'єкційних розчинів, очних крапель та інших рідких лікарських форм необхідно знати ізотонічні коефіцієнти *i* лікарських речовин. Розрахуйте значення *i* за даними зниження температури кристалізації 1 % водних розчинів лікарських речовин, наведених у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Номер варіанту	Лікарська речовина	$\Delta T_{кр}$ 1% розчину
29.1	Сульфат атропіну	0,073
29.2	Хлорид кальцію	0,200
29.3	Хлорид натрію	0,576
29.4	Гідрокарбонат натрію	0,380
29.5	Бензоат натрію	0,230
29.6	Нітрат срібла	0,190
29.7	Нітрат натрію	0,400
29.8	Йодид калію	0,204
29.9	Йодид натрію	0,222
29.10	Гідрохлорид ефедрину	0,165
29.11	Гідрохлорид морфіну	0,086

30. Визначте молярну концентрацію розчину сахарози, що ізотонічний плазмі крові при 310 К. Осмотичний тиск плазми крові становить $7{,}7 \cdot 10^5$ Па.

31. Визначте зниження температури замерзання крові, якщо її осмотичний тиск дорівнює $7{,}7 \cdot 10^5$ Па при 310 К. При розв'язанні задачі прийміть, що молярність розбавленого розчину дорівнює моляльності.

32. Скільки грамів гліцерину треба розчинити у 1 кг води, щоб понизити температуру її кристалізації на 0,100°?

33. Обчисліть температуру кипіння водного розчину з масовою часткою новокаїну (M = 272,8 г/моль) 2 %, який використовують як місцевоанестезуючий засіб.

34. Чому дорівнює молярна маса маніту, якщо розчин, що вміщує 18,76 г маніту у 500 г води, кристалізується при –0,383 °С?

35. Розрахуйте молярну масу маніту, якщо тиск насиченої пари води при 293 К становить 23,381 гПа, а тиск насиченої пари розчину, що вміщує 17,9 г маніту в 1000 г H_2O, дорівнює 23,340 гПа. При розв'язанні припустити, що розчин ідеальний. Знайдіть відносну похибку визначення, порівнявши одержаний результат з табличним значенням.

36. Скільки води треба взяти для розчинення 1 г H_3BO_3, щоб одержаний розчин почав кристалізуватися при –0,283 °С? При розрахунках можна знехтувати дисоціацією H_3BO_3 у воді.

37. Скільки грамів глюкози необхідно розчинити у 200 мл 0,5 % водного розчину NaCl, щоб приготовлений розчин був ізотонічним плазмі крові, зниження температури кристалізації якої дорівнює 0,56 °С? Прийняти, що NaCl повністю дисоційований, а густина розчину дорівнює 1 г/мл.

38. Яка концентрація розчину камфори (в масових частках) в хлороформі, якщо підвищення температури кипіння цього розчину дорівнює 0,500°?

39. Чи будуть ізотонічними при 298 К 1 % водні розчини фруктози і йодиду калію, ступінь дисоціації якого дорівнює 1? Густину розчинів прийняти рівною 1 г/мл.

40. Розрахуйте молярну масу фенолу, якщо тиск насиченої пари розчину, який має в своєму складі 4,7 г фенолу в 100 г CCl_4, дорівнює при 20 °С 11199 Па, а тиск насиченої пари CCl_4 становить 12132 Па.

Багатоваріантні задачі

1. За даними дод. 3, 10, розрахуйте:

¬ *молярну і моляльну концентрації водного розчину лікарського засобу;*

¬ *молярну масу розчиненої речовини (лікарського засобу) і відносну похибку (Δ %);*

¬ *температуру кристалізації розчину;*

¬ *температуру кипіння розчину;*

¬ *тиск насиченої пари над розчином при 25 °С, якщо тиск насиченої пари води* $p_1^0 = 31{,}6$ *гПа;*

¬ *осмотичний тиск розчину при 37 °С і порівняйте його з осмотичним тиском плазми крові (*$\pi_{крові} = 7{,}7 \cdot 10^5$ *Па);*

¬ *кріоскопічну сталу води.*

2. За даними дод. 3, 11 визначте:

¬ *уявний ступінь дисоціації лікарської речовини у даному розчині;*

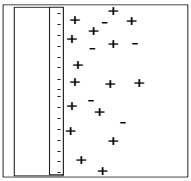
¬ *ізотонічний коефіцієнт лікарського засобу;*

¬ *температуру кристалізації розчину;*

¬ *температуру кипіння розчину;*

¬ *тиск насиченої пари над розчином при 25 °С;*

¬ *осмотичний тиск розчину при 37 °С.*



Глава 6
ЕЛЕКТРОХІМІЯ

6.1. Електрична провідність розчинів електролітів

Опір провідника R залежить від його природи, довжини l і площі перерізу S:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \tag{6.1}$$

де ρ — питомий опір, тобто опір провідника довжиною 1 м та площею перерізу 1 м^2.

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

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}, \tag{6.2}$$

де $\kappa = \dfrac{1}{\rho}$ — величина, обернена питомому опору, яку називають ***питомою електричною провідністю.***

З рівняння (6.2) випливає, що

$$\kappa = L \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \tag{6.3}$$

Електричну провідність вимірюють в Ом$^{-1}$ (См — Сіменс), l — у метрах (м), S — у квадратних метрах (м^2). Отже, розмірність питомої електричної провідності:

$$[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

На практиці розчин електроліту вміщують у кондуктометричну комірку, вимірюють опір і розраховують κ. Для розрахунку κ з рівняння (6.3) необхідно знати відстань між електродами l та площу

електродів *S*. Відношення $\frac{l}{S}$, що називають константою кондуктометричної комірки, обчислюють за рівнянням (6.3), вимірявши опір розчину з точно відомим κ (звичайно розчин KCl):

$$\frac{l}{S} = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}. \tag{6.4}$$

Молярна електрична провідність (λ) дорівнює питомій провідності (κ), помноженій на об'єм (V), в якому міститься 1 моль електроліту і який називають розведенням:

$$\lambda = \kappa \cdot V. \tag{6.5}$$

Розведення — це величина, обернена молярній концентрації:

$$V = \frac{1}{c}. \tag{6.6}$$

Тому

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}. \tag{6.7}$$

Розмірність λ така:

$$[\lambda] = \frac{\text{См} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}} = \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

Питому і молярну електричну провідності можна обчислити за рівняннями

$$\kappa = (u_+ + u_-)\, F \cdot c\alpha; \tag{6.8}$$

$$\lambda = (u_+ + u_-)\, F \cdot \alpha, \tag{6.9}$$

де u_+ і u_- — електричні рухливості катіона і аніона (швидкості при одиничному градієнті потенціалу 1 В·м$^{-1}$); c — молярна концентрація; α — ступінь дисоціації; F — число Фарадея (1 F = 96485 Кл/моль).

Для нескінченного розведення, коли $\alpha = 1$, рівняння (6.9) набуває вигляду

$$\lambda^{\infty} = (u_+^{\infty} + u_-^{\infty})\, F = u_+^{\infty} \cdot F + u_-^{\infty} \cdot F = \lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}. \tag{6.10}$$

Добуток електричної рухливості іона на число Фарадея $u_i \cdot F = \lambda_i$ називається ***іонною електричною провідністю***.

> ***Отже, молярна електрична провідність електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі іонних електричних провідностей при нескінченному розведенні (Закон Кольрауша).***

Для сильних електролітів гранична молярна електрична провідність λ^{∞} може бути знайдена екстраполяцією залежності $\lambda — f(\sqrt{c})$ на значення $c = 0$ відповідно до рівняння Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - в\sqrt{c}. \qquad (6.11)$$

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

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}. \qquad (6.12)$$

Числа переносу іонів можна виразити через їх електричні рухливості:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{і} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \qquad (6.13)$$

Явно, що

$$t_+ + t_- = 1. \qquad (6.14)$$

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

$$\lambda_+^{\infty} = \lambda^{\infty} \cdot t_+ \quad \text{і} \quad \lambda_-^{\infty} = \lambda^{\infty} \cdot t_-. \qquad (6.15)$$

За допомогою ***кондуктометрії***, яка грунтується на вимірюванні електричної провідності розчинів, визначають різні фізико-хімічні характеристики електролітів: ступінь і константу дисоціації, добуток розчинності та ін.

З рівнянь (6.9) і (6.10) випливає, що

$$\frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} = \alpha \qquad (6.16)$$

(для розбавлених розчинів $u_+ \approx u_+^{\infty}$ і $u_- \approx u_-^{\infty}$).

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

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^{\infty}(\lambda^{\infty} - \lambda)}. \qquad (6.17)$$

Визначення розчинності основане на тому, що насичений розчин малорозчинного електроліту можна вважати нескінченно розбавленим. Отже, молярну електричну провідність такого розчину можна обчислити за законом Кольрауша (6.10), використавши таб-

личні дані. Концентрацію насиченого розчину c (розчинність) розраховують за рівнянням

$$c = \frac{\kappa - \kappa_{H_2O}}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}. \qquad (6.18)$$

(При вимірюванні κ сильно розбавлених розчинів необхідно враховувати провідність води).

При кондуктометричному титруванні точку еквівалентності знаходять за допомогою ***кондуктограми***, побудованої в координатах $\frac{1}{R}$ — об'єм титранту. Кондуктограма титрування сильної кислоти лугом наведена на рис. 6.1.

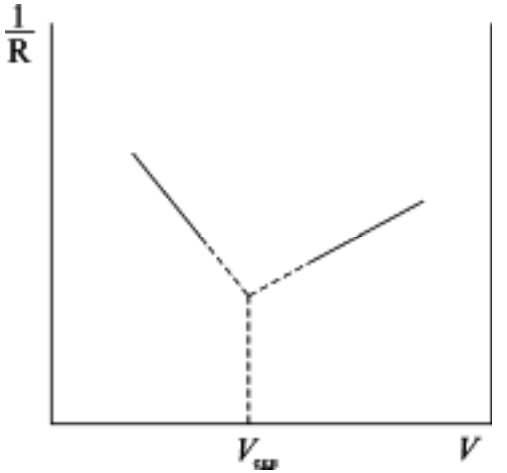


Рис. 6.1. Крива кондуктометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

6.2. Електродні потенціали та електрорушійні сили

6.2.1. Термодинамічний вираз для рівноважного електродного потенціалу

Якщо на електроді оборотно та ізотермічно проходить реакція

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ze \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4, \qquad (6.19)$$

то електродний потенціал φ можна розрахувати за рівнянням

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_3^{\nu_3} \cdot a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}}, \qquad (6.20)$$

де a_1, a_2, a_3, a_4, — початкові (нерівноважні) активності реагентів; φ^0 — стандартний електродний потенціал, тобто потенціал електрода при початкових активностях, що дорівнюють одиниці; $\theta = \frac{2{,}303\,RT}{F}$;

$\frac{\theta}{z}$ — крутість електродної функції.

При $T = 298$ К рівняння (6.20) має вигляд

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0{,}059}{\mathrm{z}} \cdot \lg \frac{a_3^{\nu_3} \cdot a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}}. \qquad (6.21)$$

6.2.2. Класифікація електродів

Електрод першого роду можна навести у вигляді схеми $\mathrm{M}^{z+}\,|\,\mathrm{M}$. Рівняння електродної реакції можна записати так:

$$\mathrm{M}^{z+} + \mathrm{ze} \rightleftharpoons \mathrm{M}.$$

Потенціал електрода першого роду розраховують за рівнянням

$$\varphi_{\mathrm{M}|\mathrm{M}^{z+}} = \varphi^0 + \frac{\theta}{z} \lg a_{\mathrm{M}^{z+}}. \qquad (6.22)$$

Для розбавлених розчинів воно має вигляд

$$\varphi_{\mathrm{M}|\mathrm{M}^{z+}} = \varphi^0 + \frac{\theta}{z} \lg c_{\mathrm{M}^{z+}} \ \textit{(рівняння Нернста)}. \qquad (6.23)$$

Різновидом електродів першого роду є газові електроди. Найбільш важливим представником газових електродів є ***водневий електрод***. Схема електрода така: $\mathrm{H}^+\,|\,\mathrm{H}_2\,|\,\mathrm{Pt}$. Водневому електроду відповідає реакція

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{H}_2.$$

Водневий електрод, який працює в умовах:

$$a_{\mathrm{H}^+} = 1,\ p_{\mathrm{H}_2} = 101{,}3\ \text{кПа},$$

називають ***стандартним***. Потенціал стандартного водневого електрода прийнятий рівним нулю при всіх температурах.

Рівняння для потенціалу водневого електрода можна записати так:

$$\varphi_{\mathrm{H}_2|2\mathrm{H}^+} = \theta \lg a_{\mathrm{H}^+} = -\theta\ \mathrm{pH}. \qquad (6.24)$$

Електрод другого роду записують у вигляді схеми $\mathrm{A}^-\,|\,\mathrm{MA}, \mathrm{M}$.

Рівняння електродної реакції має вигляд

$$MA + ze \rightleftharpoons M + A^{z-}.$$

Потенціал електрода другого роду виражають рівнянням

$$\varphi_{M,\ MA|A^{z-}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg\ a_{A^{z-}}. \qquad (6.25)$$

Потенціал цього електрода можна виразити також через активність іонів металу M^{z+}, використовуючи добуток розчинності важкорозчинної солі $ДР_{MA}$:

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \underbrace{\varphi^0 - \frac{\theta}{z}\lg ДР_{MA}}_{\varphi^{0'}} + \lg a_{M^{z+}}, \qquad (6.26)$$

де $\varphi^{0'}$ — стандартний потенціал відповідного електрода першого роду.

Таким чином, порівнюючи стандартні потенціали відповідних електродів першого і другого роду, можна визначити добуток розчинності важкорозчинної солі.

До електродів другого роду належать хлоросрібний і каломельний електроди.

Схема ***хлоросрібного електрода***

$$Cl^- \left| AgCl, Ag. \right.$$

На хлоросрібному електроді проходить реакція

$$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-.$$

Потенціал хлоросрібного електрода визначають за рівнянням

$$\varphi_{Ag,\ AgCl\,|\,Cl^-} = 0{,}222 - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} \qquad (6.27)$$

при 298 К.

Схема ***каломельного електрода***

$$Cl^- \left| Hg_2Cl_2, Hg. \right.$$

Йому відповідає реакція

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-.$$

Рівняння для електродного потенціалу можна записати так:

$$\varphi_{Hg,\ Hg_2Cl_2\,|\,Cl^-} = \varphi^0 - \theta \lg a_{Cl^-}. \qquad (6.28)$$

Найчастіше використовують каломельні електроди, які містять 0,1 М; 1,0 М і насичений розчин хлориду калію. Їх потенціали при 298 К дорівнюють відповідно 0,334; 0,281; 0,242 В.

Окислювально-відновний електрод записують у вигляді схеми $\mathrm{Ox, Red}\,|\,\mathrm{Pt}$, а електродну реакцію можна виразити загальним рівнянням:

$$\mathrm{Ox} + \mathrm{ze} \rightleftharpoons \mathrm{Red}.$$

Електродний потенціал дорівнює

$$\varphi_{\mathrm{Red|Ox}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{\mathrm{z}} \lg \frac{a_{\mathrm{Red}}}{a_{\mathrm{Ox}}}. \qquad (6.29)$$

До окислювально-відновних електродів належить ***хінгідронний електрод:***

$$\mathrm{C_6H_4O_2},\ \mathrm{C_6H_4(OH)_2},\ \mathrm{H^+}\,|\,\mathrm{Pt}.$$

На електроді проходить реакція

$$\mathrm{C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e} \rightleftharpoons \mathrm{C_6H_4(OH)_2}.$$

Вираз для потенціалу хінгідронного електрода має вигляд

$$\varphi_{\mathrm{C_6H_4(OH)_2\,|\,C_6H_4O_2}} = \varphi^0 + \theta \lg a_{\mathrm{H^+}}. \qquad (6.30)$$

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

Потенціал ***іонселективного електрода*** (ІСЕ) визначається процесом розподілу іонів між мембраною і розчином.

Найбільш розповсюдженими ІСЕ є ***скляні електроди.*** Схема скляного електрода з водневою функцією така:

$$\mathrm{H^+}\,|\,\text{скляна мембрана}\,|\,\mathrm{HCl}\,|\,\mathrm{AgCl, Ag}.$$

Рівняння для потенціалу має вигляд

$$\varphi_{\text{скл}} = const - \theta\ \mathrm{pH}. \qquad (6.31)$$

Для перевірки водневої функції скляного електрода вимірюють ЕРС кола, складеного із скляного електрода і електрода порівняння (хлоросрібного, каломельного), будують калібрувальний графік E — pH і визначають крутість електродної функції θ як кутовий коефіцієнт калібрувальної прямої.

Комбінуючи різні за природою електроди, одержують різні ***гальванічні елементи.***

Якщо в ***оборотному гальванічному елементі*** проходить реакція:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4,$$

то його називають ***хімічним*** і його ЕРС дорівнює

$$E = E^0 - \frac{\theta}{\mathrm{z}} \lg \frac{a_3^{\nu_3} \cdot a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}}, \qquad (6.32)$$

де E^0 — стандартна ЕРС.

ЕРС можна визначити також як різницю електродних потенціалів. При цьому від значення потенціалу позитивного електрода (його звичайно у схемі записують справа) віднімають значення потенціалу негативного електрода (лівого).

У ***колі без переносу*** обидва електроди занурені в один розчин, рідинна межі відсутня. Наприклад,

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}\,|\,\mathrm{HCl}\,|\,\mathrm{AgCl, Ag}$$ — воднево-хлоросрібний елемент;

$$\mathrm{Ag, AgCl}\,|\,\mathrm{HCl}\,|\text{скляна мембрана}|\,\mathrm{HCl}\,|\,\mathrm{AgCl, Ag}$$ — скляно-хлоросрібний елемент.

У ***колі з переносом*** електроди занурені в різні розчини, що контактують між собою:

$$\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{CuSO_4}\,|\,\mathrm{Cu};$$

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}\,|\,\mathrm{HCl}\,|\,\mathrm{KCl}\,|\,\mathrm{AgCl, Ag};$$

$$\mathrm{Ag, AgCl}\,|\,\mathrm{HCl}\,|\,\text{скл. мембрана}\,|\,\mathrm{CH_3COOH}\,|\,\mathrm{KCl}|\,\mathrm{AgCl, Ag}.$$

У колах з переносом на межі між розчинами виникає дифузійний (розчини в одному розчиннику) або рідинний (розчини в різних розчинниках) потенціал. Дифузійний (або рідинний) потенціал треба враховувати при обчисленні ЕРС гальванічного елемента. Дифузійний потенціал звичайно важко розрахувати і на практиці його зменшують, вміщуючи між розчинами ***сольовий місток,*** тобто концентрований розчин солі з близькими рухливостями катіона і аніона (KCl, NH_4NO_3, NH_4Cl). Наявність сольового містка позначають звичайно двома рисками:

$$\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,\|\,\mathrm{CuSO_4, Cu}.$$

Якщо гальванічний елемент складається з двох однакових електродів, занурених в розчини з різними активностями, то його називають ***концентраційним*:**

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{matrix}\mathrm{AgNO_3}\\ a_1\end{matrix}\right|\left|\begin{matrix}\mathrm{AgNO_3}\\ a_2\end{matrix}\right|\mathrm{Ag}. \qquad (6.33)$$

ЕРС концентраційного кола з переносом:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{Д}}, \qquad (6.34)$$

де $\varphi_{\text{Д}}$ — дифузійний потенціал.

Дифузійний потенціал кола типу (6.33) можна обчислити за рівнянням

$$\varphi_{Д} = \frac{u_{-} - u_{+}}{u_{-} + u_{+}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \qquad (6.35)$$

де u — рухливості іонів.

Якщо підставити у (6.34) значення потенціалів електродів і значення дифузійного потенціалу, одержимо

$$E = \frac{2u_{-}}{u_{-} + u_{+}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad (6.36)$$

За наявності сольового містка ЕРС кола буде дорівнювати

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad (6.37)$$

6.3. Потенціометрія

Потенціометрія — це фізико-хімічний метод дослідження, що грунтується на вимірюванні ЕРС.

Потенціометричним методом визначають, наприклад, термодинамічні характеристики реакцій: ΔG, ΔH, ΔS, константу рівноваги.

В оборотному гальванічному елементі здійснюється максимальна корисна робота zFE, яка дорівнює зменшенню енергії Гіббса:

$$-\Delta G = zFE \ . \qquad (6.38)$$

Якщо початкові активності реагентів дорівнюють одиниці, то з (6.38) одержуємо

$$-\Delta G^{0} = zFE^{0}, \qquad (6.39)$$

де ΔG^{0} — стандартна зміна енергії Гіббса; E^{0} — стандартна ЕРС. Із стандартної зміни енергії Гіббса обчисляють константу рівноваги реакції:

$$-\Delta G^{0} = RT \ln K. \qquad (6.40)$$

Вивчаючи температурну залежність ЕРС гальванічного елемента, визначають зміну ентропії:

$$\Delta S^{0} = zF \left(\frac{\partial E^{0}}{\partial T} \right)_{p} . \qquad (6.41)$$

Зміну ентальпії розраховують за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \qquad (6.42)$$

При ***потенціометричному титруванні*** точку еквівалентності (т. е.) знаходять, будуючи графік залежності ЕРС (pH) від об'єму доданого титранту. Графік має s-подібну форму і називається ***інтегральною кривою*** потенціометричного титрування (рис. 6.2, *а*). Для знаходження т. е. будують дотичні до нижньої (*1*) і верхньої (*2*) гілок кривої, а також до середньої ділянки (*3*). Т.е. відповідає середина відрізку дотичної (*3*), який міститься між дотичними (*1*) і (*2*).

Більш точне визначення т. е. можна здійснити за допомогою ***диференціальної кривої,*** побудованої в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ (рис. 6.2, *б*). Т.е. відповідає пік на диференціальній кривій.

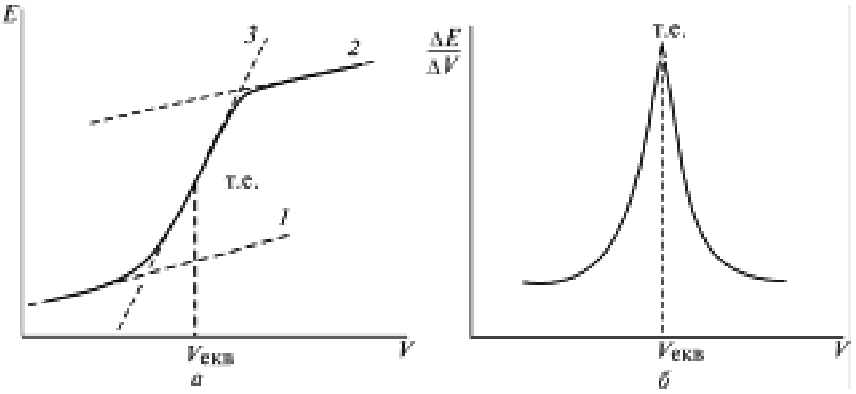


Рис. 6.2. Інтегральна (*а*) і диференціальна (*б*) криві потенціометричного титрування

Для розрахунку константи дисоціації за результатами потенціометричного титрування використовують ***рівняння Гендерсона*:**

$$pK = pH - \lg\frac{[A]}{[HA]}, \qquad (6.43)$$

де $[A^-]$ і [HA] — концентрації аніонів і молекул кислоти.

У процесі титрування вимірюють значення pH, розраховують $[A^-]$ і [HA] і знаходять ряд значень p*K*, з яких одержують середнє значення.

Приблизно значення p*K* можна знайти за кривою титрування як pH у точці напівнейтралізації. Як видно з рівняння Гендерсона, в цій точці, коли $[A^-] = [HA]$, $pK = pH$.

Будують криву титрування в координатах pH — V титранту, знаходять еквівалентний об'єм, об'єм напівнейтралізації $V_{1/2}$ і відповідне йому значення $pH_{1/2} = pK$ (рис. 6.3).

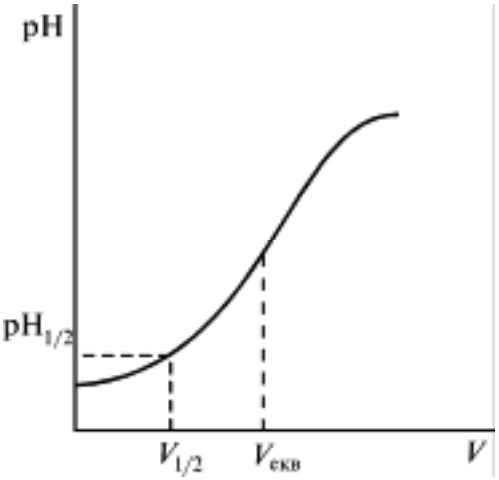


Рис. 6.3. Визначення константи дисоціації за кривою титрування

Приклади розв'язання задач

1. При 18 °С молярна електрична провідність водних розчинів KCl різної концентрації має такі значення:

c, моль/л	0,160	0,384	0,705	1,489
λ, См·м^2/кмоль	10,25	10,01	9,90	9,62

Знайдіть граничну молярну електричну провідність KCl при даній температурі, а також питому електричну провідність і ступінь дисоціації KCl у 0,25 М розчині.

Розв'язання. Граничну молярну електричну провідність визначаємо за лінійною залежністю λ — $\sqrt{c}$ (6.11). Розраховуємо значення $\sqrt{c}$:

$\sqrt{c}$	0,40	0,62	0,84	1,22
λ	10,25	10,01	9,90	9,52

Використовуючи метод найменших квадратів, одержуємо

$$\lambda^{\infty} = 10{,}59 \text{ См·м}^2\text{/кмоль};\ b = -0{,}86.$$

Знаходимо молярну електричну провідність KCl у 0,25 М розчині за рівнянням (6.11):

$$\lambda = 10{,}59 - 0{,}86\sqrt{0{,}25} = 10{,}16 \text{ См·м}^2\text{/кмоль}.$$

За рівнянням (6.7) обчислюємо питому електричну провідність цього розчину:

$$\kappa = 10{,}16 \cdot 0{,}25 = 2{,}54 \text{ См/м}.$$

Ступінь електролітичної дисоціації KCl у 0,25 М розчині знаходимо за рівнянням (6.16):

$$\alpha = \frac{10{,}16}{10{,}59} = 0{,}96\,.$$

2. При 18 °С питома електрична провідність 0,0505 М розчину оцтової кислоти κ = 0,0318 См/м. Граничні молярні електричні провідності іонів H^+ і CH_3COO^- дорівнюють відповідно 31,5 і 3,4 См·м^2/кмоль. Розрахуйте константу дисоціації CH_3COOH.

Розв'язання. За рівнянням (6.7) розраховуємо молярну електричну провідність 0,0505 М розчину CH_3COOH:

$$\lambda = \frac{0{,}0318}{0{,}0505} = 0{,}630 \text{ См·м}^2\text{/кмоль}.$$

За законом Кольрауша (6.10) знаходимо граничну молярну електричну провідність оцтової кислоти:

$$\lambda^{\infty} = 31{,}5 + 3{,}4 = 34{,}9 \text{ См·м}^2\text{/кмоль}.$$

За рівнянням (6.17) визначаємо константу дисоціації CH_3COOH:

$$K = \frac{(0{,}630)^2 \cdot 0{,}0505}{34{,}9\,(34{,}9 - 0{,}630)} = 1{,}68 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

3. Електричні рухливості іонів Na^+ і $C_6H_5COO^-$ при нескінченному розведенні при 18 °С дорівнюють відповідно $4{,}6 \cdot 10^{-8}$ і $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ м^2/(с·В). Ступінь дисоціації бензоату натрію у 0,1 М розчині дорівнює 0,72. Розрахуйте питому електричну провідність цього розчину.

Розв'язання. Знаходимо граничні молярні електричні провідності іонів (добуток граничної рухливості на число Фарадея):

$$\lambda^{\infty}_{Na^+} = 4{,}6 \cdot 10^{-8} \cdot 96{,}485 \cdot 10^{6} = 4{,}4 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль};$$

$$\lambda^{\infty}_{C_6H_5COO^-} = 2{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot 96{,}485 \cdot 10^6 = 2{,}6 \ \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}.$$

За законом Кольрауша (6.10), розрахуємо граничну молярну електричну провідність C_6H_5COONa:

$$\lambda^{\infty}_{C_6H_5COONa} = 4{,}4 + 2{,}6 = 7{,}0 \ \ \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}.$$

За рівнянням (6.16) обчислюємо $\lambda_{C_6H_5COONa}$ для 0,1 М розчину:

$$\lambda = 0{,}72 \cdot 7{,}0 = 5{,}04 \ \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}.$$

За рівнянням (6.7) визначаємо питому електричну провідність 0,1 М розчину:

$$\kappa = 5{,}04 \cdot 0{,}1 = 0{,}504 \ \text{См/м}.$$

4. Препарати брому здатні посилювати процеси гальмування в корі головного мозку. Кількісне визначення цих препаратів може бути виконано кондуктометричним методом. При кондуктометричному титруванні 50 мл розчину NaBr 0,2 М розчином $AgNO_3$ одержали дані, наведені у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

V_{AgNO_3}, мл	$\frac{1}{R}$, См	V_{AgNO_3}, мл	$\frac{1}{R}$, См
0	13,9	2,8	13,4
0,5	13,8	3,0	14,3
1,0	13,7	3,2	16,1
1,5	13,6	3,4	17,6
2,0	13,5	3,6	19,5
2,5	13,4		

Побудуйте кондуктограму і розрахуйте концентрацію броміду натрію.

Розв'язання. За результатами титрування будуємо графік залежності $\frac{1}{R} = f(V)$ (рис. 6.4). Визначаємо т. е. (точка перетину прямих ліній кондуктограми), еквівалентний об'єм ($V_{екв}$ = 2,90 мл) і розраховуємо концентрацію NaBr у розчині:

$$c_{NaBr} = \frac{c_{AgNO_3} \cdot V_{екв}}{V_{NaBr}} = \frac{0{,}2 \cdot 2{,}90}{50} = 0{,}0116 \ \text{моль/л}.$$

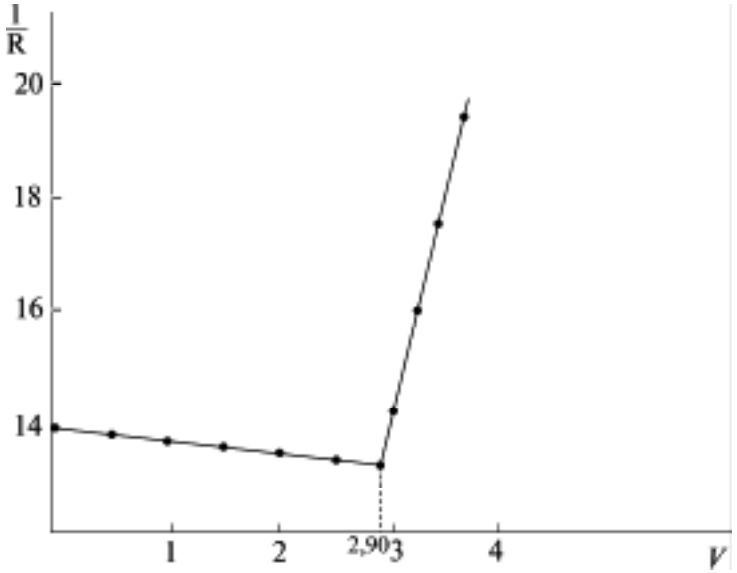


Рис. 6.4. Кондуктограма титрування розчину NaBr розчином $AgNO_3$

5. Згідно з ГФ XI для вимірювання pH використовують скляний електрод, водневу функцію якого треба перевіряти. Для електродної системи, яка складається із скляного і хлоросрібного електродів, при 25 °С була досліджена залежність ЕРС від pH стандартних буферних розчинів і одержані такі результати:

pH	1,68	4,01	6,86	9,18
E, мВ	+304	+168	–0,02	–128

Запишіть схему гальванічного елемента. Дайте оцінку придатності скляного електрода до роботи. Визначте pH плазми крові людини, якщо ЕРС елемента в даній біологічній рідині дорівнює –34 мВ.

Розв'язання. Схема елемента має такий вигляд:

Ag, AgCl | HCl | скляна мембрана | досліджуваний розчин | KCl | AgCl, Ag.

Визначаємо параметри лінійної залежності:

$$E = \text{const} - \theta\,\text{pH}.$$

Використовуючи метод найменших квадратів, одержуємо

$$\text{const} = 400\ \text{мВ}; \qquad \theta = -58\ \text{мВ}.$$

Крутість електродної функції θ, яка дорівнює 0,058 В, свідчить про те, що скляний електрод має водневу функцію, тобто придатний до роботи. Знаходимо pH, що відповідає $E = -34$ мВ:

$$\text{pH} = \frac{const - E}{\theta};$$

$$\text{pH} = \frac{400 + 34}{58} = 7{,}48.$$

Таким чином, pH плазми крові людини дорівнює 7,48.

6. Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента

$$\text{Pt} \left| \text{H}_2 \right| \begin{matrix} \text{NH}_4\text{OH} \\ 0{,}1\ \text{M} \end{matrix} \Big\| \begin{matrix} \text{CH}_3\text{COOH} \\ 1{,}0\ \text{M} \end{matrix} \left| \text{H}_2 \right| \text{Pt}$$

при 298 К, якщо газоподібний водень на обох електродах перебуває під атмосферним тиском. Константи дисоціації NH_4OH і CH_3COOH дорівнюють відповідно $1{,}77 \cdot 10^{-5}$ і $1{,}75 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Розв'язання. За значеннями констант дисоціації розраховуємо концентрації іонів H^+.

У лівому напівелементі

$$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-;\ K = \frac{\left[\text{NH}_4^+\right]\left[\text{OH}^-\right]}{\left[\text{NH}_4\text{OH}\right]};$$

$$\left[\text{OH}^-\right] = \sqrt{1{,}77 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}33 \cdot 10^{-3}\ \text{моль/л};$$

$$\left[\text{H}^+\right] = \frac{10^{-14}}{1{,}33 \cdot 10^{-3}} = 7{,}52 \cdot 10^{-12}\ \text{моль/л}.$$

У правому напівелементі

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+;\ K = \frac{\left[\text{H}^+\right]\left[\text{CH}_3\text{COO}^-\right]}{\left[\text{CH}_3\text{COOH}\right]};$$

$$\left[\text{H}^+\right] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4{,}18 \cdot 10^{-3}\ \text{моль/л}.$$

ЕРС гальванічного елемента розрахуємо за (6.37) (в елементі є сольовий місток, який елімінує дифузійний потенціал):

$$E = 0{,}059 \cdot \lg \frac{4{,}18 \cdot 10^{-3}}{7{,}52 \cdot 10^{-12}} = 0{,}516\ \text{В}.$$

7. Дифузійний потенціал, який виникає у гальванічному елементі

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{array}{l|l|l}\mathrm{AgNO_3} & \mathrm{AgNO_3} & \\ m=0{,}1 & m=0{,}5 & \mathrm{Ag} \\ & \gamma_{\pm}=0{,}534 & \end{array}\right|\mathrm{Ag}$$

дорівнює 0,0022 В при 298 К. Розрахуйте середній іонний коефіцієнт активності $AgNO_3$ в розчині лівого напівелементу, якщо рухливості іонів Ag^+ і NO_3^- дорівнюють відповідно $5{,}6\cdot10^{-8}$ і $6{,}4\cdot10^{-8}$ м^2/(с·В).

Розв'язання. Відповідно до (6.35) дифузійний потенціал дорівнює

$$0{,}0022=\frac{6{,}4\cdot10^{-8}-5{,}6\cdot10^{-8}}{6{,}4\cdot10^{-8}+5{,}6\cdot10^{-8}}0{,}059\lg\frac{a_2}{a_1}.$$

Активність визначають за рівнянням

$$a_{\pm}=m\gamma_{\pm}.$$

Отже,

$$0{,}0022=\frac{6{,}4\cdot10^{-8}-5{,}6\cdot10^{-8}}{6{,}4\cdot10^{-8}+5{,}6\cdot10^{-8}}0{,}059\ \lg\frac{0{,}5\cdot0{,}534}{0{,}1\cdot\gamma_{\pm}}.$$

Звідки

$$\gamma_{\pm}=0{,}735.$$

8. ЕРС елемента, що складається з водневого електрода в розчині лікарської речовини і насиченого каломельного електрода, дорівнює 0,500 В при 298 К. Напишіть схему елемента і рівняння реакції, яка в ньому відбувається. Визначте pH розчину лікарської речовини.

Розв'язання. Схема елемента має такий вигляд:

$$\mathrm{Pt}\left|\mathrm{H_2}\right|\begin{array}{l}\text{роз-н}\\ \text{лікарської}\\ \text{речовини}\end{array}\Bigg\|\begin{array}{l}\mathrm{KCl}\\ \text{нас.}\end{array}\Bigg|\mathrm{Hg_2Cl_2},\mathrm{Hg}.$$

На каломельному електроді проходить реакція

$$\mathrm{Hg_2Cl_2}+2\mathrm{e}\ \rightleftharpoons\ 2\mathrm{Hg}+2\mathrm{Cl^-};\qquad(1)$$

на водневому електроді

$$2\mathrm{H^+}+2\mathrm{e}\ \rightleftharpoons\ \mathrm{H_2}.\qquad(2)$$

Віднімаємо рівняння (2) від рівняння (1) і одержуємо рівняння реакції, яка відбувається у гальванічному елементі:

$$Hg_2Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^- + 2H^+,$$

або в молекулярному вигляді

$$Hg_2Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2Hg + 2HCl;$$

$$E = \varphi_{кал} - \varphi_{вод}.$$

Потенціал насиченого каломельного електрода при 298 К дорівнює 0,242 В. Потенціал водневого електрода $\varphi_{вод} = -0{,}059\ pH$.

Звідси

$$E = 0{,}242 + 0{,}059\ pH;$$

$$0{,}500 = 0{,}242 + 0{,}059\ pH;$$

$$pH = 4{,}37.$$

9. Одним із методів кількісного визначення бензойної кислоти, яка використовується як протимікробний і фунгіцидний засіб, є потенціометричне титрування. При титруванні 50 мл розчину бензойної кислоти 0,1 М розчином NaOH одержано результати, наведені у табл. 6.2.

Таблиця 6.2

V_{NaOH}, мл	pH	V_{NaOH}, мл	pH
1,0	3,69	4,0	4,79
1,5	3,86	4,5	5,15
2,0	4,04	5,0	10,22
2,5	4,21	5,5	10,98
3,0	4,38	6,0	11,30
3,5	4,58	6,5	11,50

Побудуйте диференціальну криву титрування і розрахуйте концентрацію бензойної кислоти в розчині. Побудуйте інтегральну криву титрування і визначте константу дисоціації кислоти.

Розв'язання. Дані для побудови диференціальної кривої титрування такі:

$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	0,34	0,36	0,34	0,34	0,40	0,42	0,72	10,14	1,32	0,64	0,24
$V_{сер}$	1,25	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75	5,25	5,75	6,25

Будуємо графік залежності $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f\ (V_{сер})$ (рис. 6.5), визначаємо еквівалентний об'єм і розраховуємо концентрацію розчину:

$$V_{екв} = 4{,}75 \text{ мл};\ c = \frac{0{,}1 \cdot 4{,}75}{50} = 0{,}095 \text{ моль/л}.$$

Будуємо графік залежності pH = *f (V)* (рис. 6.6) і знаходимо pH у точці напівнейтралізації ($V_{1/2}$ = 2,37 мл):

$$pH_{1/2} = 4{,}22 = pK;$$

$$K = 6{,}02 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

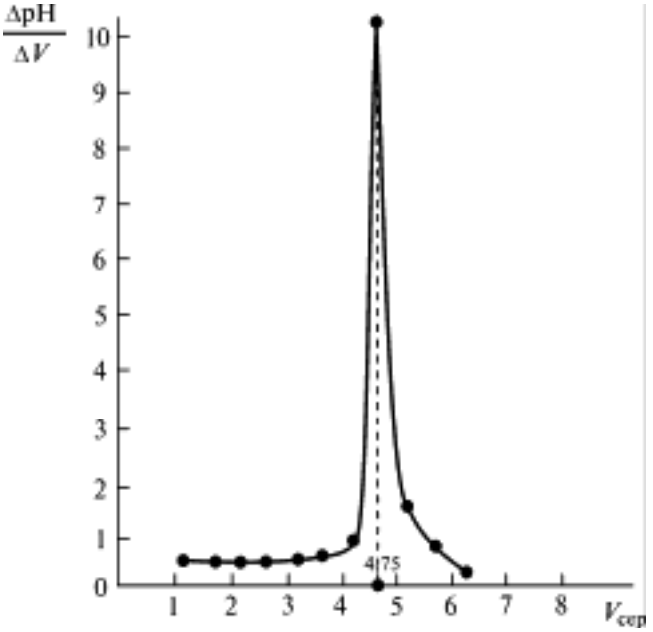


Рис. 6.5. Диференціальна крива титрування розчину бензойної кислоти

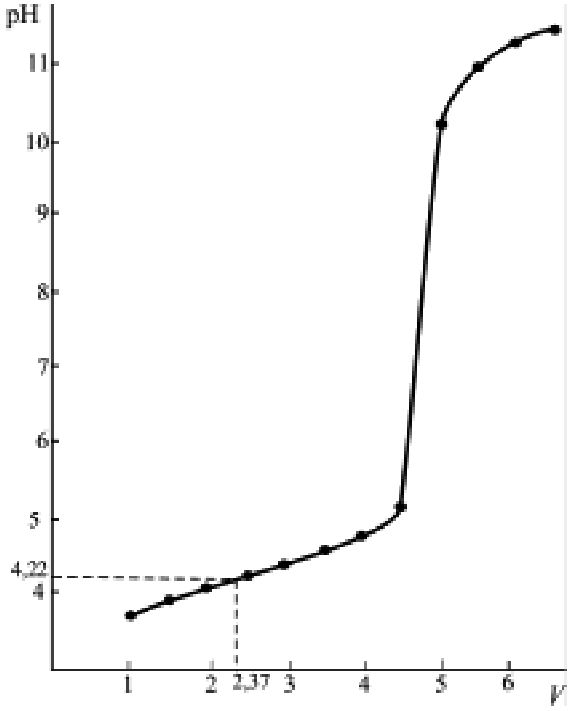


Рис. 6.6. Інтегральна крива потенціометричного титрування бензойної кислоти

Задачі

1. Розчин слабкої кислоти HA при 298 К і розведенні 32 л/моль має молярну електричну провідність 0,92, а при нескінченному розведенні — 38,9 См·м^2/кмоль. Розрахуйте концентрацію іонів водню та константу дисоціації кислоти.

2. Визначте граничну молярну електричну провідність для NH_4OH при 25 °С, якщо граничні молярні електричні провідності KCl, KOH та NH_4Cl при цій температурі дорівнюють відповідно 14,99; 27,18 та 14,99 См·м^2/кмоль.

3. При 291 К питома електрична провідність насиченого розчину хлориду срібла у воді становить $1{,}37\cdot10^{-4}$ См/м. Питома електрична провідність води при цій температурі дорівнює $4{,}4\cdot10^{-6}$ См/м. Обчисліть розчинність хлориду срібла, якщо граничні молярні електричні провідності іонів Ag^+ і Cl^- при 298 К дорівнюють відповідно 5,35 і 6,60 См·м^2/кмоль.

4. Опір комірки, заповненої 0,02 М розчином KCl з питомою електричною провідністю 0,2765 См/м, виміряний при 298 К, становить 82,40 Ом; при заповненні комірки 0,02 М розчином KNO_3 опір стає 326,0 Ом. Чому дорівнює питома електрична провідність розчину KNO_3?

5. Визначте граничну молярну електричну провідність KIO_3 за результатами вимірювань електричної провідності розчинів йодату калію при 298 К:

c, моль/л	0,18265	0,35295	0,70430	0,99845	1,7117	2,5362	3,9118
λ, См·м^2·кмоль$^{-1}$	11,31	11,26	11,19	11,15	11,06	10,98	10,88

6. Обчисліть молярну електричну провідність $AgIO_3$ при нескінченному розведенні, якщо при 298 К λ^∞ для $NaIO_3$, CH_3COONa, CH_3COOAg дорівнюють відповідно 9,11; 9,10; 10,28 См·м^2/кмоль.

7. Водні розчини нітрату срібла широко застосовуються зовнішньо для змазування шкіри і для припікання. Питома електрична провідність розчину $AgNO_3$ з масовою часткою 10 % (ρ = 1,088 г/мл) при 18 °С дорівнює 4,76 См/м. Розрахуйте молярну електричну провідність цього розчину.

8. Ступінь електролітичної дисоціації CH_3COOH в 0,1 М розчині при 25 °С дорівнює 0,013. Обчисліть питомий опір цього розчину, якщо граничні молярні електричні провідності іонів H^+ і CH_3COO^- дорівнюють відповідно 34,98 і 4,09 См·м^2/кмоль.

9. Молярна електрична провідність розчинів хлорату срібла при 25 °С така:

$c\cdot10^3$, моль/л	1,0256	1,3694	2,9782	3,2500
λ, См·м^2/кмоль	12,34	12,29	12,11	12,10

Знайдіть λ^∞ для цієї сполуки.

10. При 25 °С опір 0,01 М розчину KCl дорівнює 91,6 Ом. Опір 0,5 М розчину H_3BO_3 в тій же комірці дорівнює 9464,3 Ом. Питома

електрична провідність 0,01 М розчину KCl κ = 0,1413 См/м. Обчисліть молярну електричну провідність 0,5 М розчину H_3BO_3.

11. При 25 °С питома електрична провідність розчину етиламіну ($C_2H_5NH_3OH$) при розведенні 16 л/моль дорівнює 0,1312 См/м, гранична молярна електрична провідність етиламіну λ^{∞} = 23,26 См·м^2/кмоль. Розрахуйте константу дисоціації етиламіну і концентрацію гідроксид-іонів у розчині.

12. При 18 °С вивчена залежність питомої електричної провідності розчинів CH_3COONa від концентрації і одержані такі дані:

c, моль/л	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
κ, См·м$^{-1}$	4,12	6,02	6,60	5,96	5,25

Покажіть графічно, як змінюється питома електрична провідність розчинів CH_3COONa з концентрацією. Розрахуйте ступінь електролітичної дисоціації CH_3COONa в 1,0 М розчині, якщо граничні молярні електричні провідності іонів CH_3COO^- і Na^+ дорівнюють відповідно 3,4 і 4,28 См·м^2/кмоль.

13. Ступінь дисоціації NH_4OH у розчині з концентрацією 1,07 моль/л при 25 °С дорівнює 0,004. Обчисліть питому електричну провідність і pH цього розчину, якщо відомі граничні молярні електричні провідності таких електролітів (См·м^2/кмоль):

$$\lambda^{\infty}_{NH_4Cl} = 14{,}99;\ \lambda^{\infty}_{NaOH} = 24{,}84;\ \lambda^{\infty}_{NaCl} = 12{,}65.$$

14. Молярні електричні провідності HCl, KCl і CH_3COOK при 18 °С дорівнюють відповідно 38,1; 12,99 і 9,79 См·м^2/кмоль. Розрахуйте ступінь дисоціації CH_3COOH у розчині з масовою часткою кислоти 0,3 % і pH цього розчину, якщо його питома електрична провідність κ = 0,0318 См/м. Густину розчину вважати рівною 1 г/мл.

15. Добуток розчинності броміду срібла при 18 °С дорівнює $4{,}0\cdot10^{-13}$ (моль/л)^2, а граничні молярні електричні провідності $AgNO_3$, KBr, KNO_3 дорівнюють відповідно 11,58; 13,19; 12,62

См·м^2/кмоль. Визначте питому електричну провідність насиченого розчину AgBr при 18 °С.

16. Електричні рухливості іонів H^+ і CH_3COO^- при нескінченному розведенні при 18 °С дорівнюють відповідно $32{,}6\cdot10^{-8}$ і $3{,}5\cdot10^{-8}$ м^2/(с·В). Ступінь дисоціації CH_3COOH у 0,1 М розчині α = 0,013. Визначте питому електричну провідність і концентрацію іонів H^+ у розчині.

17. Ступінь дисоціації бензойної кислоти при 25 °С у 0,1 М розчині дорівнює 0,014. Обчисліть питому електричну провідність розчину, якщо електричні рухливості іонів H^+ і $C_6H_5COO^-$ при нескінченному розведенні дорівнюють відповідно $36{,}3\cdot10^{-8}$ і $3{,}3\cdot10^{-8}$ м^2/(с·В).

18. Питома електрична провідність водного розчину з масовою часткою KI 5 % (ρ = 1,035 г/мл), який використовується при гіпертиреозі, при 18 °С дорівнює 3,38 См/м. Розрахуйте молярну електричну провідність цього розчину і ступінь дисоціації KI, якщо граничні молярні електричні провідності іоінв K^+ і I^- дорівнюють відповідно 6,39 і 6,65 См·м^2/кмоль.

19. Обчисліть питомий опір водного розчину з масовою часткою KCl 10 % (ρ = 1,063 г/мл), який застосовується при інтоксикаціях, якщо молярна електрична провідність його при 18 °С дорівнює 9,52 См·м^2/кмоль.

20. При кондуктометричному титруванні 50 мл розчину бензойної кислоти 0,1 М розчином NaOH одержано дані, наведені у табл. 6.3.

Таблиця 6.3

V_{NaOH}, мл	$\frac{1}{R}$, См	V_{NaOH}, мл	$\frac{1}{R}$, См
0	1,7	1,6	26,5
0,3	5,5	1,7	31,5
0,6	10,0	1,8	36,4
0,9	14,1	1,9	41,2
1,2	18,0	2,0	46,3
1,4	21,0		

Побудуйте кондуктограму і розрахуйте концентрацію розчину бензойної кислоти.

21. Молярна електрична провідність розчину KNO_3 при нескінченному розведенні і 298 К дорівнює 14,5 См·м^2/кмоль. Число переносу іона NO_3^- в цьому розчині дорівнює 0,493. Визначте граничні молярні електричні провідності іонів K^+ і NO_3^-.

22. Обчисліть рухливість ацетат-іона у нескінченно розбавленому розчині ацетату натрію при 298 К, якщо молярна електрична провідність цього розчину становить 9,10 См·м^2/кмоль, а число переносу іона натрію у ньому дорівнює 0,551.

23. Розрахуйте ЕРС та напишіть схему гальванічного елемента, в якому при 298 К оборотно проходить реакція:

$$2Fe^{3+} + HAsO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + H_3AsO_4 + 2H^+,$$

якщо $a_{Fe^{2+}} = 0{,}005$; $a_{Fe^{3+}} = 0{,}02$; $a_{H_3AsO_4} = 0{,}2$; $a_{HAsO_2} = 0{,}1$;

$a_{H^+} = 0{,}01$; $\varphi^0_{HAsO_2/H_3AsO_4} = 0{,}560$ В; $\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0{,}771$ В.

24. ЕРС гальванічного елемента, який складається з хінгідронного та насиченого каломельного електродів, дорівнює 0,094 В при 298 К. Напишіть схему елемента і знайдіть pH розчину.

25. Обчисліть ЕРС кола

$$Zn \mid \underset{m = 0{,}1 \text{ моль/кг води}}{ZnCl_2} \parallel \underset{m = 0{,}05 \text{ моль/кг води}}{AgNO_3} \mid Ag$$

при 298 К, якщо середні іонні коефіцієнти активності $ZnCl_2$ і $AgNO_3$ дорівнюють відповідно 0,52 і 0,79; $\varphi^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763$ В; $\varphi^0_{Ag/Ag^+} = 0{,}799$ В.

26. ЕРС елемента, що складається з водневого та каломельного (1,0 М KCl) електродів при 298 К дорівнює 0,760 В. Запишіть схему елемента і обчисліть pH розчину.

27. Обчисліть ЕРС гальванічного елемента

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

при 298 К, якщо

$a_{\pm ZnSO_4} = a_{\pm CuSO_4}$; $\varphi^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763$ В; $\varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0{,}337$ В.

Чи можливо за рахунок зміни концентрацій відповідних розчинів змінити напрямок струму в елементі? Відповідь мотивуйте.

28. Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента

$$\underset{\text{2,0 моль/л}}{\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{CH}_3\text{COOH}} \parallel \underset{\text{1,0 моль/л}}{\text{HCOOH} \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}}$$

при 298 К, якщо

$$K_{\text{д (CH}_3\text{COOH)}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$K_{\text{д (HCOOH)}} = 1{,}77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

29. ЕРС елемента, який складається з водневого і каломельного (0,1 М KCl) електродів, дорівнює 0,500 В при 298 К. Запишіть схему елемента і знайдіть концентрацію іонів гідроксилу у розчині.

30. Обчисліть ЕРС елемента

$$\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4\text{, нас. р - н} \parallel \text{PbI}_2\text{, нас. р - н} \mid \text{Pb}$$

при 298 К, використовуючи дані про добутки розчинності $PbSO_4$ та PbI_2:

$$ДР_{\text{PbSO}_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}^2;$$

$$ДР_{\text{PbI}_2} = 8{,}2 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}^3.$$

31. Розрахуйте константу рівноваги реакції

$$\text{Cd}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cd},$$

якщо $\varphi^0_{\text{Cd/Cd}^{2+}} = -0{,}403$ В; $\varphi^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0{,}763$ В; $T = 298$ К.

32. Для електрода Cl^- | CuCl, Cu стандартний потенціал φ^0 = 0,137 В. Обчисліть добуток розчинності CuCl при 298 К, якщо φ^0 для електрода Cu^+ |Cu дорівнює 0,521 В.

33. φ^0 для електрода OH^- | H_2 | Pt дорівнює –0,828 В при 298 К. Обчисліть, скориставшись цією величиною, іонний добуток води.

34. Для гальванічного елемента

$$\mathrm{Ag, AgCl}\left|\begin{matrix}\mathrm{HCl}\\ 0{,}1\,\mathrm{M}\end{matrix}\right|\begin{matrix}\text{скляна}\\ \text{мембрана}\end{matrix}\left|\begin{matrix}\mathrm{p-н,}\\ \mathrm{H^+}\end{matrix}\right|\begin{matrix}\mathrm{KCl}\\ \text{нас.}\end{matrix}\left|\mathrm{AgCl, Ag}\right.$$

при 25 °С вивчена залежність ЕРС від pH стандартних буферних розчинів та одержані такі результати:

pH	1,68	4,01	6,86	9,18
E, мВ	45	-92	-260	-395

Дайте оцінку водневої функції скляного електрода. Визначте pH шлункового соку людини, якщо ЕРС елемента в даній біологічній рідині дорівнює 22 мВ.

35. Розрахуйте потенціали електродів та ЕРС кола без переносу

$$\mathrm{Cu}\left|\begin{matrix}\mathrm{CuSO_4}\\ m = 0{,}1\ \text{моль/кг води}\\ \gamma_{\pm} = 0{,}16\end{matrix}\right|\mathrm{Hg_2SO_4,\ Hg}$$

при 25 °С, якщо $\varphi^0_{\mathrm{Cu|Cu^{2+}}} = 0{,}337$ В; $\varphi^0_{\mathrm{Hg, Hg_2SO_4|SO_4^{2-}}} = 0{,}615$ В.

36. Розрахуйте середню іонну активність $CuSO_4$ у лівому напівелементі електрохімічного кола

$$\mathrm{Cu}\left|\mathrm{CuSO_4}\right|\mathrm{NH_4NO_3}\left|\begin{matrix}\mathrm{CuSO_4}\\ m = 0{,}01\,\text{моль/кг води}\\ \gamma_{\pm} = 0{,}41\end{matrix}\right|\mathrm{Cu,}$$

якщо ЕРС кола дорівнює 0,0056 В.

37. Чому дорівнює при 25 °С ЕРС гальванічного елемента, що складається з хлоросрібного електрода (φ = 0,237 В) і водневого електрода, зануреного у ін'єкційний розчин аскорбінової кислоти з pH = 6,55? Запишіть схему гальванічного елемента.

38. Електрорушійна сила гальванічного елемента

$$\mathrm{Pt \mid H_2 \mid C_6H_4(OH)COOH \parallel \underset{0{,}1\ \mathrm{M}}{KCl} \mid Hg_2Cl_2, Hg}$$

дорівнює 0,542 В при T = 298 К. Визначте pH розчину саліцилової кислоти.

39. Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента

$$\mathrm{Cu}\left|\begin{array}{l}\mathrm{CuSO_4}\\ a_{\pm}=0{,}01\ \text{моль/л}\end{array}\right\|\left|\begin{array}{l}\mathrm{CuSO_4}\\ a_{\pm}=0{,}1\ \text{моль/л}\end{array}\right|\mathrm{Cu}.$$

Як зміниться ЕРС, якщо розчин у лівому напівелементі розвести у п'ять разів?

40. Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента

$$\mathrm{Pt}\left|\mathrm{H_2}\right|\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_5OH}\\ 0{,}01\ \text{моль/л}\end{array}\left\|\begin{array}{l}\mathrm{CH_3COOH}\\ 0{,}1\ \text{моль/л}\end{array}\right|\mathrm{H_2}\left|\mathrm{Pt}\right.$$

при 298 К, якщо константи дисоціації фенолу та оцтової кислоти при даній температурі дорівнюють відповідно $1{,}01\cdot10^{-10}$ і $1{,}75\cdot10^{-5}$ моль/л.

41. При температурі 298 К ЕРС гальванічного елемента, що складається з хінгідронного електрода, зануреного у розчин валеріанової кислоти ($CH_3(CH_2)_3COOH$), і каломельного електрода у насиченому розчині KCl, дорівнює 0,221 В. Запишіть схему даного елемента і розрахуйте концентрацію іонів водню у розчині.

42. Розрахуйте дифузійний потенціал гальванічного елемента

$$\mathrm{Pt}\left|\mathrm{H_2}\left|\begin{array}{c}\mathrm{HCl}\\ m=0{,}1\ \text{моль/кг води}\\ \gamma_{\pm}=0{,}796\end{array}\right|\begin{array}{c}\mathrm{HCl}\\ m=0{,}4\ \text{моль/кг води}\\ \gamma_{\pm}=0{,}755\end{array}\right|\mathrm{H_2}\left|\mathrm{Pt}\right.$$

при 25 °С, якщо рухливості іонів водню та хлору дорівнюють відповідно $32{,}4\cdot10^{-8}$ і $6{,}8\cdot10^{-8}$ м^2/(В·с).

43. Розрахуйте стандартну ЕРС гальванічного елемента

$$\mathrm{Pt}\mid \mathrm{Sn^{2+}},\ \mathrm{Sn^{4+}}\parallel \mathrm{Fe^{3+}},\ \mathrm{Fe^{2+}}\mid \mathrm{Pt},$$

якщо стандартні потенціали лівого та правого напівелементів дорівнюють відповідно 0,15 і 0,771 В. Напишіть рівняння реакції, що проходить у даному елементі.

44. Чому дорівнює при 25 °С ЕРС гальванічного елемента

$$\mathrm{Pt}\left|\mathrm{H_2}\left|\begin{array}{l}\mathrm{C_5H_4NCOOH}\\ m=0{,}01\ \text{моль/кг води}\end{array}\right|\mathrm{NH_4NO_3}\left|\begin{array}{l}\mathrm{KCl}\\ m=0{,}01\ \text{моль/кг води}\\ \gamma_{\pm}=0{,}902\end{array}\right|\mathrm{AgCl,\ Ag}$$

якщо стандартний потенціал хлоросрібного електрода дорівнює 0,222 В, а константа дисоціації нікотинової кислоти $K_д = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

45. Розрахуйте pH ін'єкційного розчину димедролу (водний розчин з масовою часткою препарату 1 %), якщо потенціал хінгідронного електрода в цьому розчині при 25 °С дорівнює 0,365 В.

46. Розрахуйте pH ін'єкційного розчину новокаїну (водний розчин з масовою часткою препарату 1 %), якщо потенціал водневого електрода у даній лікарській формі при 25 °С дорівнює – 0,249 В.

47. Розрахуйте pH водного розчину з масовою часткою гідрокарбонату натрію 5%, якщо при 25 °С ЕРС гальванічного елемента

$$Pt \mid H_2 \mid NaHCO_3 \mid KCl\ нас. \mid Hg_2Cl_2, Hg$$

дорівнює 0,762 В.

48. Розрахуйте добуток розчинності хлориду срібла при 25 °С, якщо ЕРС гальванічного елемента

$$Ag,\ AgCl \left| \begin{array}{l} KCl \\ m = 0{,}1\ моль/кг\ води \\ \gamma_{\pm} = 0{,}770 \end{array} \right| NH_4NO_3 \left| \begin{array}{l} AgNO_3 \\ m = 0{,}1\ моль/кг\ води \\ \gamma_{\pm} = 0{,}734 \end{array} \right| Ag$$

дорівнює 0,443 В.

49. ЕРС гальванічного елемента

$$Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+} \mid KCl\ нас. \mid Hg_2Cl_2, Hg$$

при 25 °С дорівнює 0,421 В. Розрахуйте відношення активностей $a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}$, якщо стандартний потенціал окислювально-відновного електрода дорівнює 0,771 В.

50. Для кількісного визначення 5,5′-діетилбарбітурової кислоти (барбіталу), що застосовується як снотворний засіб, виконали потенціометричне титрування 50 мл водного розчину препарату 0,1 М розчином NaOH і одержали дані, наведені у табл. 6.4.

Таблиця 6.4

V_{NaOH}, мл	pH	V_{NaOH}, мл	pH
1,0	7,36	4,5	8,85

Закінчення таблиці 6.4

V_{NaOH}, мл	pH	V_{NaOH}, мл	pH
1,5	7,58	5,0	9,57
2,0	7,76	5,5	10,74
2,5	7,94	6,0	11,02
3,0	8,12	6,5	11,21
3,5	8,31	7,0	11,40
4,0	8,55	7,5	11,52

Побудуйте диференціальну криву титрування та розрахуйте концентрацію розчину. Побудуйте інтегральну криву титрування і методом напівнейтралізації визначте константу дисоціації барбіталу.

51. Для кількісного визначення натрієвої солі похідної янтарної кислоти ($ArOOCCH_2CH_2COONa$), фармацевтичного препарату гомеостатичної дії, здійснювали потенціометричне титрування 50 мл розчину препарату. В першому випадку наважку препарату розчиняли у воді, титрантом був 0,1 М розчин HCl. У другому випадку як розчинник використовувалась суміш метанол — ацетон (1:1), а титрант — 0,1 М метанольний розчин $HClO_4$. Одержані результати наведено у табл. 6.5.

Таблиця 6.5

V_{HCl}, мл	pH_{H_2O}	V_{HClO_4}, мл	$pH_{CH_3OH+(CH_3)_2CO}$
1,0	6,31	3,0	6,80
2,0	5,82	4,0	6,51
3,0	5,33	5,0	6,15
4,0	4,73	5,5	5,87
4,5	4,27	5,7	5,75
5,0	3,82	5,9	5,46
5,5	3,50	6,1	4,86
6,0	3,31	6,3	1,78
		6,5	1,30
		6,7	1,16

В якому випадку умови титрування будуть задовільними для кількісного визначення препарату і чому? Побудуйте диференціальну криву титрування у метанольно-ацетоновому розчині і розрахуйте концентрацію препарату.

52. Можливість і точність кислотно-основного титрування лікарських речовин у даному розчиннику визначаються значенням константи титрування, яка залежить від іонного добутку середовища і константи дисоціації речовини, що титрується. Для визначення константи дисоціації ацетилсаліцилової кислоти (аспірину) виконали потенціометричне титрування 10 мл водного розчину препарату 0,05 М розчином NaOH і одержали дані, наведені у табл. 6.6:

Таблиця 6.6

V_{NaOH}, мл	pH	V_{NaOH}, мл	pH
0	2,61	3,0	5,02
0,5	2,79	3,5	9,33
1,0	3,10	4,0	10,80
1,5	3,47	4,5	11,12
2,0	3,92	5,0	11,25
2,5	4,40	5,5	11,36

За допомогою диференціальної кривої титрування визначте концентрацію розчину і за допомогою інтегральної кривої розрахуйте константу дисоціації ацетилсаліцилової кислоти.

53. Напишіть рівняння хімічної реакції, що відбувається в елементі

$$Hg, Hg_2Cl_2 \mid KCl \parallel HCl, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 \mid Pt.$$

Розрахуйте зміну енергії Гіббса для цієї реакції при 298 К, якщо ЕРС елемента при цій температурі становить 0,393 В.

54. У гальванічному елементі відбувається реакція

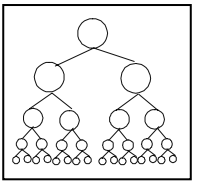
$$Ag + \tfrac{1}{2} Cl_2 \rightleftharpoons AgCl.$$

Напишіть схему гальванічного елемента та обчисліть максимальну корисну роботу реакції при 298 К, якщо стандартні потенціали хлорного і хлоросрібного електродів дорівнюють відповідно 1,360 і 0,222 В.

55. Напишіть рівняння хімічної реакції і розрахуйте ЕРС елемента

$$Hg, Hg_2Cl_2 \mid KCl \text{ нас.} \parallel HCl\ (0{,}1\ M), C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 \mid Pt$$

при 298 К, якщо середній іонний коефіцієнт активності HCl в 0,1 М розчині дорівнює 0,796.



Глава 7
ХІМІЧНА КІНЕТИКА

7.1. Основний постулат хімічної кінетики. Порядок і молекулярність реакції

Згідно з основним постулатом хімічної кінетики для реакції

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + d\mathrm{D} + \ldots \rightarrow \text{продукти}$$

$$\upsilon = k \cdot c_{\mathrm{A}}^{a} \cdot c_{\mathrm{B}}^{b} \cdot c_{\mathrm{D}}^{d} \ldots \text{ (проста реакція);} \qquad (7.1)$$

$$\upsilon = k \cdot c_{\mathrm{A}}^{n_1} \cdot c_{\mathrm{B}}^{n_2} \cdot c_{\mathrm{D}}^{n_3} \ldots \text{ (складна реакція),} \qquad (7.2)$$

де υ — швидкість реакції; k — константа швидкості; $c_{\mathrm{A}} \cdot c_{\mathrm{B}} \cdot c_{\mathrm{D}} \ldots$ — концентрації речовин A, B, D…; n_1, n_2, n_3… — порядок реакції за речовинами A, B, D….

Для простих реакцій вводять поняття молекулярність — число молекул, які беруть участь у елементарному акті хімічної взаємодії. Для цих реакцій чисельні значення молекулярності і порядку збігаються і дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

7.2. Кінетика простих реакцій

Константу швидкості реакції першого порядку обчислюємо за формулою

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \qquad (7.3)$$

де c_0 — початкова концентрація вихідної речовини, моль/л; c — концентрація цієї речовини у час t (поточна концентрація).

Розмірність константи швидкості: час$^{-1}$ (с$^{-1}$, хв$^{-1}$ тощо).

Період напівперетворення для реакції першого порядку:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \qquad (7.4)$$

Константа швидкості реакції другого порядку за умови рівності концентрацій вихідних речовин:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right). \qquad (7.5)$$

Розмірність константи швидкості: л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

Період напівперетворення

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}. \qquad (7.6)$$

7.3. Інтегральні методи визначення порядку реакції

Метод підбору кінетичного рівняння. Експериментальні значення поточної концентрації і часу підставляють у рівняння для констант швидкостей реакцій різних порядків (7.3, 7.5). Рівняння, за яким одержують сталі значення константи швидкості, описує кінетику досліджуваного процесу.

Іншим варіантом цього методу є подання експериментальних значень c і t у координатах, що дають лінійні залежності. Для реакції першого порядку лінійна залежність має місце у координатах $\ln c$ — t, другого порядку — у координатах $\frac{1}{c}$ — t.

Метод періоду напівперетворення. Вивчають залежність періоду напівперетворення від початкової концентрації реагуючої речовини. Для реакцій першого порядку $t_{1/2}$ не залежить від c_0 (7.4), для реакцій другого порядку він обернено пропорційний c_0 (7.6).

7.4. Залежність константи швидкості реакції від температури

Правило Вант-Гоффа

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4;\ \gamma^n = \frac{k_{T+n\cdot 10}}{k_T}, \qquad (7.7)$$

де γ — температурний коефіцієнт швидкості реакції; n — кількість десятків градусів; k_T; k_{T+10}; $k_{T+n\cdot 10}$ — константи швидкості реакції при температурах T, $T + 10$, $T + n\cdot 10$ відповідно.

Рівняння Арреніуса

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \qquad (7.8)$$

де E_a — енергія активації реакції, Дж/моль; A — передекспоненціальний множник, він має розмірність константи швидкості.

7.5. Методи розрахунку енергії активації та передекспоненціального множника

Для розрахунку енергії активації за експериментальними даними використовують рівняння (7.8), логарифмування якого дає:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \qquad (7.9)$$

Отже, ln k лінійно залежить від зворотної температури $\frac{1}{T}$.

Значення E_a знаходять за тангенсом кута нахилу:

$$E_a = -R \ \mathrm{tg}\,\alpha. \qquad (7.10)$$

Передекспоненціальний множник A визначається за умовою:

$$\ln A = \ln k, \ \text{якщо} \ \frac{1}{T} = 0.$$

Якщо є дані тільки при двох температурах, то з (7.9) одержуємо

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \qquad (7.11)$$

де k_1 і k_2 — константи швидкості при T_1 і T_2.

Приклади розв'язання задач

1. При вивченні кінетики розкладу пероксиду водню у водному розчині на платиновому каталізаторі визначали кількість H_2O_2 (x, %), що прореагував, і одержали такі дані:

$t_{хв}$	0	5	15	25	40
x, %	0	8,8	24,0	36,8	52,8

Початкова концентрація H_2O_2 становила 0,2 моль/л. Визначте порядок реакції, константу швидкості, період напівперетворення і кількість H_2O_2, який розклався за 20 хв.

Розв'язання. Порядок реакції визначаємо методом підбору кінетичного рівняння. Припустимо, що це реакція першого по-

рядку. Тоді у рівняння для константи швидкості (7.3) можна підставити замість концентрацій пропорційні їм величини — відсотки. Поточна концентрація дорівнює різниці між початковою концентрацією (у даному випадку 100 %) і зменшенням концентрації за час t (x, %):

$$k_1 = \frac{1}{5}\ln\frac{100}{100-8{,}8} = 1{,}84\cdot10^{-2}\ \text{хв}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{15}\ln\frac{100}{100-24} = 1{,}83\cdot10^{-2}\ \text{хв}^{-1};$$

$$k_3 = 1{,}84\cdot10^{-2}\ \text{хв}^{-1};\ \ k_4 = 1{,}88\cdot10^{-2}\ \text{хв}^{-1}.$$

Величини k_1, k_2, k_3, k_4 мають близькі значення. Отже, це реакція першого порядку: $k_{\text{сер}} = 1{,}85\cdot10^{-2}\ \text{хв}^{-1}$.

Застосуємо інший варіант цього методу — наведемо експериментальні значення c і t у координатах, що дають лінійну залежність для реакції першого порядку, ln c—t:

t	0	5	15	25	40
ln c	4,6052	4,5130	4,3307	4,1463	3,8544

Для визначення параметрів лінійної залежності

$$\ln c = -kt + \ln c_0$$

використаємо метод найменших квадратів і одержимо

$$k = -\operatorname{tg}\alpha = 1{,}87\cdot10^{-2}\ \text{хв}^{-1}.$$

Період напівперетворення обчислюємо за рівнянням (7.4):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{1{,}86\cdot10^{-2}} = 37{,}3\ \text{хв}.$$

Кількість H_2O_2, що розклався за 20 хв, визначаємо за рівнянням

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{100}{100-x};\ \ 1{,}86\cdot10^{-2} = \frac{1}{20}\ln\frac{100}{100-x};$$

$$x = 31{,}1\%.$$

2. При 353 К реакція проходить за 20 с. Знайдіть час перебігу реакції при 293 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції дорівнює 2,5.

Розв'язання. Час перебігу обчислюємо за рівнянням (7.7), враховуючи, що швидкість реакції обернено пропорційна часу її перебігу:

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1}=\frac{t_1}{t_2}=\gamma^n;\quad \frac{t_1}{20}=2{,}5^{\frac{353-293}{10}}=2{,}5^6;\quad t_1=81{,}4\ \text{хв}.$$

3. При підвищенні температури від 293 до 313 К швидкість гідролізу водного розчину АТФ зросла у 4 рази. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості і енергію активації реакції.

Розв'язання. Температурний коефіцієнт швидкості знаходимо за рівнянням (7.7)

$$\frac{k_{T+2\cdot10}}{k_T}=\gamma^2=4;\ \gamma=2.$$

Енергію активації розраховуємо за рівнянням (7.11):

$$E=\frac{R\ln\dfrac{k_2}{k_1}}{\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}}=\frac{R\ln\gamma^n}{\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}};\quad E=\frac{8{,}314\cdot\ln4}{\dfrac{1}{293}-\dfrac{1}{313}}=52{,}85\ \text{кДж/моль}.$$

4. Розрахуйте енергію активації реакції і передекспоненціальний множник, якщо константи швидкості реакції при 273 і 280 К становлять відповідно $4{,}04\cdot10^{-5}$ і $7{,}72\cdot10^{-5}$ с^{-1}.

Розв'язання. Енергію активації обчислюємо за рівнянням (7.11):

$$E=\frac{8{,}314\cdot\ln\dfrac{7{,}72\cdot10^{-5}}{4{,}04\cdot10^{-5}}}{\dfrac{1}{273}-\dfrac{1}{280}}=58{,}79\ \text{кДж/моль}.$$

Передекспоненціальний множник визначаємо за рівнянням (7.8), підставивши будь-яку з констант швидкості:

$$4{,}04\cdot10^{-5}=A\cdot e^{\frac{-58{,}79\cdot10^3}{8{,}314\cdot273}};$$

$$A=7{,}168\cdot10^6\ \text{с}^{-1}.$$

5. При вивченні температурної залежності константи швидкості реакції синтезу сульфамідної похідної щавлевої кислоти, що має діуретичну дію, були одержані такі результати:

T, К	283	293	303	313
k, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	0,0085	0,0148	0,0332	0,0560

Визначте енергію активації реакції і передекспоненціальний множник.

Розв'язання. Параметри лінійної залежності (7.9) визначаємо методом найменших квадратів, обчисливши попередньо значення $\frac{1}{T}$ і ln k:

$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	3,5336	3,4130	3,3003	3,1943
$-\ln k$	4,7677	4,2131	3,4052	2,8824

$$\text{tg}\,\alpha = -5713{,}7;\ \ln A = 15{,}3826;\quad A = 4{,}793\cdot 10^6.$$

Енергію активації розраховуємо за рівнянням (7.10):

$$E = -8{,}314\cdot(-5713{,}7) = 47{,}50\ \text{кДж/моль}.$$

Задачі

1. У скільки разів, порівняно з початковою, зміниться швидкість реакції A→B після її перебігу на 30 %?

2. Константа швидкості реакції ацилювання толуолсульфогідразиду етиловим ефіром щавлевої кислоти при 30 °C дорівнює 2,34 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$. Визначте початкову швидкість цієї реакції, якщо вихідні концентрації реагентів однакові і становлять 0,05 моль/л.

3. Константа швидкості гідролізу атропін-основи у водному розчині при 298 К дорівнює $6{,}01\cdot 10^{-7}$ хв$^{-1}$. Обчисліть термін зберігання розчину (час розкладу 10 % речовини) при даній температурі.

4. Енергія активації реакції становить 120 кДж/моль. Розрахуйте співвідношення швидкостей реакції при 50 і 80 °C.

5. Якою повинна бути енергія активації, щоб швидкість реакції збільшилася у 5 разів при зростанні температури від 300 до 320 К?

6. Розрахуйте енергію активації реакції термічного розкладу лікарської речовини (T_1 = 298 К), якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції становить 3.

7. Виведіть формулу для розрахунку енергії активації за відомим значенням температурного коефіцієнта швидкості реакції.

8. Реакція розкладу N_2O_5 у газовій фазі проходить у 4 стадії:

1) $N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$ — повільна;

2) $N_2O_3 = NO_2 + NO$ — швидка;

3) $NO + N_2O_5 = 3NO_2$ — швидка;

4) $2NO_2 = N_2O_4$ — швидка.

Сумарне рівняння має вигляд

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2.$$

У скільки разів зросте швидкість реакції, якщо концентрацію N_2O_5 збільшити у 3 рази?

9. Реакція перетворення ціанату амонію в сечовину у водному розчині проходить за схемою

$$NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO.$$

При вивченні залежності періоду напівперетворення від початкової концентрації реагенту були одержали такі дані:

c_0, моль/л	0,05	0,10	0,20
$t_{1/2}$, хв	2321,8	1170	580

Чи співпадає для даної реакції молекулярність і порядок? Про що це свідчить? Визначте порядок реакції і константу швидкості.

10. Реакція омилення оцтово-етилового ефіру гідроксидом калію є реакцією другого порядку. Через 10 хв після початку реакції концентрація KOH стала 0,4 моль/л. Скільки часу потрібно, щоб вихідні речовини прореагували на 75 %, якщо їх початкові концентрації однакові і становлять 0,1 моль/л?

11. У скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на 40°, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3?

12. У реакції протолітичного розщеплення похідної ароматичних триазинів, що має протипухлинну дію, за 95 хв прореагувала половина вихідної речовини. Скільки часу потрібно, щоб реакція у цих же умовах пройшла на 75 %, якщо процес підпорядковується кінетичному рівнянню реакції першого порядку?

13. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції розкладу мурашиної кислоти на CO_2 і H_2 у присутності золотого каталізатора, якщо константа швидкості цієї реакції при 413 К становить $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$, а при 458 К — $9{,}2 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$.

14. При дослідженні реакції розкладу щавлевої кислоти в концентрованій H_2SO_4 при 50 °С готували розчин 0,025 М щавлевої кислоти у 99,5 % H_2SO_4. Через певні проміжки часу (t) із суміші відбирали проби (10 мл) і визначали об'єм розчину $KMnO_4$ (V), необхідний для їх титрування. Було одержано такі дані:

t, хв	0	120	240	420	600	1440
V, мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,83	1,44

Визначте порядок реакції за щавлевою кислотою і константу швидкості реакції.

15. При вивченні реакції взаємодії етилового спирту з бромом одержали такі дані (c_1 і c_2 — концентрації брому у двох дослідах):

t, хв	0	4
c_1, моль/л	0,00814	0,00610
c_2, моль/л	0,00424	0,00314

Визначте порядок реакції за бромом.

16. Константа швидкості розкладу пеніциліну при 293 К дорівнює $3{,}12 \cdot 10^{-7}$ $хв^{-1}$. Розрахуйте термін зберігання (час розкладу 10 % лікарської речовини) таблеток при даній температурі.

17. Розклад лікарської речовини (реакція першого порядку) при 333 К пройшов за 10 годин на 5 %. Обчисліть константу швидкості реакції.

18. Константа швидкості інверсії сахарози в присутності іонів водню становить $3{,}12 \cdot 10^{-3}$ $хв^{-1}$. Через скільки хвилин прореагує 30 % сахарози?

19. При гідролізі метилацетату надлишком 2,0 М розчину HCl при 25 °С були одержані такі результати (V_{NaOH} — об'єм лугу, що пішов на титрування відібраних проб однакового об'єму):

t, с	339	1242	2745	4546	∞
V_{NaOH}, мл	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

Розрахуйте константу швидкості реакції.

20. При вивченні кінетики реакції розкладу пари малонової кислоти, що проходить за схемою

$$CH_2(COOH)_2 \rightarrow CO_2 + CH_3COOH,$$

визначали залежність зміни тиску Δp реакційної маси від часу і одержали такі дані:

t, хв	10	20	35	56	∞
Δp, кПа	4,93	8,93	14,39	20,65	40,25

Визначте константу швидкості і час, протягом якого кількість кислоти зменшується на 30 %.

21. При вивченні кінетики гідролізу сахарози надлишком 0,5 М розчину HCl при 70 °С визначали кут обертання площини поляризації α у різні проміжки часу і одержали такі результати:

t, с	0	180	360	600	900	∞
α	2,34	0,92	0,12	-0,36	-0,62	-0,76

Обчисліть константу швидкості і кількість сахарози, що розклалася за 12 хв.

22. Для реакції омилення етилформіату гідроксидом натрію при температурах 283 і 318 К значення констант швидкості становили відповідно 2,307 і 21,65 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$. Розрахуйте час, протягом якого омилюється 30 % ефіру при 300 К, якщо початкові концентрації ефіру і гідроксиду натрію однакові і дорівнюють 0,060 моль/л.

23. Початкова швидкість реакції розкладу амідопірину у водному розчині при 25 °С становить $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$. Обчисліть константу швидкості реакції при 50 °С, якщо вихідна концентрація амідопірину у розчині становить 0,05 моль/л, а енергія активації дорівнює 112,0 кДж/моль.

24. Йодоформ при зберіганні самодовільно розкладається за механізмом реакції першого порядку з утворенням йоду. Протягом року при 40 °С розклалося 10 % препарату. Розрахуйте константу швидкості реакції при 25 °С, якщо енергія активації становить 91,2 кДж/моль.

25. При вивченні температурної залежності константи швидкості високотемпературного гідролізу фторурацилу, що використовується у хіміотерапії раку, були одержані такі дані:

t, °С	120	130	140	150
$k \cdot 10^5$, $с^{-1}$	2,2	4,8	8,7	19,0

Обчисліть енергію активації цієї реакції, а також константу швидкості і час, протягом якого гідролізується 90 % фторурацилу при 135 °С.

26. При вивченні терміну придатності пеніциліну прискореним методом було встановлено, що константа швидкості його розкладу при 343 К становить $2{,}06 \cdot 10^{-5}$ $хв^{-1}$, а при 353 К — $4{,}82 \cdot 10^{-5}$ $хв^{-1}$. Обчисліть термін придатності препарату (час розкладу 10 % речовини) при 293 К.

27. При вивченні температурної залежності константи швидкості реакції лужного гідролізу антибактеріального препарату хіноксідину одержали такі дані:

t, °С	40	56
$k \cdot 10^6$, $хв^{-1}$	1,7	21,4

Визначте термін придатності препарату (час розкладу 10 % речовини) при 20 °С.

28. При вивченні стійкості ніфедіпину, що застосовується в терапії серцево-судинних захворювань, було встановлено, що фотолітичний розпад препарату в рідкій лікарській формі підпорядковується кінетичному рівнянню реакцій першого порядку. Час напіврозпаду препарату при 50 °С становить 25,29 год. Розрахуйте кількість ніфедіпину (у відсотках), що розпався при 50 °С за 80 хв, а також час, протягом якого розпадається 10 % препарату.

29. Константа швидкості розкладу пеніциліну при 310 К становить $2{,}16\cdot10^{-5}$ год$^{-1}$, а при 316 К — $4{,}0\cdot10^{-5}$ год$^{-1}$. Розрахуйте кількість пеніциліну (у відсотках), що розкладається при 298 К за один рік.

30. Обчисліть константу швидкості при 38 °С і час, протягом якого провзаємодіє 80 % реагентів, для реакції взаємодії перманганату калію з розчином щавлевої кислоти за такими даними:

t °С	22	33	41	51
$t_{1/2}$, с	420	145	65	22

Реакція другого порядку, вихідні концентрації реагентів однакові і становлять 0,5 моль/л.

31. При різних температурах одержані такі константи швидкості розкладу лікарської речовини у водному розчині:

T, К	273	293	313	333
$k\cdot10^5$, хв$^{-1}$	2,46	47,5	576	5480

Розрахуйте енергію активації і константу швидкості реакції при 300 К.

32. При визначенні терміну придатності амідопірину прискореним методом було встановлено, що константа швидкості розкладу амідопірину при 353 К становить $1{,}64\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$, а при 363 К — $4{,}19\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$. Обчисліть термін зберігання (час розкладу 10 % речовини) таблеток при 293 К.

33. Константи швидкості розкладу лікарської речовини у водному розчині при температурах 293 і 333 К дорівнюють відповідно $4{,}75\cdot10^{-4}$ хв$^{-1}$ і $5{,}48\cdot10^{-2}$ хв$^{-1}$. Розрахуйте енергію активації і константу швидкості реакції при 320 К.

34. Розрахуйте константу швидкості реакції другого порядку

$$\left(C_2H_5\right)_3N + CH_3I \rightarrow \left[\left(C_2H_5\right)_3^-N^+\ CH_3\right]I^-,$$

що проходить у нітробензолі при 25 °С за такими даними (x — кількість триетиламіну чи йодистого метилу, що прореагував за

час t; початкові концентрації $(C_2H_5)_3N$ і CH_3I дорівнюють $1{,}98\cdot10^{-2}$ моль/л):

t, с	1200	1800	2400	3600	5400
x, моль/л	$8{,}76\cdot10^{-3}$	$1{,}066\cdot10^{-2}$	$1{,}208\cdot10^{-2}$	$1{,}392\cdot10^{-2}$	$1{,}538\cdot10^{-2}$

35. При визначенні терміну придатності таблеток лікарської речовини прискореним методом було встановлено, що константи швидкості розкладу речовин при 273 і 318 К дорівнюють відповідно $1{,}02\cdot10^{-8}$ хв$^{-1}$ і $8{,}98\cdot10^{-8}$ хв$^{-1}$. Розрахуйте термін зберігання (час розкладу 10 % лікарської речовини) таблеток при 298 К.

36. Константа швидкості гідролізу атропін-основи при 313 К дорівнює $2{,}07\cdot10^{-6}$ хв$^{-1}$. Енергія активації цієї реакції становить 64,0 кДж/моль. Розрахуйте константу швидкості реакції при 298 К.

37. Константа швидкості гідролізу складного ефіру при 293 К дорівнює $5{,}5\cdot10^{-2}$ хв$^{-1}$, а при 313 К — $1{,}65\cdot10^{-1}$ хв$^{-1}$. Розрахуйте константу швидкості цієї реакції при 300 К.

38. Взаємодія формальдегіду з пероксидом водню проходить за механізмом реакцій другого порядку з утворенням мурашиної кислоти:

$$HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O.$$

Після змішування рівних об'ємів 1,0 М розчинів реагентів при 333 К через 120 хв концентрація мурашиної кислоти дорівнювала 0,2 моль/л. Енергія активації реакції становить 68, 52 кДж/моль. Обчисліть константу швидкості при 298 К, час, протягом якого при цій температурі прореагує 80 % вихідних речовин, а також передекспоненціальний множник у рівнянні Арреніуса.

39. За значеннями констант швидкості k_1 і k_2 при температурах T_1 і T_2, наведеними у табл. 7.1, розрахуйте константу швидкості (k_3) при температурі T_3 і енергію активації.

Таблиця 7.1

Номер варіанту	Реакція	T_1, К	k_1, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	T_2, К	k_2, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	T_3, К
39.1	$H_2 + I_2 = 2HI$	683	$6{,}6\cdot10^{-2}$	716	$37{,}5\cdot10^{-2}$	703
39.2	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	574,5	$8{,}56\cdot10^{-2}$	497,2	$3{,}6\cdot10^{-4}$	500
39.3	$2HI = H_2 + I_2$	628,4	$8{,}09\cdot10^{-5}$	780,4	$10{,}59\cdot10^{-2}$	720
39.4	$2NO_2 = N_2 + 2O_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1100
39.5	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	288,2	$3{,}1\cdot10^{-4}$	313,2	$8{,}15\cdot10^{-3}$	300
39.6	$C_2H_5ONa + CH_3I = C_2H_5OCH_3 + NaI$	273,3	$3{,}36\cdot10^{-2}$	303,2	2,125	290
39.7	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$	282,6	2,307	318,1	21,65	300
39.8	$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2OHCOOH + HCl$	353,2	$2{,}22\cdot10^{-5}$	403,2	$2{,}37\cdot10^{-3}$	420
39.9	$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$	282,2	$6{,}53\cdot10^{-4}$	308,2	$1{,}66\cdot10^{-3}$	320
39.10	$(CH_3)_2SO_4 + NaI \rightarrow CH_3I + Na(CH_3)SO_4$	273,2	$2{,}9\cdot10^{-2}$	298,2	1,04	280
39.11	$C_6H_5CH_2Br + C_2H_5OH = C_6H_5CH_2OC_2H_5 + HBr$	298	1,44	338	2,01	315
39.12	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} 2C_6H_{12}O_6$	298	0,765	328	35,0	310
39.13	$CO + Cl_2 = COCl_2$	349	3,81	452	77,8	400
39.14	$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$	298	$3{,}5\cdot10^{-3}$	340	$2{,}4\cdot10^{-2}$	310
39.15	$CH_3Br + HI = CH_3I + HBr$	273	$4{,}5\cdot10^{-5}$	308	$2{,}0\cdot10^{-3}$	298
39.16	$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$	288	$1{,}05\cdot10^{-5}$	333	$5{,}81\cdot10^{-4}$	300

40. Константа швидкості лужного гідролізу антибактеріального препарату діоксидину при t = 40 °С і однакових початкових концентраціях реагентів (c_0 = 0,1 моль/л) становить $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Розрахуйте період напівперетворення і кількість діоксидину, що прореагував за 2 хв.

41. За даними, одержаними при дослідженні кінетики кислотного гідролізу біологічно активних похідних γ-аміномасляної кислоти (ГАМК) (табл. 7.2), розрахуйте енергію активації кожної реакції, константу швидкості гідролізу α-піридил ГАМК при 37 °С, період напівперетворення для γ-піридил ГАМК при 25 °С.

Таблиця 7.2

Сполука	Константа швидкості k, год$^{-1}$	
	при 70 °С	при 100 °С
α-піридил ГАМК	0,0049	0,13
β-піридил ГАМК	0,0173	0,41
γ-піридил ГАМК	0,0282	0,46

42. При дослідженні температурної залежності реакції лужного омилення етилового ефіру оцтової кислоти були одержані такі дані:

T, К	273	298
k, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	1,17	6,56

Обчисліть енергію активації реакції і період напівперетворення при 298 К, якщо вихідні концентрації ефіру і лугу становлять 0,025 моль/л.

43. Розчин лікарської речовини містить 300 активних одиниць у 1 мл. Через 20 діб залишилось 100 одиниць у 1 мл. Розрахуйте період напівперетворення, якщо це реакція першого порядку.

44. Константи швидкості розкладу лікарської речовини у водному розчині при температурах 273 і 313 К становлять відповідно $2{,}46 \cdot 10^{-5}$ хв$^{-1}$ і $5{,}76 \cdot 10^{-3}$ хв$^{-1}$. Розрахуйте період напівперетворення при 330 К.

45. Температурний коефіцієнт швидкості реакції омилення оцтовоетилового ефіру розчином гідроксиду натрію становить 3.

За який час омилиться половина ефіру при 50 °С, якщо при 30 °С період напівперетворення становить 12 хв?

46. При підвищенні температури від 300 до 330 К швидкість реакції одержання гетероциклічної похідної янтарної кислоти, що має протизапальну дію, зросла у 8 разів. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції і енергію активації.

47. Скільки часу потрібно для того, щоб реакція другого порядку пройшла на 60 %, якщо за 20 хв вона проходить на 30 %? Початкові концентрації вихідних речовин однакові і становлять 2,0 моль/л.

48. У скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від 298 К до 373 К, якщо енергія активації становить 125,6 кДж/моль?

49. На скільки градусів необхідно підвищити температуру реакції, щоб її швидкість зросла у 20 разів, якщо температурний коефіцієнт швидкості становить 3?

50. Розрахуйте енергію активації кислотного гідролізу складного ефіру, якщо константа швидкості реакції при 320 К у 25 разів більша за константу швидкості при 293 К.

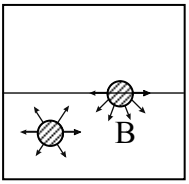
51. Константи швидкості реакції

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

при температурах 497,2 і 574,5 К дорівнюють відповідно $3{,}6\cdot10^{-4}$ і $8{,}56\cdot10^{-2}$ л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$. Розрахуйте константу швидкості при 520 К.

52. Константа швидкості реакції синтезу гетероциклічної похідної янтарної кислоти, що має цукрознижуючу активність, при 283 К становить $4{,}5\cdot10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Розрахуйте константу швидкості і період напівперетворення при 298 К, якщо вихідні концентрації реагентів однакові (c_0 = 0,06 моль/л), а енергія активації дорівнює 39,97 кДж/моль.

53. Енергія активації денатурації деякого вірусу становить 630 кДж/моль. Період напіврозпаду вірусу при 30 °С становить 5 год. Розрахуйте період напіврозпаду при 38 °С.



Глава 8
ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

8.1. Поверхнева енергія Гіббса

При сталих тиску та температурі поверхнева енергія Гіббса дорівнює добутку поверхневого натягу σ на площу поверхні S:

$$G^S = \sigma \cdot S, \tag{8.1}$$

Згідно з другим законом термодинаміки система намагається зменшити свою поверхневу енергію. Це, як видно з рівняння (8.1), може бути наслідком або самодовільного зменшення міжфазної поверхні (зміна форми, перебіг процесів коагуляції та ін.), або зниження поверхневого натягу (наприклад, в результаті адсорбції).

8.2. Рівняння адсорбції Гіббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \tag{8.2}$$

де Γ — адсорбція; c — концентрація. Величина $-\frac{d\sigma}{dc}$ є мірою здатності речовини знижувати поверхневий натяг на межі поділу фаз і називається ***поверхневою активністю***. Вона може бути знайдена як від'ємне значення тангенсу кута нахилу дотичної до кривої $\sigma = f(c)$ у точці, що відповідає певній концентрації (рис. 8.1).

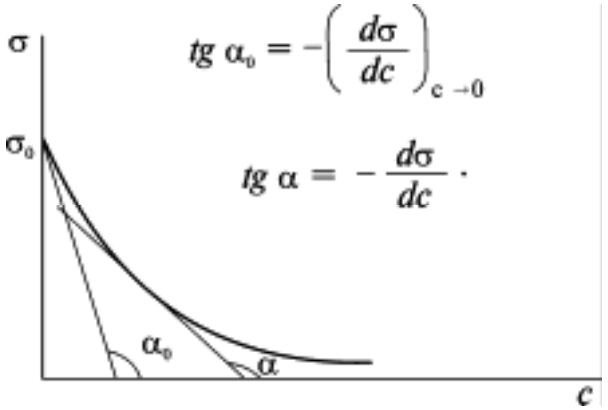


Рис. 8.1. Залежність поверхневого натягу від концентрації

Для наближених розрахунків

$$-\frac{d\sigma}{dc} \approx -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}.$$

8.3. Рівняння Шишковського

Рівняння Шишковського має вигляд

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \ln(1 + bc), \tag{8.3}$$

де σ_0 та σ — поверхневі натяги розчинника та розчину; c — концентрація розчину; a та b — константи.

8.4. Рівняння Ленгмюра

Аналітичним виразом ізотерми мономолекулярної адсорбції є рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{Kc}{1 + Kc}, \tag{8.4}$$

де Γ_∞ — гранична адсорбція або ємність моношару; K — константа адсорбційної рівноваги.

Для газу та пари

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{Kp}{1 + Kp}, \tag{8.5}$$

де p — парціальний тиск газу або пари.

Рівняння Ленгмюра можна навести у вигляді

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{Kc}{1+Kc} = \theta\,, \tag{8.6}$$

де θ — ступінь заповнення поверхні.

Константи Γ_∞ та K можна знайти, перетворивши рівняння Ленгмюра у рівняння прямої:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K}\cdot\frac{1}{c}\,. \tag{8.7}$$

Рівняння Ленгмюра широко застосовується для визначення питомої поверхні адсорбентів:

$$S_{\text{пит}} = \Gamma_\infty \cdot N_\text{A} \cdot S\,, \tag{8.8}$$

де N_A — число Авогадро; S — площа, яку займає одна молекула адсорбенту у насиченому адсорбційному моношарі.

Рівняння Ленгмюра може бути одержано з рівняння Гіббса (8.2) за допомогою рівняння Шишковського (8.3):

Знаходимо з (8.3) похідну

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{ab}{1+bc} \tag{8.9}$$

та підставляємо її у рівняння (8.2)

$$\Gamma = \frac{a}{RT}\cdot\frac{bc}{1+bc}\,. \tag{8.10}$$

Порівняння (8.10) та (8.4) дає

$$\Gamma_\infty = \frac{a}{RT};\quad K=b. \tag{8.11}$$

8.5. Рівняння Фрейндліха

На практиці, зокрема при розрахунках адсорбції лікарських речовин із водних розчинів на твердих адсорбентах, широко використовується емпіричне рівняння Фрейндліха:
для розчинів

$$x = Kc^{1/n};$$

для газів

$$x = Kp^{1/n},$$

де K та $1/n$ — константи.

Приклади розв'язання задач

1. Користуючись рівнянням Ленгмюра, визначте граничну ємність Γ_∞ активного вугілля за експериментальними даними про адсорбцію газоподібного азоту на цьому адсорбенті при 194,4 К:

$p\cdot10^{-3}$, Па	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89
$\Gamma\cdot10^{3}$, м^3 /кг	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83

Розв'язання. Для визначення константи $\frac{1}{\Gamma_\infty}$ використовуємо рівняння (8.7). Розраховуємо значення $\frac{1}{p}$ та $\frac{1}{\Gamma}$:

$\frac{1}{p}\cdot10^{5}$	53,8	16,3	5,57	2,97	1,43
$\frac{1}{\Gamma}\cdot10^{-1}$	19,8	7,01	4,24	3,07	2,45

Застосувавши метод найменших квадратів, одержуємо

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = 20{,}57; \quad \Gamma_\infty = 4{,}86\cdot10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

2. Обчисліть площу S_0, яку займає молекула н-валеріанової кислоти C_4H_9COOH на поверхні поділу водний розчин — повітря при 353 К, якщо залежність поверхневого натягу від концентрації виражається рівнянням Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - 17{,}7\cdot10^{-3}\ln(1 + 19{,}72\,c).$$

Розв'язання. Знаходимо граничну адсорбцію Γ_∞ за рівнянням (8.11):

$$\Gamma_\infty = \frac{17{,}7\cdot10^{-3}}{8{,}314\cdot353} = 6{,}03\cdot10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Площа, яку займає молекула н-валеріанової кислоти у насиченому мономолекулярному адсорбційному шарі, знаходимо за формулою

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty\cdot N_A}; \quad S_0 = \frac{1}{6{,}03\cdot10^{-6}\cdot6{,}02\cdot10^{23}} = 28\cdot10^{-20} \text{ м}^2.$$

3. Визначте активну поверхню вугілля (в $м^2/г$), якщо 1 г його адсорбує при насиченні 0,001 моль CH_3COOH. Густина безводної оцтової кислоти дорівнює 1,0553 $г/см^3$.

Розв'язання. Припустимо, що молекула оцтової кислоти має форму куба, і при насиченні молекули CH_3COOH утворює на поверхні адсорбенту мономолекулярний шар. Розрахуємо площу поверхні, яку займає одна молекула, якщо відомі молекулярна маса оцтової кислоти та її густина:
об'єм 1 моль кислоти

$$V = \frac{60}{1{,}0553} = 56{,}87\ см^3;$$

об'єм однієї молекули

$$V_0 = \frac{56{,}87}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 9{,}448 \cdot 10^{-23}\ см^3;$$

площа поверхні, яку займає одна молекула:

$$S_0 = \left(\sqrt[3]{9{,}448 \cdot 10^{-23}}\right)^2 = 2{,}074 \cdot 10^{-15}\ \ см^2.$$

Поверхня, яку займають всі молекули, що містяться у 0,001 моль кислоти, буде дорівнювати

$S = 2{,}074 \cdot 10^{-15} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}001 = 1{,}248 \cdot 10^6\ см^2/г = 124{,}8\ м^2/г.$

Ця величина і є активною поверхнею 1 г вугілля.

Задачі

1. 0,1 кг олеїнової кислоти $C_{17}H_{33}COOH$ наливають на поверхню води. Площа поперечного перерізу молекули кислоти $22 \cdot 10^{-20}$ $м^2$. Яким буде найбільший діаметр кола (в метрах), що утворила мономолекулярна плівка кислоти на межі поділу вода — повітря?

2. Розчин пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOH$ у бензолі містить 4,24 г/л кислоти. Після нанесення розчину на поверхню води бензол випаровується і пальмітинова кислота утворює мономолекулярну плівку. Який об'єм розчину необхідно взяти, щоб покрити таким моношаром поверхню площею 500 $см^2$? Площа, яку займає одна молекула пальмітинової кислоти в насиченому моношарі на межі вода — повітря $S = 21 \cdot 10^{-20}$ $м^2$.

3. Обчисліть площу S_0, що припадає на молекулу стеаринової кислоти $C_{17}H_{35}COOH$ в насиченому моношарі на поверхні поділу вода — повітря, якщо відомо, що $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ кг стеаринової кислоти покриває поверхню води площею $5 \cdot 10^{-2}$ м^2.

4. На поверхню води нанесли 0,0061 г олеїнової кислоти $C_{17}H_{33}COOH$, розчиненої у бензолі. Після випаровування бензолу олеїнова кислота рівномірно розподілилась на поверхні води, утворивши мономолекулярний шар площею 2,9 м^2. Обчисліть площу, яку займає молекула олеїнової кислоти у насиченому моношарі на межі вода — повітря.

5. Обчисліть площу S_0, що припадає на 1 молекулу в насиченому адсорбційному шарі аніліну на межі його водного розчину з повітрям, якщо гранична адсорбція аніліну становить $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

6. Активна площа поверхні 1 г силікагелю становить 465 м^2. Розрахуйте, скільки молекул Br_2 поглинає 1 см^2 поверхні адсорбенту, якщо 10 г силікагелю адсорбує 5 мг Br_2.

7. Площа поверхні 1 г активного вугілля становить 1000 м^2. Яка кількість аміаку (в м^3) може адсорбуватися на поверхні 45 г активного вугілля при 298 К і $1{,}01 \cdot 10^5$ Па? Діаметр молекули аміаку дорівнює $3 \cdot 10^{-10}$ м. Приймають, що молекули торкаються одна до одної в площині так, що центри чотирьох сусідніх сфер розміщуються в кутах квадрату.

8. Визначте максимальну кількість метилового спирту, яку може адсорбувати 1 г вугілля при 288 К, якщо прийняти, що адсорбція мономолекулярна і молекула метилового спирту має форму куба. Питома поверхня активного вугілля становить 400 м^2/г. Густина метилового спирту при 288 К дорівнює 0,7958 г/см^3.

9. Обчисліть скільки фосгену (у грамах) поглине 10 м^2 поверхні вугілля, якщо його питома поверхня досягає 1000 м^2/г, а 1 г вугілля адсорбує 440 см^3 газу за нормальних умов.

10. Лікар помилково виписав рецепт на ліки:

Rp: *Strychnini nitratis 0,001*
Coffeini 0,03
Carbonis activati 0,5
M.f.pulv. D.t.d. № 5
S. По одному порошку через 2 год,

не враховуючи, що активне вугілля буде адсорбувати алкалоїди, внаслідок чого організм хворого не отримає необхідної дози ні протиотрути, ні антагоніста. Обчисліть кількість кожного з алкалоїдів, адсорбованих 1 г вугілля, якщо стрихніну нітрат адсорбується повністю, а кофеїн — на 80 %.

11. Для створення лікарських препаратів пролонгованої дії необхідно дослідження адсорбції на твердих сорбентах. Методом ІЧ-спектроскопії були визначені значення граничної адсорбції нітрогліцерину з водно-спиртового розчину на зразках березового активного вугілля та синтетичного вугілля, які становили відповідно $1{,}59 \cdot 10^{-4}$ і $3{,}13 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Вважаючи, що адсорбція описується рівнянням Ленгмюра, розрахуйте відношення питомих поверхонь вказаних зразків активного вугілля.

12. Перед проведенням операції гемосорбції активне вугілля попередньо обробляють альбуміном чи іншим білком, котрий, адсорбуючись на поверхні вугілля, утворює тонку плівку і попереджує руйнування формених елементів крові. Обчисліть ємність моношару Γ_∞ (моль/г) і об'єм плазми, необхідний для його створення. Молекулярна маса альбуміну дорівнює 65000 г/моль; його вміст у плазмі 85 г/л. Площа, яку займає молекула альбуміну в насиченому моношарі, дорівнює 60 нм^2. Макромолекули альбуміну можуть взаємодіяти з поверхнею тільки мезо- і макропор активного вугілля, для яких $S_{\text{пит}} = 180$ м^2/г.

13. До аптеки надійшов рецепт, згідно з яким необхідно приготувати порошки, які містять пепсин і активне вугілля. Провізор відпустив пепсин окремо у вигляді звичайної мікстури, а активне вугілля рекомендував прийняти після їди. Оцініть правильність дій провізора. Відповідь мотивуйте.

14. На рис. 8.2 зображені ізотерми адсорбції кофеїну і стрихніну нітрату з водних розчинів активним вугіллям та білою гли-

ною. Якими рівняннями може бути описана у цих випадках залежність адсорбції від концентрації? Наведіть ці рівняння.

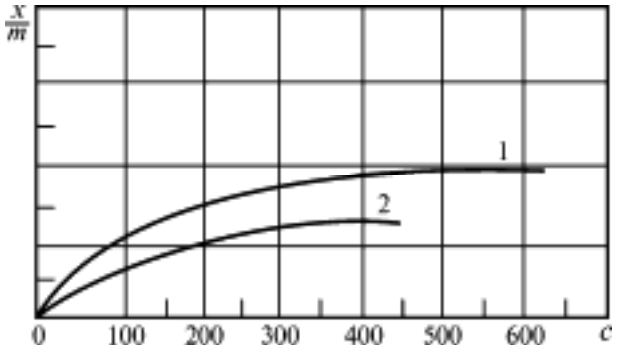


Рис. 8.2. Ізотерми адсорбції кофеїну з водних розчинів активним вугіллям *(1)* та стріхніну нітрату білою глиною *(2)*

15. Лікар виписав хворому рецепт, згідно з яким необхідно приготувати порошки, що містять метиленовий синій і білу глину. Чи буде сумісним такий пропис? Відповідь мотивуйте.

16. Визначте константи рівняння Фрейндліха для адсорбції нітрогліцерину на глині з водних розчинів за такими експериментальними даними:

ω, %	0,12	0,24	0,44	0,65	0,98	1,2
$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	5,00	12,00	21,00	26,00	35,00	38,00

17. Побудуйте ізотерму адсорбції ізоамілового спирту на поверхні поділу водний розчин — повітря при 292 К в інтервалі концентрацій 0,01÷0,1 моль/дм^3, якщо відомі константи рівняння Ленгмюра: $\Gamma_\infty = 8{,}7 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2; $K = 42$.

18. Обчисліть площу, яку займає молекула валеріанової кислоти на межі поділу водний розчин — повітря при 293 К, використовуючи такі експериментальні дані:

c, моль/л	0,00	0,0103	0,0206	0,0683	0,2049
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м^2	72,75	65,45	59,78	49,31	35,20

19. Визначте максимальну ємність адсорбенту (у моль/кг), використовуючи експериментальні дані вивчення адсорбції оксиду вуглецю (IV) на цеоліті при 293 К:

$p \cdot 10^{-2}$, Н/м^2	1,0	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0	200,0
$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	35,0	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0	188,0

20. Побудуйте ізотерму адсорбції і розрахуйте константи рівняння Фрейндліха на підставі даних про адсорбцію оцтової кислоти на деревному вугіллі з водних розчинів об'ємом 200 мл (табл. 8.1).

Таблиця 8.1

Маса вугілля m, г	Концентрація CH_3COOH, моль/л	
	вихідна c_0	рівноважна c
4,00	0,0157	0,00333
4,04	0,0314	0,0113
4,12	0,0628	0,0347
4,00	0,126	0,0899
3,94	0,252	0,202
3,96	0,503	0,434

21. Побудуйте ізотерму адсорбції оксиду вуглецю (IV) на активному вугіллі при 293 К і обчисліть константи рівняння Фрейндліха на підставі таких даних:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	1,0	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
x, моль/кг	0,734	1,516	2,186	2,664	3,295	4,023

22. Використовуючи наведені нижче дані, обчисліть константи рівняння Ленгмюра, котре описує адсорбцію CH_4 на активному вугіллі при 255 К:

$p \cdot 10^{-3}$, Па	9,3	13,7	20,1	25,3	32,6	41,5	52,4	64,5
$\Gamma \cdot 10^3$, м^3/кг	12,5	15,8	19,6	22,9	26,1	29,4	32,4	35,4

23. При вивченні адсорбції аргону коксом при 194,7 К одержано такі дані:

p, Па	$3{,}2 \cdot 10^3$	$13{,}12 \cdot 10^3$	$29{,}06 \cdot 10^3$
Γ дм^3/кг	2,00	6,15	9,58

Визначте константи рівняння Ленгмюра.

24. При вивченні адсорбції азоту 1 кг активного вугілля при двох значеннях тиску одержано такі дані:

$p \cdot 10^{-3}$, Па	0,524	7,495
m_{N_2}, кг	$1{,}234 \cdot 10^{-3}$	$12{,}886 \cdot 10^{-3}$

Визначте константи K і Γ_∞ рівняння Ленгмюра, а також ступінь заповнення поверхні вугілля θ при $p = 3 \cdot 10^3$ Па.

25. Використовуючи рівняння Ленгмюра, визначте максимальну ємність силікагелю (Γ_∞) за такими даними про адсорбцію пари води макропористим силікагелем при кімнатній температурі:

$p \cdot 10^{-2}$, Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
Γ, моль/кг	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

26. При вивченні адсорбції бензойної кислоти із бензольного розчину вугіллям при 298 К одержано такі дані:

c, моль/л	0,006	0,025	0,053	0,111
Γ, моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

Побудуйте ізотерму адсорбції і визначте константи у рівнянні Ленгмюра.

27. При вивченні адсорбції бензойної кислоти активним вугіллям з розчинів у бензолі при 298 К одержано такі дані:

c, моль/л	0,006	0,025	0,053	0,111
x, моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

Побудуйте ізотерму адсорбції і визначте константи у рівнянні Фрейндліха.

28. Обчисліть значення адсорбції масляної кислоти на межі її водного розчину з повітрям при 293 К за такими даними:

c,моль/л	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	72,75	68,12	63,53	58,60	50,30

і побудуйте ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$.

29. Для водного розчину пропілового спирту були визначені константи рівняння Шишковського при 298 К: $a = 14{,}4 \cdot 10^{-3}$, $b = 6{,}6$. Поверхневий натяг води $\sigma_0 = 72{,}53 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Обчисліть поверхневий натяг розчину з концентрацією 1 моль/л.

30. Розрахуйте поверхневий натяг водних розчинів масляної кислоти при 273 К для таких концентрацій (моль/л): 0,007; 0,021; 0,05; 0,104. Побудуйте ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(c)$. Поверхневий натяг води при 273 К становить $75{,}49 \cdot 10^{-3}$ Н/м, константи рівняння Шишковського: $a = 12{,}6 \cdot 10^{-3}$; $b = 21{,}5$.

31. При якій концентрації поверхневий натяг водного розчину валеріанової кислоти становитиме $52{,}1 \cdot 10^{-3}$ Н/м, якщо поверхневий натяг води при 273 К дорівнює $75{,}49 \cdot 10^{-3}$ Н/м? Константи рівняння Шишковського для водного розчину валеріанової кислоти при 273 К: $a = 14{,}72 \cdot 10^{-3}$; $b = 10{,}4$.

32. Обчисліть за рівнянням Ленгмюра адсорбцію пропіонової кислоти на межі поділу водний розчин — повітря при 293 К і концентрації 0,5 моль/л, якщо поверхневий натяг цього розчину $55{,}6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, а поверхневий натяг води $72{,}75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, константа рівняння Ленгмюра $K = 7{,}73$.

33. Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів валеріанової кислоти при 353 К описується рівнянням Шишковського $\sigma = 62{,}6 \cdot 10^{-3} - 17{,}7 \cdot 10^{-3} \ln (1 + 19{,}72\, c)$. Розрахуйте значення адсорбції валеріанової кислоти з водного розчину, концентрація якого становить 0,03 моль/л.

34. Обчисліть адсорбцію на межі поділу водний розчин масляної кислоти з концентрацією 0,1 моль/л – повітря при 273 К, якщо залежність поверхневого натягу від концентрації виражається рівнянням Шишковського

$$\sigma = \sigma_0 - 16{,}7 \cdot 10^{-3} \ln (1 + 21{,}5\, c).\ \sigma_0 = 75{,}62 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

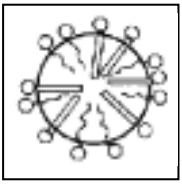
35. Обчисліть за рівнянням Шишковського (a = 17,7·10^{-3}; $в$ = 19,72) поверхневий натяг водних розчинів валеріанової кислоти таких концентрацій (моль/л): 0,005; 0,02; 0,04; 0,10 при 353 К. Поверхневий натяг води при 353 К становить 62,6·10^{-3} Дж/м^2. Побудуйте ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ і поясніть її хід. Який висновок про адсорбційну здатність можна зробити на підставі аналізу ізотерми поверхневого натягу?

36. За рівнянням Ленгмюра розрахуйте адсорбцію на межі поділу повітря — 0,1 М водний розчин валеріанової кислоти при 273 К, використовуючи константи рівняння Шишковського (див. задачу 31).

37. Залежність поверхневого натягу водних розчинів ПАР від концентрації наведена у табл. 8.2. Визначте площу, яку займає молекула ПАР у насиченому мономолекулярному адсорбційному шарі на межі поділу розчин — повітря.

Таблиця 8.2

37.1		**37.2**		**37.3**		**37.4**	
ПАР: аміловий спирт $C_5H_{11}OH$ (298 К)		ПАР: фенол C_6H_5OH (298 К)		ПАР: капронова кислота $C_5H_{11}COOH$ (293 К)		ПАР: масляна кислота C_3H_7COOH (283 К)	
c, моль/л	$\sigma 10^3$, Дж/м^2	c, моль/л	$\sigma 10^3$, Дж/м^2	c, кмоль/л	$\sigma 10^3$, Дж/м^2	c, моль/л	$\sigma 10^3$, Дж/м^2
0,00	71,78	0,00	71,78	0,00	72,75	0,00	74,01
0,0019	70,40	0,05	67,88	0,001	71,20	0,021	69,51
0,0038	69,20	0,127	60,10	0,005	63,69	0,050	64,30
0,0075	66,70	0,268	51,58	0,010	57,50	0,104	59,85
0,015	61,70	0,496	44,97	0,020	49,59	0,246	51,09
0,030	55,30			0,025	46,33	0,489	44,00
0,060	46,60			0,030	43,25		
0,12	38,00			0,035	41,00		



Глава 9
ФІЗИКОХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

9.1. Основні визначення

Дисперсними називають гетерогенні системи з високим ступенем дисперсності.

Дисперсні системи складаються з дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Дисперсна фаза — це більш чи менш високо роздрібнена речовина. Середовище в якому вона міститься, називається дисперсійним.

Дисперсність (*D*) — це величина, обернена розміру частинки дисперсної фази:

$$D = \frac{1}{a},$$

де *a* —діаметр сферичної частинки або довжина ребра частинки із формою куба. Дисперсність вимірюють у $м^{-1}$.

За розміром частинок дисперсні системи поділяють на *ультрамікрогетерогенні* або *колоїдно-дисперсні* ($a = 10^{-9} – 10^{-7}$ м), *мікрогетерогенні* ($a = 10^{-7} – 10^{-4}$ м), *грубодисперсні* ($a > 10^{-4}$ м). Ці дисперсні системи значно відрізняються за своїми властивостями.

9.2. Питома поверхня

Дисперсність і питома поверхня є одними з основних характеристик дисперсних систем. Вони зв'язані між собою прямо пропорційною залежністю:

$$S_{\text{пит}} = k\,D,$$

де *k* — коефіцієнт пропорційності.

Питому поверхню знаходять як відношення поверхні частинки до її об'єму або маси:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{V},\ \text{м}^{-1},\ \text{або}\ S_{\text{пит}} = \frac{S}{m}, \text{м}^2/\text{кг}.$$

Питома поверхня дисперсної системи із сферичними частинками може бути обчислена за рівнянням

$$S_{\text{пит}} = \frac{3}{r}\ \text{м}^{-1}, \tag{9.1}$$

або

$$S_{\text{пит}} = \frac{3}{r\rho}\ \text{м}^2/\text{кг}, \tag{9.2}$$

де r — радіус частинки; ρ — густина дисперсної фази.

Якщо частинки мають форму куба з ребром a, то

$$S_{\text{пит}} = \frac{6}{a}\ \text{м}^{-1}, \tag{9.3}$$

або

$$S_{\text{пит}} = \frac{6}{a\rho}\ \text{м}^2/\text{кг}. \tag{9.4}$$

9.3. Будова колоїдної міцелі

Кінетичною та структурною одиницею в ультрамікрогетерогенних системах (золях) є *міцела.* В основі міцели лежить нерозчинний в дисперсійному середовищі *агрегат,* який складається з m молекул речовини дисперсної фази.

Поверхня агрегату завдяки вибірковій адсорбції іонів електроліту-стабілізатора, поверхневій дисоціації функціональних груп або особливому орієнтуванню полярних молекул на міжфазній межі набуває певного заряду. При цьому на поверхні твердої фази адсорбуються іони, що входять до її складу, або ізоморфні іони. n іонів, які надають заряд агрегату, утворюють шар, який називається ***потенціалвизначаючим***. Агрегат із потенціалвизначаючим шаром іонів складає *ядро* міцели.

Одна частина протиіонів ($n - x$), розташованих безпосередньо біля поверхні ядра, перебуває під впливом сил електростатичного і адсорбційного притягання і утворює щільний шар, який називається ***адсорбційним***. Ядро з адсорбційним шаром протиіонів складає колоїдну частинку (гранулу).

Друга частина протиіонів (x) під дією теплового руху розповсюджується в глибину фази і утворює *дифузний шар.* Колоїдна частинка із дифузним шаром протиіонів складає міцелу, яка є в цілому електронейтральною.

Формулу міцели золю йодиду срібла, стабілізованого надлишком йодиду калію, можна записати у такому вигляді:

9.4. Оптичні властивості

Найбільш характерним оптичним явищем для високодисперсних систем є розсіяння світла. Згідно з теорією Релея для золів діелектриків із сферичними частинками, радіус яких менший за довжину хвилі падаючого світла, інтенсивність розсіяного світла визначають за таким рівнянням:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \qquad (9.5)$$

де $I_р$ — інтенсивність розсіяного світла; I_0 — інтенсивність падаючого світла; ν — частинкова концентрація (число частинок у 1 м^3); V — об'єм частинки; n_1 і n_0 — показники заломлення відповідно дисперсної фази і дисперсійного середовища; λ — довжина світлової хвилі.

Рівняння Релея лежить в основі оптичних методів визначення розмірів частинок і концентрації дисперсної фази.

Так, підрахувавши за допомогою ультрамікроскопа число частинок ν в певному об'ємі золю V, можна знайти радіус r сферичних частинок або довжину ребра a кубічних частинок:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi\nu\rho}}; \qquad (9.6)$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{cV}{\nu\rho}}, \qquad (9.7)$$

де c — масова концентрація золю; η — густина дисперсної фази.

9.5. Молекулярно-кінетичні властивості

До молекулярно-кінетичних властивостей дисперних систем відносять: броунівський рух, дифузію, осмотичний тиск, рівноважний розподіл частинок за висотою в полі тяжіння.

Тепловий рух частинок дисперсної фази в колоїдних і мікрогетерогенних системах називається ***броунівським***. Він виникає внаслідок зіткнення молекул середовища з частинками дисперсної фази. Число ударів молекул середовища або їх інтенсивність з одного боку будуть більшими, ніж з іншого, і частинка почне переміщуватися в напрямку рівнодіючої усіх сил. Внаслідок великого числа ударів частинка змінює напрямок руху дуже часто.

Кількісною характеристикою броунівського руху є ***середнє зміщення (зсув)*** $\overline{\Delta}$ за деякий час t. Зв'язок між середнім зміщенням частинки $\overline{\Delta}$ за час t і коефіцієнтом дифузії D був знайдений Ейнштейном—Смолуховським і виражається рівнянням

$$\overline{\Delta}^2 = 2Dt, \qquad (9.8)$$

де t — час, за який проходить зміщення частинок.

Коефіцієнт дифузії для сферичних частинок, радіусом r, можна обчислити за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \qquad (9.9)$$

де k — стала Больцмана; η — в'язкість дисперсійного середовища.

Об’єднавши (9.8) і (9.9), маємо

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi\eta r}}, \qquad (9.10)$$

що дозволяє визначити радіус частинок дисперсних систем, якщо експериментально визначені усі інші величини.

Осмотичний тиск ультрамікрогетерогенних систем залежить від числа частинок в одиниці об'єму і не залежить від їх приро-

ди і маси і визначається за законом Вант-Гоффа, який у застосуванні до таких систем, має вигляд

$$\pi = \frac{m_з \cdot RT}{m_0 \cdot V \cdot N_A} = \nu \frac{RT}{N_A} = \nu\, kT\,, \qquad (9.11)$$

де $m_з$ — маса дисперсної фази (загальна); m_0 — маса частинки; V — об'єм системи; ν — частинкова концентрація; N_A — число Авогадро; k — стала Больцмана.

У дисперсних системах, де відсутня здатність до хаотичного руху частинок ($d > 5$ мкм), останні завдяки дії сили тяжіння будуть поступово осідати (спливати) доти, поки повністю не випадуть в осад. Швидкість руху сферичної частинки, вільно осідаючої під дією сили тяжіння, знаходять за допомогою рівняння

$$\upsilon = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}\,, \qquad (9.12)$$

де g — прискорення сили тяжіння; ρ і ρ_0 — густина частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно; r — радіус частинки; η — в'язкість дисперсійного середовища.

Рівняння (9.12) широко використовується у седиментаційному аналізі для визначення розміру частинок при накопиченні осаду у седиментометрі:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta\,\upsilon}{2(\rho - \rho_0)g}}\,, \qquad (9.13)$$

де υ — швидкість руху частинки, яку знаходять із відношення шляху h до часу t, за який цей шлях був пройдений.

При спостереженні за процесом осідання частинок в ультрацентрифузі

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln(x_2 / x_1)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 t}}\,, \qquad (9.14)$$

де ω — кутова швидкість обертання ротора; x_1 і x_2 — відстань частинок від осі обертання на початку досліду і через проміжок часу t відповідно.

9.6. Електрокінетичні явища

При накладанні електричного поля на ультрамікрогетерогенну (ліофобну) дисперсну систему спостерігається рух твердих

частинок дисперсної фази відносно рідкого дисперсійного середовища. Ядро міцели разом із адсорбційним шаром протиіонів (гранула) рухається до одного електрода, а протиіони дифузного шару — до другого.

Рух дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища під дією електричного поля називається ***електрофорезом***.

Швидкість електрофорезу залежить від величини електрокінетичного потенціалу ζ (дзета-потенціалу) і визначається за рівнянням Гельмгольца — Смолуховського:

$$u_0 = \varepsilon_0 \varepsilon E \zeta / \eta, \qquad (9.15)$$

де u_0 — лінійна швидкість руху фаз; ε_0 — електрична стала, що дорівнює $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ε — діелектрична проникність середовища; E — напруженість електричного поля; ζ – дзета-потенціал; η — в'язкість середовища.

Швидкість руху дисперсної фази, віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називається ***електрофоретичною рухомістю***:

$$u_{\text{ефр}} = \frac{u_0}{E} = \frac{h}{tE} = \frac{hl}{tU} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}, \qquad (9.16)$$

де h — шлях, пройдений дисперсною фазою (частинкою) за час t; l — відстань між електродами; U — прикладена різниця потенціалів.

Рівняння Гельмгольца — Смолуховського частіше записують відносно ζ-потенціалу:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon E} = \frac{\eta u_{\text{ефр}}}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{\eta h l}{\varepsilon_0 \varepsilon t U}. \qquad (9.17)$$

Рух дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази під дією електричного поля називається ***електроосмосом***.

Швидкість руху дисперсійного середовища, віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називається ***електроосмотичною рухомістю***:

$$u_{\text{еор}} = \frac{u_0}{E} = \frac{\upsilon}{SE} = \frac{\upsilon l}{SU} = \frac{\upsilon l}{S\, IR} = \frac{\upsilon l \kappa S}{S\, I\, l} = \frac{\upsilon \kappa}{I} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}, \qquad (9.18)$$

де υ — об'ємна швидкість течії середовища ($\upsilon = u_0 S$); S — площа поперечного перерізу капілярів; I — сила струму; R — електричний опір; κ — питома електрична провідність.

У цьому випадку ζ-потенціал обчислюють за рівнянням

$$\zeta = \frac{\eta u_{\text{еор}}}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\eta \kappa \upsilon}{\varepsilon \varepsilon_0 I}. \qquad (9.19)$$

Механічний рух дисперсної фази відносно дисперсійного середовища (седиментація) викликає виникнення електричної різниці потенціалів, яку називають ***потенціалом седиментації*** і визначають за рівнянням

$$U_{\text{с}} = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \kappa}, \qquad (9.20)$$

де ρ і ρ_0 — густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно; g — прискорення сили тяжіння; φ — об'ємна частка дисперсної фази, що для сферичних частинок радіусом r і кількістю ν в одиниці об'єму дорівнює $\frac{4}{3}\pi r^3 \nu$.

Якщо різниця потенціалів виникає при русі дисперсійного середовища відносно дисперсної фази, то її називають ***потенціалом протікання***:

$$U_{\text{п}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta p}{\eta \kappa}, \qquad (9.21)$$

де p — тиск, який викликає переміщення дисперсійного середовища (рідини).

9.7. Коагуляція

Ультрамікрогетерогенні (ліофобні) дисперсні системи — це системи з дуже розвиненою питомою поверхнею дисперсної фази і великим надлишком поверхневої енергії, що обумовлює їх термодинамічну нестійкість. В таких системах з тією чи іншою швидкістю проходять спонтанні процеси, що ведуть до зменшення поверхні поділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем, тобто до укрупнення частинок.

Укрупнювання частинок може відбуватися в результаті їх перекристалізації, або коагуляції, тобто злипання їх між собою з утворенням більш великих агрегатів, або зливання рідких частинок (коалесценції). Коагуляція (коалесценція) може проходити під впливом різних факторів, але найбільш часто коагуляцію викликає додавання електроліту. Та найменша концентрація електроліту (у ммоль/л), яка необхідна для явної коагуляції золю за деякий час, називається **"*порогом коагуляції*":**

$$\gamma = \frac{c_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_{\text{золю}}}, \qquad (9.22)$$

де $c_{\text{ел}}$ — концентрація введеного електроліту; $V_{\text{ел}}$ — об'єм його розчину, що спричинив коагуляцію; $V_{\text{золю}}$ — об'єм золю взятого для дослідження.

Коагулюючою частиною електроліту є той його іон, який несе заряд, протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), тобто для позитивних золів — аніон, а для негативних — катіон. Коагулююча дія іона тим сильніша, чим більший його заряд (правило Шульце — Гарді).

Кінетика коагуляції описується рівнянням Смолуховського:

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0 t}, \qquad (9.23)$$

або

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + t/\theta}, \qquad (9.24)$$

де ν_t — сумарне число частинок дисперсної фази в одиниці об'єму до часу t; ν_0 — початкова кількість частинок; k — константа швидкості коагуляції; θ — час половинної коагуляції,

$$\theta = \frac{1}{k\ \nu_0}. \qquad (9.25)$$

Приклади розв'язання задач

1. Визначте питому поверхню порошку тетрацикліну (в $м^2/кг$), якщо частинки його осідають у водному середовищі на відстань 0,235 м за 1500 с (маючи на увазі, що частинки мають сферичну форму). Густина тетрацикліну — 1,57; води — 1 $г/см^3$; в'язкість води $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Розв'язання. Визначаємо радіус частинок за рівнянням (9.13):

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}235}{2 \cdot (1{,}57 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9{,}81 \cdot 1500}} = 1{,}123 \cdot 10^{-5}\,\text{м} = 11{,}23\,\text{мкм}.$$

Знаходимо питому поверхню за рівнянням (9.2):

$$S_{\text{пит}} = \frac{3}{1{,}123 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}57 \cdot 10^3} = 170{,}15\,\text{м}^2/\text{кг}.$$

2. Золь сульфату барію одержаний при змішуванні розчинів сульфату калію і нітрату барію за реакцією подвійного обміну із надлишком $Ba(NO_3)_2$. Запишіть формулу міцели отриманого золю і вкажіть, які із присутніх у розчині іонів утворюють: потенціалвизначаючий, адсорбційний і дифузний шар іонів?

Розв'язання. Напишемо рівняння реакції отримання золю сульфату барію:

$$Ba(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2KNO_3.$$

У зв'язку з надлишком у розчині $Ba(NO_3)_2$ іони Ba^{2+} за рахунок вибіркової адсорбції на поверхні кристалів $BaSO_4$ утворюють потенціалвизначаючий шар, а іони NO_3^- — адсорбційний і дифузний.

Формула міцели така:

3. Золь йодиду срібла отриманий при додаванні до 0,5 л 0,02 М розчину KI 0,25 л 0,01 М розчину $AgNO_3$. Які заряд колоїдних частинок золю і будова міцели?

Розв'язання. Напишемо рівняння реакції отримання золю йодиду срібла:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3.$$

Формула міцели і заряд частинок AgI буде залежати від того, який із розчинів електролітів взятий в надлишку (є стабілізатором).

В 0,5 л 0,02 М розчину KI міститься 0,5·0,02 = 0,01 моль, а в 0,25 л 0,01 М розчину $AgNO_3$ — 0,25·0,01 = 0,0025 моль.

У надлишку взято KI, отже, міцела має будову

$$\{m[AgI]\,n\,I^-\,(n-x)\,K^+\}^{x-}\,xK^+.$$

Заряд колоїдних частинок золю негативний.

4. Порівняйте інтенсивність розсіяного світла емульсій бензину у воді (показник заломлення дисперсної фази n_1 = =1,430) і тетрацикліну у воді (n_1 = 1,550) при 293 К. Показник заломлення дисперсійного середовища n_0 = 1,333. Розмір частинок і концентрація емульсій однакові.

Розв'язання. Інтенсивність розсіяного світла визначаємо за рівнянням (9.5). Позначивши інтенсивність розсіяного світла емульсії бензину у воді I_1, а тетрацикліну — I_2, маємо

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\left(\dfrac{1{,}430^2 - 1{,}333^2}{1{,}430^2 + 2 \cdot 1{,}333^2}\right)^2}{\left(\dfrac{1{,}550^2 - 1{,}333^2}{1{,}550^2 + 2 \cdot 1{,}333^2}\right)^2} = \frac{2{,}29 \cdot 10^{-3}}{11{,}02 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{4{,}82}.$$

Отже, емульсія тетрацикліну розсіює світло у 4,82 разів інтенсивніше, ніж емульсія бензину.

5. В об'ємі $5 \cdot 10^{-11}$ м^3 колоїдного розчину сірки методом поточної ультрамікроскопії визначено 120 частинок. Масова концентрація колоїдного розчину $8{,}5 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3, густина дисперсної фази $1 \cdot 10^3$ кг/м^3. Визначте радіус частинок, якщо вони мають форму сфери.

Розв'язання. Визначаємо радіус частинок сірки в колоїдному розчині за рівнянням (9.6):

$$r = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 120 \cdot 1 \cdot 10^3}} = 9{,}20 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

6. Обчисліть середнє зміщення (зсув) частинки гідрозолю сірки за 5 с при 295 К, якщо радіус частинки 10 нм, в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Розв'язання. Знаходимо коефіцієнт дифузії за рівнянням (9.9):

$$D = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 295}{6 \cdot 3{,}14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-9}} = 2{,}16 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Розраховуємо середнє зміщення ($\overline{\Delta}$) за рівнянням (9.8):

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2 \cdot 2{,}16 \cdot 10^{-11} \cdot 5} = 1{,}470 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 14{,}70 \text{ мкм}.$$

7. Обчисліть осмотичний тиск гідрозолю золота з концентрацією 1г/дм^3 при 293 К, якщо дисперсність частинок 100 мкм$^{-1}$, а густина золота 19,3 г/см^3 (форма частинок сферична).

Розв'язання. Обчислюємо радіус частинок:

$$D = \frac{1}{2r};\ r = \frac{1}{2 \cdot 100 \cdot 10^6} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 5 \text{ нм}.$$

Знаходимо масу однієї частинки. Для сферичних частинок

$$m_0 = \tfrac{4}{3}\pi r^3 \rho.$$

Отже,

$$m = \tfrac{4}{3} \cdot 3{,}14 \cdot (5 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 19{,}3 \cdot 10^3 = 1{,}01 \cdot 10^{-20} \text{ кг}.$$

Обчислюємо осмотичний тиск за рівнянням (9.11):

$$\pi = \frac{1 \text{ кг} \cdot 8{,}31 \text{ Н} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 293 \text{ К}}{\text{м}^3\ 1{,}01 \cdot 10^{-20} \text{кг} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = \frac{2{,}43 \cdot 10^3 \text{ Н}}{6{,}08 \cdot 10^3 \text{ м}^2} = 0{,}40 \text{ Па}.$$

8. Частинки бентоніту дисперсністю 0,9 мкм$^{-1}$ осідають у водному середовищі під дією сили тяжіння. Обчисліть час осідання частинок на відстань 0,05 м, якщо густина бентоніту 2,15·10^3 кг/м^3, густина середовища 1,15·10^3 кг/м^3, в'язкість середовища 1,5·10^{-3} Па·с. У скільки разів швидше осядуть частинки на ту ж відстань у відцентровому полі, якщо відстань частинок від осі обертання на початку досліду дорівнює 0,10 м, а ротор ультрацентрифуги обертається зі швидкістю 800 об/с.

Розв'язання. Обчислюємо радіус частинки:

$$D = \frac{1}{2r};\ r = \frac{1}{2 \cdot 0{,}9 \cdot 10^6} = 5{,}5 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Знаходимо час осідання частинок з рівняння (9.12), враховуючи, що $\upsilon = \dfrac{h}{t} = \dfrac{0{,}05}{t}$:

$$t = \frac{9 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}05}{2 \cdot (5{,}5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot (2{,}15 - 1{,}15) \cdot 10^3 \cdot 9{,}81} = 1{,}13 \cdot 10^5 \text{ с}.$$

Для частинок, осідаючих у відцентровому полі, вірне співвідношення (9.14). Знаходимо відстань частинок від осі обертання через проміжок часу t':

$$x_2 = x_1 + h = 0{,}10 + 0{,}05 = 0{,}15 \text{ м}.$$

Обчислюємо кутову швидкість:

$$\omega = 2\pi \cdot n = 2 \cdot 3{,}14 \cdot 800 = 5024 \text{ рад·с}^{-1}.$$

Знаходимо час осідання частинок у відцентровому полі з рівняння (9.14):

$$t' = \frac{9 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(0{,}15/0{,}10)}{2 \cdot (5{,}5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot (2{,}15 - 1{,}15) \cdot 10^3 \cdot 5024^2} = 0{,}36 \text{ с}.$$

Співвідношення часу осідання частинок дорівнює:

$$\frac{t}{t'} = \frac{1{,}13 \cdot 10^5}{0{,}36} = 3{,}1 \cdot 10^5.$$

9. Знайдіть електрокінетичний потенціал частинок золю гідроксиду заліза за такими даними електрофорезу: за 6 хв частинки золю під дією електричного поля зміщуються до аноду на 7 мм, відстань між електродами — 20 см, прикладена різниця потенціалів — 100 В, діелектрична проникність середовища — 78,2, в'язкість середовища — $8{,}94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Розв'язання. Електрокінетичний потенціал знаходимо за рівнянням (9.17):

$$\zeta = \frac{8{,}94 \cdot 10^{-4} \cdot 7 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^{-2}}{8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 78{,}2 \cdot 6 \cdot 60 \cdot 100} = 50{,}26 \cdot 10^{-3} \text{ В} = 50{,}3 \text{ мВ}.$$

10. Гідрозоль $Al(OH)_3$ стабілізований надлишком $AlCl_3$. Який об'єм (у літрах) K_2CrO_4 з концентрацією 0,005 моль/л потрібно додати до 0,05 л золю, щоб викликати його явну коагуляцію? Який із іонів електроліту чинить коагулюючу дію? Поріг коагуляції гідрозолю $Al(OH)_3$ дорівнює 0,15 ммоль/л.

Розв'язання. Об'єм електроліту — коагулятора K_2CrO_4 знаходимо за рівнянням (9.22):

$$V_{ел} = \frac{0{,}15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0{,}05 \text{ л}}{0{,}005 \text{ моль/л}} = 0{,}0015 \text{ л}.$$

Запишемо формулу міцели, щоб визначити заряд колоїдної частинки:

$$\left\{m\left[\mathrm{Al(OH)_3}\right]n\ \mathrm{Al^{3+}}\ 3(n-x)\ \mathrm{Cl^-}\right\}^{3x+}3x\ \mathrm{Cl^-}.$$

Заряд колоїдної частинки — позитивний. Заряд, протилежний заряду колоїдної частинки, має $\mathrm{CrO_4^{2-}}$-іон, він і чинить коагулюючу дію.

11. При коагуляції гідрозолю розчином хлориду натрію за 15 хв число частинок зменшилось вдвічі. Обчисліть число частинок у 1м^3 золю через 5 хв, якщо початкова кількість частинок становила $2{,}69\cdot10^{14}$.

Розв'язання. Знаходимо константу швидкості коагуляції за рівнянням (9.25):

$$k=\frac{1}{15\cdot2{,}69\cdot10^{14}}=2{,}48\cdot10^{-16}\ \text{м}^3/\text{хв}.$$

Обчислюємо кількість частинок за рівнянням (9.23):

$$\nu_t=\frac{2{,}69\cdot10^{14}}{1+2{,}48\cdot10^{-16}\cdot2{,}69\cdot10^{14}\cdot5}=2{,}02\cdot10^{14}.$$

Задачі

1. У скільки разів дисперсність частинок сульфадимезину, молотого на струйному млині, більше за дисперсність частинок сульфадимезину фармакопейного, якщо питомі поверхні їх порошків відповідно дорівнюють 3800 і 230 м^2/кг (форма частинок сферична, густина 1,80 г/см^3) ?

2. Важливою фізико-хімічною характеристикою порошку є його питома поверхня. Від неї залежить стабільність при зберіганні, здатність до пресування і швидкість розчинення порошку. Як відрізняються питомі поверхні порошків левоміцетину, що випускається трьома заводами, якщо дисперсності частинок дорівнюють 0,0461; 0,0476; 0,0565 мкм$^{-1}$ (форма частинок сферична, густина 1,52 г/см^3)?

3. Для приготування лікарської мазі на основі бентоніту необхідно визначити дисперсність частинок бентоніту за такими даними: час осідання частинок у водному середовищі на відстань 0,1 м становить $2{,}35 \cdot 10^5$ с, густина бентоніту — 2,1 г/см^3, густина середовища — 1,1 г/см^3, в'язкість середовища — $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с (форма частинок сферична).

4. Концентрація гідрозолю срібла — 1 г/дм^3, густина срібла — 10,5 г/см^3, частинки мають форму куба з довжиною ребра 5,0 нм. Скільки частинок міститься в 1 дм^3 золю? Яка питома поверхня частинки (м$^{-1}$)? Який осмотичний тиск золю при 293 К?

5. Яка дисперсність частинок фенацетину, якщо питома поверхня порошку фенацетину 162 м^2/кг, а густина — 1,33 г/см^3 (форма частинок сферична)?

6. Обчисліть питому поверхню частинок аеросилу (форма сферична), якщо час їх осідання на відстань 1 см становить 100 с? Густина дисперсної фази — 2,7, дисперсійного середовища — 1,1 г/см^3, в'язкість дисперсійного середовища $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

7. Яка дисперсність частинок тальку, якщо питома поверхня порошку тальку: а) $2 \cdot 10^2$ м^2/кг; б) $2 \cdot 10^3$ м^2/кг; в) $2 \cdot 10^4$ м^2/кг. Густина тальку — 2,7 г/см^3, частинки порошку мають сферичну форму. Який із порошків краще використовувати для шкірних присипок?

8. Для приготування лікарської бовтанки на основі оксиду цинку, необхідно визначити дисперсність частинок ZnO за такими даними: час осідання частинок у водному середовищі на 1 см становить 30 с; густина ZnO — 4 г/см^3; густина середовища — 1 г/см^3; в'язкість середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с (форма частинок сферична).

9. Визначте питому поверхню порошку сульфату барію (в розрахунку на одиницю маси), якщо частинки $BaSO_4$ осідають у водному середовищі на 20 см за 20 хв. Густина сульфату барію становить 4,5, води — 1г/см^3, в'язкість води — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с (форма частинок сферична).

10. Концентрація гідрозолю золота — 2 г/дм^3, густина золота — 19,3 г/см^3, частинки мають сферичну форму із радіусом $5 \cdot 10^{-9}$ м. Скільки частинок міститься в 1 м^3 золю? Яка питома поверхня частинок (у м$^{-1}$)?

11. Напишіть формулу міцели гідрозолю, отриманого конденсаційним методом за допомогою хімічної реакції із вказаним стабілізатором (табл. 9.1) та визначте іони, що утворюють потенціалвизначаючий, адсорбційний та дифузний шари.

12. Як зміниться інтенсивність світлорозсіяння емульсією соєвої олії у воді при заміні червоного світла (λ = 630 нм) на синє (λ = 420 нм)? Світлорозсіяння проходить відповідно до рівняння Релея, а інтенсивність падаючих монохроматичних пучків світла однакова.

13. Методом поточної ультрамікроскопії в об'ємі $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ мм^3 підраховано 60 частинок масляного туману лікарської речовини. Обчисліть радіус частинок аерозолю, враховуючи, що вони сферичні, якщо масова концентрація аерозолю дорівнює $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3, а густина дисперсної фази 0,93 г/см^3.

14. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивності розсіяння світла двома емульсіями з однаковим радіусом частинок та концентрацією: бензолу у воді (показник заломлення дорівнює 1,501) і н-пентану у воді (показник заломлення 1,382). Показник заломлення води дорівнює 1,333.

15. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивності розсіяння світла двома емульсіями лікарських речовин із однаковим радіусом частинок та концентрацією у воді. Показник заломлення дисперсної фази першої емульсії дорівнює 1,709, другої — 1,405, показник заломлення води —1,333.

16. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивності розсіяння світла двома емульсіями лікарських речовин із однаковим радіусом частинок та концентрацією у воді. Показник заломлення дисперсної фази першої емульсії дорівнює 2,052, другої — 1,549, показник заломлення води —1,333.

17. При досліджені аерозолю лікарської речовини із концентрацією $1 \cdot 10^{-7}$ кг/дм^3 і густиною дисперсної фази 2,0 г/см^3 методом поточної ультрамікроскопії в об'ємі $2 \cdot 10^{-11}$ м^3 нараховано 80 частинок. Розрахуйте середній розмір частинок аерозолю, припустивши, що вони мають форму куба.

18. При дослідженні гідрозолю золота із концентрацією $8 \cdot 10^{-6}$ кг/м^3 і густиною дисперсної фази 20 г/см^3 методом поточної ультрамікроскопії в об'ємі $2 \cdot 10^{-11}$ м^3 нараховано 80 частинок. Розрахуйте середній розмір частинок гідрозолю, припустивши, що вони мають форму сфери.

19. При дослідженні гідрозолю лікарської речовини із концентрацією $5 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3 і густиною дисперсної фази 4,7 г/см^3 методом поточної ультрамікроскопії в об'ємі $2 \cdot 10^{-11}$ м^3 нараховано 100 частинок. Розрахуйте середній радіус частинок гідрозолю, припустивши, що вони мають форму сфери.

20. При дослідженні гідрозолю золота в ультрамікроскопі в об'ємі $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ м^3 налічено 10 частинок. Припустивши, що вони мають форму сфери, розрахуйте їх середній радіус. Концентрація золю $3 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3 , густина дисперсної фази 19,3 г/см^3 .

21. При дослідженні масляного туману лікарської речовини із концентрацією $2{,}0\cdot10^{-5}$ кг/дм^3 і густиною дисперсної фази 0,8 г/см^3 методом поточної ультрамікроскопії в об'ємі $1{,}2\cdot10^{-11}$ м^3 нараховано 50 частинок. Розрахуйте середній радіус частинок туману, вважаючи їх сферичними.

22. Обчисліть коефіцієнт дифузії D і середнє зміщення (зсув) $\overline{\Delta}$ високодисперсної суспензії каоліну у воді за час $t = 4$ с, якщо радіус частинки $r = 0{,}2$ мкм, а в'язкість води $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па·с при 293 К.

23. Обчисліть час, за який сферичні частинки сульфату барію осідають у воді на відстань 22,6 см, якщо питома поверхня порошку сульфату барію складає 142 м^2/кг, густина дисперсної фази — 4,5 г/см^3, дисперсійного середовища — 1 г/см^3, в'язкість води — $1\cdot10^{-3}$ Па·с.

24. Досліджуючи гідрозоль золота, Сведберг визначив середній зсув частинок золота $\overline{\Delta} = 8{,}3$ мкм за 4 с при 293 К. Яка дисперсність частинок золю? Чому дорівнює коефіцієнт дифузії частинок (в'язкість дисперсійного середовища при 293 К дорівнює $1\cdot10^{-3}$ Па·с)?

25. Головна перевага аерозолів як форми застосування різних лікарських речовин полягає у високій дисперсності і рухливості частинок дисперсної фази — факторів, що в певній мірі підвищують їх фармакологічну активність. Обчисліть коефіцієнт дифузії частинок високодисперсного аерозолю евкаліптової олії ($r = 0{,}5$ мкм) при 293 К. В'язкість газового дисперсійного середовища $\eta = 1{,}8\cdot10^{-5}$ Па·с.

26. Обчисліть, за який час частинки гідрозолю срібла осядуть на 1см, якщо дисперсність частинок становить 10 мкм$^{-1}$. Густина дисперсної фази дорівнює 10,5, а дисперсійного середовища — 1,0 г/см^3; в'язкість дисперсійного середовища — $1\cdot10^{-3}$ Па·с.

27. Розрахуйте середнє зміщення частинок золю золота за 3 с, якщо радіус частинок — 44 нм, в'язкість дисперсійного середовища — $1\cdot10^{-3}$ Па·с, температура — 298 К.

28. Розрахуйте радіуси монодисперсних фракціонованих частинок суспензії лікарської речовини, які осідають у воді під впливом сили тяжіння при 298 К, якщо густина частинок — $5 \cdot 10^3$ кг/м^3, густина води — 1 г/см^3 і в'язкість води — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Частинки осіли на 0,01 м у першому досліді за 10 с, у другому — за 5 хв, а у третьому — за 1 год.

29. Розрахуйте радіус частинок полідисперсної суспензії лікарської речовини, яка складається із трьох монодисперсних фракцій, що осідають у дисперсійному середовищі під впливом сили тяжіння при 298 К, якщо густина частинок — $1 \cdot 10^4$ кг/м^3, густина середовища — $1 \cdot 10^3$ кг/м^3, в'язкість середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Частинки монодисперсних фракцій осіли на 0,1 м за 5 с, 10 хв і за 1,5 год.

30. З якою швидкістю осідають частинки аерозолю лікарської речовини в повітрі при температурі 298 К, якщо радіус частинок становить 50 мкм; 0,5 мкм? Густина частинок аерозолю — $2{,}35 \cdot 10^3$ кг/м^3, в'язкість повітря — $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Густиною повітря знехтувати.

31. Препарат "Ліпідін" — це 20 % емульсія соняшникової олії у воді, стабілізована рослинним фосфатиділхоліном. Стабілізатор утворює із жировими мікрокаплями структури, які називаються ліпосомами. Розмір ліпосом "Ліпідіну" d = 0,5 мкм. Знайдіть середнє зміщення $\overline{\Delta}$ ліпосом за 3 с при 298 К, якщо в'язкість середовища $8{,}94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

32. Частинки бентонітової глини мають електрокінетичний потенціал 21,5 мВ. На яку відстань зміститься частинки через 15 хв, якщо відстань між електродами в приладі для електрофорезу — 25 см, напруга на електродах — 100 В, в'язкість середовища — $8{,}94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, діелектрична проникність середовища — 78,2.

33. Обчисліть об'єм розчину хлориду калію, перенесений через мембрану із кварцу за 30 хв, якщо електрокінетичний потенціал поверхні кварцу — 63,5 мВ, сила току — $4 \cdot 10^{-4}$ А,

питома електрична провідність розчину — $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ См·м$^{-1}$, в'язкість — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діелектрична проникність — 80,1.

34. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок аеросилу за результатами електрофорезу: за 30 хв частинки зміщуються до аноду на 19,5 мм, відстань між електродами дорівнює 25 см, напруга на електродах — 110 В, діелектрична проникність середовища — 80,1, в'язкість середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

35. Розрахуйте лінійну швидкість руху частинок золю сульфіду миш'яку (III), якщо електрокінетичний потенціал дорівнює 0,085 В, різниця потенціалів на електродах — 240 В, а відстань між електродами — 0,2 м; в'язкість дисперсійного середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діелектрична проникність середовища — 81.

36. Електрокінетичний потенціал частинок гідрозолю лікарської речовини, визначений методом електрофорезу, дорівнює 0,075 В. Розрахуйте електрофоретичну швидкість руху частинок золю, якщо в'язкість дисперсійного середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а діелектрична проникність середовища — 81.

37. Розрахуйте переміщення (у метрах) частинок золю лікарської речовини при електрофорезі за 600 с, якщо ζ = 0,042 В, напруга на електродах — 240 В, відстань між електродами — 0,30 м, діелектрична проникність середовища — 81, в'язкість середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

38. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок золю сульфіду миш'яку (III) за експериментальними даними проведеного електрофорезу: швидкість руху частинок — $1{,}70 \cdot 10^{-5}$ м/с, напруженість електричного поля — 800 В/м, діелектрична проникність середовища — 81, в'язкість дисперсійного середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

39. Під дією електричного струму напругою 150 В забарвлена межа золю лікарської речовини за 720 с переміщується на 0,020 м. Відстань між електродами — 0,2 м, в'язкість дисперсійного середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діелектрична проникність середовища — 81. Розрахуйте електрокінетичний потенціал.

40. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок колоїдного розчину лікарської речовини при напруженості електричного поля 400 В/м, діелектричній проникності середовища — 70, в'язкості дисперсійного середовища — $1{,}5\cdot10^{-3}$ Па·с та лінійній швидкості — $1{,}4\cdot10^{-5}$ м/с.

41. Водний розчин хлориду калію під тиском $2{,}7\cdot10^{4}$ Па проходить крізь колодієву мембрану. Обчисліть потенціал течії, якщо ζ-потенціал дорівнює 68 мВ, питома електрична провідність середовища — 0,141 См·м$^{-1}$, діелектрична проникність — 80,1, в'язкість — $8{,}94\cdot10^{-4}$ Па·с.

42. У три пробірки налито по 10 мл гідрозолю лікарської речовини. Щоб викликати явну коагуляцію золю, необхідно додати до першої пробірки 1,0 мл розчину KCl із концентрацією 0,1 моль/л, до другої — 1,5 мл розчину NaCl із концентрацією 0,1 моль/л, до третьої — 2,5 мл розчину LiCl із концентрацією 0,1 моль/л. Розрахуйте пороги коагуляції золю електролітами та зробіть оцінку коагулюючої дії різних іонів однакового заряду.

43. У три пробірки налито по 5 мл золю гідроксиду заліза (III). Коагуляція золю настає, якщо додати до першої пробірки 1,05 мл розчину KCl із концентрацією 0,5 моль/л, до другої — 3,0 мл розчину K_2SO_4 із концентрацією 0,02 моль/л, до третьої — 0,9 мл розчину K_3PO_4 із концентрацією 0,003 моль/л. Розрахуйте пороги коагуляції золю електролітами, визначте знак заряду колоїдної частинки золю та зробіть оцінку коагулюючої дії іонів.

44. У дві пробірки налито по 50 мл гідрозолю лікарської речовини. Щоб викликати явну коагуляцію золю необхідно додати до першої пробірки 5 мл розчину KCl із концентрацією 0,1 моль/л, до другої — 25 мл розчину K_2SO_4 із концентрацією 0,01 моль/л. Розрахуйте пороги коагуляції золю електролітами, визначте знак заряду колоїдної частинки та зробіть оцінку коагулюючої дії іонів.

45. До 100 мл 0,3 % розчину NaCl (ρ = 1 г/см^3) додано 25 мл розчину $AgNO_3$ із концентрацією 0,01 моль/л. Для вивчення процесу коагуляції до одержаного гідрозолю додали розчини електролітів: KBr, $Ba(NO_3)_2$, K_2CrO_4, $MgSO_4$, $AlCl_3$. Для

якого з доданих електролітів золь буде мати найменший поріг коагуляції ? Відповідь мотивуйте.

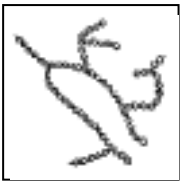
46. Гідрозоль $Al(OH)_3$ стабілізований надлишком $AlCl_3$. Який об'єм (л) K_2CrO_4 із концентрацією 0,002 моль/л треба додати до 10 мл золю, щоб викликати його коагуляцію? Який з іонів електроліту обумовлює коагулюючу дію? Поріг коагуляції золю 0,63 ммоль/л.

47. Золь сульфату барію отриманий при зливанні рівних об'ємів розчинів хлориду барію і сірчаної кислоти. Який розчин взятий у більшій концентрації, якщо поріг коагуляції золю хлоридом магнію менше за поріг коагуляції гексаціанофератом (III) калію? Відповідь мотивуйте.

48. Час половинної коагуляції суспензії бентонітової глини становить 323 с. Розрахуйте число частинок в 1 л суспензії через 600 с, якщо початкове число частинок становило $5 \cdot 10^{11}$.

49. При коагуляції високодисперсної суспензії каоліну кількість частинок за 3 хв зменшилась на 40 %. Обчисліть час половинної коагуляції, якщо початкова кількість частинок в 1 л становила $5 \cdot 10^{11}$.

50. Константа швидкості швидкої коагуляції золю сірки розчином хлориду алюмінію $k = 5{,}2 \cdot 10^{-15}$ л·с$^{-1}$; початкове число частинок в 1 л становило $1{,}6 \cdot 10^{15}$. Скільки частинок міститься в 1 л золю через 8 с?



Глава 10
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ ТА ЇХ РОЗЧИНИ

10.1. Молекулярна маса високомолекулярних речовин (ВМР)

Середньочисельна молекулярна маса

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} N_i}, \qquad (10.1)$$

де N_i — число молекул з молекулярною масою M_i; n — число фракцій.

Середньомасова молекулярна маса

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{n} N_i M_i}. \qquad (10.2)$$

Коефіцієнт полідисперсності ВМР

$$K_M = \frac{M_w}{M_n}. \qquad (10.3)$$

Осмометричний метод визначення молекулярної маси

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc, \qquad (10.4)$$

де π — осмотичний тиск, Па; M — молярна маса полімеру, г/моль; c — масова концентрація розчину, г/м^3; b — коефіцієнт, що залежить від природи полімеру та розчинника.

$$\lim_{c\to 0}\frac{\pi}{c}=\left[\frac{\pi}{c}\right]=\frac{RT}{M};\ M=\frac{RT}{\left[\frac{\pi}{c}\right]}. \qquad (10.5)$$

Значення $\left[\frac{\pi}{c}\right]$ знаходять екстраполяцією залежності

$$\frac{\pi}{c}=f(c)\ \text{ до } c=0.$$

Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси. Відносна в'язкість розчину ВМР

$$\eta_{\text{відн}}=\frac{\rho\, t}{\rho_0\, t_0}, \qquad (10.6)$$

де ρ_0 і ρ — густина відповідно розчинника і розчину; t_0 і t — час витікання певного об'єму розчинника і розчину (за віскозиметром).

Для розведених розчинів $\rho \approx \rho_0$ і рівняння (10.6) набуває вигляду

$$\eta_{\text{відн}}=\frac{t}{t_0}. \qquad (10.7)$$

Питома в'язкість **розчину ВМР**

$$\eta_{\text{пит}}=\eta_{\text{відн}}-1. \qquad (10.8)$$

Приведена в'язкість

$$\eta_{\text{пр}}=\frac{\eta_{\text{пит}}}{c}, \qquad (10.9)$$

де c — масова концентрація розчину, г/л.

Екстраполяцією залежності $\eta_{\text{пр}} = f(c)$ до c = 0 знаходять характеристичну в'язкість:

$$[\eta]=\lim_{c\to 0}\eta_{\text{пр}}. \qquad (10.10)$$

Для розрахунку молекулярної маси ВМР застосовують узагальнене рівняння Штаудінгера (рівняння Марка — Куна — Хаувінка):

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \qquad (10.11)$$

де M — молекулярна маса полімеру; K і α — константи для даного гомологічного ряду полімеру і розчинника.

10.2. Кінетика набухання ВМР

Ступінь обмеженого набухання ВМР:

$$\alpha = \frac{m}{m_0} \qquad (10.12)$$

або

$$\alpha = \frac{V}{V_0}, \qquad (10.13)$$

де m і V — маса і об'єм поглиненого розчинника; m_0 і V_0 — ті ж величини для сухого зразка ВМР.

Константа швидкості набухання ВМР:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}, \qquad (10.14)$$

де $\alpha_{\max}$ і α_t — максимальна ступінь набухання і ступінь набухання у момент часу t відповідно.

Приклади розв'язання задач

1. Визначте молекулярну масу полівінілхлориду за такими даними (T = 298 К):

$c \cdot 10^{-3}$ г/м^3	4,0	6,0	10,0	14,0
π, Па	69,58	107,8	196,98	295,96

Розв'язання. Розрахуємо значення $\frac{\pi}{c}$:

$c \cdot 10^{-3}$, г/м^3	4,0	6,0	10,0	14,0
$\frac{\pi}{c} \cdot 10^3$, Па·м^3·г$^{-1}$	17,39	17,97	19,70	21,14

Значення $\left[\frac{\pi}{c}\right]$ знаходимо екстраполяцією залежності $\frac{\pi}{c} = f(c)$ до $c = 0$, використовуючи метод найменших квадратів:

$$\left[\frac{\pi}{c}\right] = 15{,}79\cdot10^{-3}\ \text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{г}^{-1}.$$

Молярну масу обчислюємо за рівнянням (10.5):

$$M = \frac{8{,}314\cdot298\cdot10^3}{15{,}79} = 1{,}57\cdot10^5\ \text{г/моль}.$$

Молекулярна маса полівінілхлориду дорівнює $1{,}57\cdot10^5$.

2. При 25 °С за допомогою капілярного віскозиметра Оствальда визначили час витікання (t) розчинів натурального каучуку в бензолі різної концентрації (c):

c, г/л	0	1,2	2,0	2,5	3,1
t, с	76,0	88,3	97,0	102,7	109,7

Розрахуйте молекулярну масу каучуку, якщо у рівнянні Штаудінгера константи дорівнюють: $K = 5{,}02\cdot10^{-5}$ і $\alpha = 0{,}67$.

Розв'язання. За рівняннями (10.7, 10.8, 10.9) розрахуємо відносну, питому і приведену в'язкість розчинів каучуку в бензолі:

c, г/л	1,2	2,0	2,5	3,1
$\eta_{\text{відн}}$	1,162	1,276	1,351	1,443
$\eta_{\text{пит}}$	0,162	0,276	0,351	0,443
$\eta_{\text{пр}}$, л/г	0,135	0,138	0,140	0,143

Характеристичну в'язкість знаходимо за лінійною залежністю $\eta_{\text{пр}} = f(c)$ (10.10), застосувавши метод найменших квадратів:

$$[\eta] = 0{,}130.$$

Молекулярну масу обчислюємо за рівнянням (10.11):

$$M_r = \sqrt[0{,}67]{\frac{0{,}130}{5{,}02\cdot10^{-5}}} = 1{,}24\cdot10^5.$$

3. Вивчено залежність характеристичної в'язкості $[\eta]$ водних розчинів поліакриламіду, який використовують як матрицюносій лікарських речовин при виготовленні плівок для очей, від молекулярної маси полімеру і одержано такі дані:

$[\eta]$, л/г	0,73	1,34	3,49	7,71
M_r	125900	251180	794330	2511880

Визначте константи K і α у рівнянні Штаудінгера.

Розв'язання. Приведемо рівняння (10.11) до лінійного вигляду:

$$\ln [\eta] = \ln K + \alpha \ln M.$$

Розрахуємо значення $\ln M$ і $\ln [\eta]$:

$\ln M$	11,7432	12,4339	13,5853	14,7365
$\ln [\eta]$	–0,3147	0,2927	1,2499	2,0425

Знаходимо параметри лінійної залежності $\ln [\eta] = f(\ln M)$ за методом найменших квадратів:

$$\ln K = -9{,}5401; \quad K = 7{,}19 \cdot 10^{-5}; \quad \alpha = 0{,}79.$$

4. Визначте константу набухання і ступінь набухання натурального каучуку в етиловому спирті через 1 год, якщо при 25 °С одержали такі дані:

t, хв	5	30	90	150	210	∞
α_t	0,33	1,15	2,33	2,91	3,25	3,25

Розв'язання. Згідно з рівнянням (10.14) залежність $\ln \dfrac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$ від t є лінійною:

$$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t} = k\, t.$$

Розрахуємо $\ln \dfrac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$:

t, хв	0	5	30	90	150
$\ln \dfrac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$	0	0,0953	0,3853	1,0508	1,6752

Константу швидкості набухання (кутовий коефіцієнт прямої (10.14)) знаходимо за методом найменших квадратів:

$$k = 1{,}11 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}.$$

Ступінь набухання через 1 год (60 хв) обчислюємо за рівнянням (10.14):

$$1{,}11\cdot10^{-2}\cdot60=\ln\frac{3{,}25}{3{,}25-\alpha_t};\quad \alpha_t=1{,}58.$$

5. Зразок ацетилфталілцелюлози (АФЦ), яку використовують для покриття при виготовленні кислотостійких таблеток, містить 5 г ВМР з молекулярною масою 58600 і 5 г ВМР з молекулярною масою 190200. Розрахуйте середньочисельну і середньомасову молекулярні маси, а також коефіцієнт полідисперсності АФЦ у даному зразку.

Розв'язання. Розрахуємо кількість молекул АФЦ у кожній фракції зразку:

$$N_1=5:58600\cdot6{,}02\cdot10^{23}=5{,}12\cdot10^{19};$$

$$N_2=5:190200\cdot6{,}02\cdot10^{23}=1{,}58\cdot10^{19}.$$

За рівнянням (10.1) розрахуємо середньочисельну молекулярну масу:

$$\overline{M}_n=\frac{5{,}12\cdot10^{19}\cdot58600+1{,}58\cdot10^{19}\cdot190200}{5{,}12\cdot10^{19}+1{,}58\cdot10^{19}}=89552.$$

За рівнянням (10.2) знаходимо середньомасову молекулярну масу:

$$\overline{M}_w=\frac{5{,}12\cdot10^{19}\cdot58600^2+1{,}58\cdot10^{19}\cdot190200^2}{5{,}12\cdot10^{19}\cdot58600+1{,}58\cdot10^{19}\cdot190200}=124597.$$

Коефіцієнт полідисперсності K_M визначаємо за рівнянням (10.3):

$$K_M=\frac{124597}{89552}=1{,}4.$$

6. Ступінь набухання ВМР об'ємом 5 см^3 змінюється з часом таким чином:

t, год	1	2	3	4	5	6
α	0,34	0,58	0,74	0,85	0,91	0,93

Розрахуйте швидкість набухання через 2 год після початку набухання і об’єм розчинника, поглиненого зразком за 3,5 год.

Розв'язання. Швидкість набухання можна визначити за рівнянням

$$\upsilon_t = \frac{dV}{dt},$$

де V — об'єм поглиненого розчинника у час t.

З рівняння (10.13) випливає, що

$$V = \alpha V_0,$$

де V_0 — об'єм сухого зразка.

Отже,

$$\upsilon_t = \frac{d(\alpha V_0)}{dt} = V_0 \cdot \frac{d\alpha}{dt}.$$

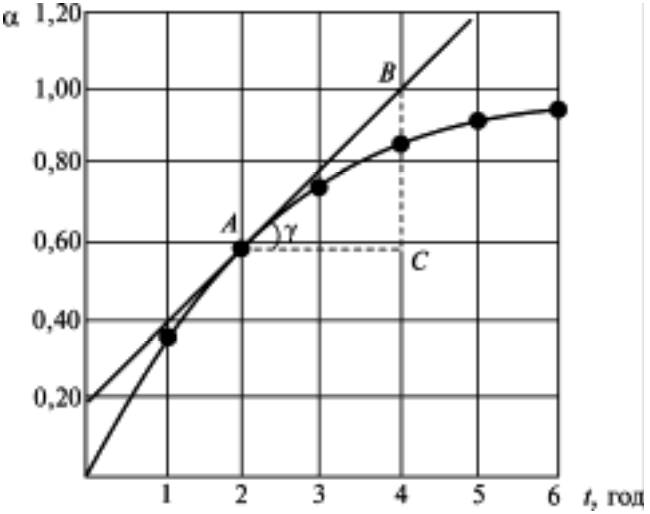


Рис. 10.1. Залежність ступеня набухання від часу

Значення $\frac{d\alpha}{dt}$ знаходимо як тангенс кута нахилу дотичної до кривої $\alpha = f(t)$ у точці, відповідній t = 2 год (рис. 10.1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{BC}{AC} = \frac{1{,}0 - 0{,}58}{2} = 0{,}21.$$

Таким чином, швидкість набухання через 2 год дорівнює

$$\upsilon_t = 5 \cdot 0{,}21 = 1{,}05 \text{ см}^3/\text{год}.$$

Об'єм розчинника поглиненого за 3,5 год, розраховуємо за рівнянням (10.13), визначивши попередньо за графіком ступінь набухання через t = 3,5 год:

$$V = 0{,}80 \cdot 5 = 4{,}0 \text{ см}^3.$$

7. Осмотичний тиск водного розчину з масовою часткою гемоглобіну ω = 5 % при 10 °С дорівнює 7315 Н/м^2. Визначте молекулярну масу гемоглобіну (густину розчину прийняти рівною 1 г/мл).

Розв'язання. Молярну масу гемоглобіну розраховуємо за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT,$$

де c — молярна концентрація, моль/м^3,

$$c = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10^4}{M};$$

$$\pi = \frac{\omega \cdot \rho \cdot RT \cdot 10^4}{M};$$

$$M = \frac{\omega \cdot \rho \cdot RT \cdot 10^4}{\pi};$$

$$M = \frac{5 \cdot 1 \cdot 8{,}314 \cdot 283 \cdot 10^4}{7315} = 1{,}61 \cdot 10^4 \text{ г/моль.}$$

$$M_r = 1{,}61 \cdot 10^4.$$

8. До якого електрода буде переміщуватися частинка желатину при електрофорезі, якщо його ізоелектрична точка дорівнює 4,7, а pH розчину становить 4,1?

Розв'язання. Залежно від pH розчину макроіони білка мають позитивний (у кислому середовищі за рахунок груп — NH_3^+) або негативний (у лужному середовищі за рахунок груп — COO^-) заряд:

$$RNH_2COOH + H^+ \rightarrow RNH_3^+COOH; \quad (1)$$

$$RNH_2COOH + OH^- \rightarrow RNH_2COO^- + H_2O. \quad (2)$$

pH розчину менший за ізоелектричну точку, тому дисоціація білка проходить за рівнянням (1). Отже, частинка желатину заряджається позитивно і переміщується при електрофорезі до катода.

Задачі

1. Водний розчин поліакриламіду, який застосовують для виготовлення очних крапель, містить 0,5 г ВМР з молекулярною масою 250000 і 1 г ВМР з M = 5000000. Знайдіть середньочисельну і середньомасову молекулярні маси, а також коефіцієнт полідисперсності ВМР.

2. Водний розчин полівінілового спирту (ПВС), що застосовують як пролонгатор дії антибіотиків, характеризується таким вмістом ВМР з різною молекулярною масою:

Маса ПВС, г	3	1,5	4
Молекулярна маса	45000	100000	400000

Знайдіть середньочисельну і середньомасову молекулярні маси, а також коефіцієнт полідисперсності ПВС.

3. У зразку ВМР містяться 0,5 молярної частки з молекулярною масою 100000 і 0,5 молярної частки з молекулярною масою 200000. Розрахуйте середньочисельну і середньомасову молекулярні маси наведеного зразка.

4. Обчисліть середньочисельну і середньомасову молекулярні маси зразка ВМР, який містить 1 г ВМР з $M_r = 10^4$ і 1 г ВМР з $M_r = 10^6$.

5. Полідисперсний розчин ВМР характеризується таким розподілом:

Число молекул	10	7	24	16
Молекулярна маса	25000	17000	31000	49000

Розрахуйте $\overline{M_n}$ і $\overline{M_w}$.

6. Розрахуйте осмотичний тиск водного розчину полівінілового спирту з концентрацією 0,5 г/л при 298 К, якщо молекулярна маса полімеру M_r = 45200.

7. Чому дорівнює осмотичний тиск водного розчину, що містить 5 г/л яйцевого альбуміну (M_r = 44000), при 25 °С?

8. Білок плазми крові людини (альбумін) має молекулярну масу 69000. Розрахуйте осмотичний тиск розчину, що містить 2 г цього білка в 100 мл, при 25 °С.

9. При вимірюванні осмотичного тиску γ-глобуліну при 37 °С одержано такі дані:

Концентрація γ-глобуліну c, г/м^3	$19{,}24 \cdot 10^4$	$12{,}35 \cdot 10^4$	$5{,}81 \cdot 10^4$
Осмотичний тиск π, Па	4438	2479	1097

Знайдіть молекулярну масу γ-глобуліну.

10. Розчин з концентрацією білку гемоглобіну 1 г/л має осмотичний тиск 36,5 Па при 25 °С. Визначте молекулярну масу гемоглобіну.

11. Осмотичний тиск водного розчину з масовою часткою гемоглобіну 1 % при 15 °С дорівнює 489,211 Па. Знайдіть молекулярну масу гемоглобіну ($\rho = 1$ г/мл).

12. У результаті висолювання радіус частинок білку збільшився у 27 разів. Визначте, як зміниться осмотичний тиск розчину.

13. Визначте молекулярну масу ВМР за даними вимірювання осмотичного тиску (π) залежно від концентрації розчину (c) при 300 К (табл. 10.1).

Таблиця 10.1

Номер варіанту	Дані задачі				
13.1	c, г/л	1	4	8	11
	π, Па	44	304	944	1639
13.2	c, г/л	1	4	8	11
	π, Па	68	400	1144	1936
13.3	c, г/л	1	4	8	11
	π, Па	92	500	1344	2200

Закінчення табл. 10.1

Номер варіанту	Дані задачі

13.4	c, г/л	1	4	8	11
	π, Па	111	568	1472	2365
13.5	c, г/л	1	4	8	11
	π, Па	130	648	1632	2585

14. Знайдіть молекулярну масу етилцелюлози, якщо для її розчинів в аніліні осмометричним методом при 298 К одержано такі дані:

c, г/л	2,0	4,0	6,0	10,0
π, Па	98	198,94	304,78	528,22

15. При вивченні концентраційної залежності осмотичного тиску розчинів полістиролу в толуолі при 293 К одержано такі дані:

c, г/л	3,0	5,0	8,0	10,0
π, Па	94,1	164,4	269,5	341,1

Визначте молекулярну масу полімеру.

16. Розрахуйте молекулярну масу полівінілового спирту, який входить до складу лікарського препарату "Полідез", що використовується як дезінтоксикаційний засіб. Характеристична в'язкість розчину препарату дорівнює 0,25 л/г, а константи в рівнянні Штаудінгера дорівнюють: $K = 5{,}9 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0{,}63$.

17. Характеристична в'язкість розчину натурального каучуку в бензолі $[\eta] = 0{,}129$ л/г. Обчисліть молекулярну масу каучуку, якщо константи дорівнюють: $K = 5{,}02 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}67$.

18. Розрахуйте характеристичну в'язкість водного розчину полівінілового спирту, якщо його молекулярна маса 20 000, а константи в рівнянні Штаудінгера дорівнюють: $K = 5{,}9 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0{,}63$.

19. Знайдіть молекулярну масу ацетилцелюлози в аніліні, якщо при 25 °С за допомогою капілярного віскозиметра одержано такі дані:

c, г/л	1,0	2,5	3,3	4,0
$\eta_{відн}$	1,24	1,88	2,35	2,84

Константи в рівнянні Штаудінгера дорівнюють: $K = 6{,}9 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}72$.

20. Розрахуйте константу K у рівнянні Штаудінгера для гемоглобіну, розчиненого у воді, якщо молекулярна маса білка 64500, характеристична в'язкість розчину $[\eta] = 0{,}22$ л/г, $\alpha = 0{,}72$.

21. Характеристична в'язкість розчину полівінілацетату в ацетоні $[\eta] = 0{,}21$ л/г, молекулярна маса ВМР дорівнює 75200, константа рівняння Штаудінгера $\alpha = 0{,}67$. Обчисліть значення константи K.

22. Знайдіть молекулярну масу поліметилметакрилату в бензолі, за такими даними:

c, л/г	1,0	1,4	1,8	2,0
$\eta_{пит}$	0,408	0,602	0,796	0,904

Константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}77$.

23. При вивченні залежності характеристичної в'язкості розчинів бутилкаучуку в бензолі від молекулярної маси полімеру одержано такі дані:

$[\eta]$, л/г	1,55	3,09	4,36	6,91
M_r	50120	199530	398100	977240

Визначте константи K і α в рівнянні Штаудінгера.

24. За даними залежності характеристичної в'язкості бензольних розчинів натурального каучуку від його молекулярної маси при 25 °С розрахуйте константи K і α в рівнянні Штаудінгера:

$[\eta]$, л/г	3,51	5,66
M_r	550000	1120000

25. Для полівінілхлориду (ПВХ), що застосовується в технології виготовлення упаковок лікарських трав, в ацетоні при 25 °С рівняння Штаудінгера має вигляд $[\eta] = 4{,}2 \cdot 10^{-4} M^{0{,}65}$. Розрахуйте молекулярну масу фракції ПВХ, якщо характеристична в'язкість дорівнює 0,22 л/г.

26. Визначте константи α і K узагальненого рівняння Штаудінгера для синтетичного каучуку, розчиненого в толуолі, за такими даними:

$\overline{M_r}$	25000	31800	39500	57000	100000	224000	380000
$[\eta]$, л/г	0,30	0,35	0,40	0,48	0,71	1,16	1,76

27. Розрахуйте константи K і α рівняння Штаудінгера для поліізобутилену за такими даними:

$\overline{M_r}$	463000	1260000
$[\eta]$, л/г	2,06	4,30

28. Знайдіть K і α рівняння Штаудінгера за даними залежності характеристичної в'язкості розчинів поліізобутилену в CCl_4 при 30 °С від молекулярної маси:

$\overline{M_r}$	1260000	463000	110000	92700	48000	10000	9550	7080
$[\eta]$, л/г	4,30	2,06	0,78	0,73	0,43	0,15	0,138	0,115

29. Встановлено, що зв'язок між характеристичною в'язкістю розчину поліізобутилену і його середньою молекулярною масою $\overline{M_r}$ при 20 °С описується формулою $[\eta] = 3{,}60 \cdot 10^{-4} \times \times M^{0{,}64}$. Визначте молекулярну масу фракції поліізобутилену в розчині з характеристичною в'язкістю 1,80 л/г.

30. Розрахуйте молекулярну масу полівінілацетату в бензолі за такими даними: $[\eta]$ — характеристична в'язкість, яка дорівнює 0,225 л/г, константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 5{,}7 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}70$.

31. Обчисліть молекулярну масу полівінілацетату в хлороформі, використовуючи такі дані: характеристична в'язкість $[\eta]$ дорівнює 0,340 л/г; $K = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}71$.

32. Розрахуйте молекулярну масу полівінілового спирту за даними віскозиметричного методу. Характеристична в'язкість дорівнює 0,15 л/г. Константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 4{,}53 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}74$.

33. Визначте молекулярну масу полістиролу в толуолі, використовуючи експериментальні дані віскозиметричного методу ($K = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0{,}69$):

c, г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
t, с	97,6	115,1	120,2	124,5	129,8	134,9

34. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу за величиною характеристичної в'язкості $[\eta]$ = 0,105 л/г. Розчинник — толуол, константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}69$.

35. Знайдіть молекулярну масу нітроцелюлози за даними віскозиметричного методу. Характеристична в'язкість розчину нітроцелюлози в ацетоні $[\eta]$ = 0,204 л/г, константи рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 0{,}89 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}90$.

36. Визначте характеристичну в'язкість водних розчинів полісахариду за такими даними:

c, г/л	0,18	0,16	0,14	0,07	0,03
$\eta_{пит}$	0,099	0,080	0,064	0,021	0,0063

37. Обчисліть величину константи K узагальненого рівняння Штаудінгера, якщо відомо, що середня молекулярна маса ВМР $\overline{M_r}$ = 50200, характеристична в'язкість його розчину $[\eta]$ = 0,215 л/г, константа $\alpha = 0{,}75$.

38. Розрахуйте молекулярну масу полімеру за даними віскозиметрії, якщо характеристична в'язкість його водного розчину $[\eta]$ = 1,10 л/г. Константи узагальненого рівняння Штаудінгера дорівнюють: $K = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0{,}67$.

39. При 25 °С за допомогою капілярного віскозиметра Оствальда одержано такі дані залежності часу витікання від концентрації полістиролу в толуолі:

c, г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
t, с	97,6	115,1	120,2	124,5	129,8	134,9

Обчисліть молекулярну масу полістиролу, якщо константи в рівнянні Штаудінгера дорівнюють: $K = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0{,}69$.

40. При вивченні кінетики набухання агар-агару у воді при 25 °С одержано такі дані:

t, хв	60	120	180	240	∞
α_t	2,12	2,84	3,16	3,30	3,36

Знайдіть константу швидкості набухання.

41. Розрахуйте константу швидкості набухання вулканізованого каучуку в чотирихлористому вуглеці за такими даними:

t, хв	5	30	90	150	∞
α_t	0,22	1,16	2,32	2,89	3,23

42. Константа швидкості набухання желатину у воді дорівнює $2{,}01 \cdot 10^{-2}$ хв$^{-1}$. Обчисліть максимальний ступінь набухання, якщо через 5 хв від початку процесу $\alpha_t = 0{,}32$.

43. Визначте напрямок переміщення молекул білка при електрофорезі, якщо ізоелектрична точка білка дорівнює 4,1, а pH його водного розчину — 6,2. Відповідь мотивуйте.

44. Розрахуйте константу швидкості набухання ВМР за даними залежності ступеня набухання (α) від часу (t).

Номер варіанту	Дані задачі						
44.1	t, год	1	2	3	4	5	∞
	α	0,34	0,58	0,74	0,85	0,91	0,93
44.2	t, год	1	2	3	4	5	∞
	α	0,50	0,76	0,96	1,10	1,19	1,22

45. Обчисліть швидкість набухання ВМР через 2,5 год після початку набухання і об'єм розчинника, що поглинув зразок за 3,5 год, за даними кінетики набухання зразка ВМР об'ємом 5 $см^3$.

Номер варіанту	Дані задачі						
45.1	t, год	1	2	3	4	5	6
	α	0,34	0,58	0,74	0,85	0,91	0,93
45.2	t, год	1	2	3	4	5	6
	α	0,50	0,76	0,96	1,10	1,19	1,22

46. Розрахуйте молекулярну масу вірусу, якщо при 0 °С в'язкість розчину дорівнює $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ Па·с; коефіцієнт дифузії і густина частинок вірусу становлять відповідно $0{,}5 \cdot 10^{-11}$ $м^2/с$ і 1 $г/см^3$.

47. Знайдіть молекулярну масу віскози, якщо при t = 18 °С коефіцієнт дифузії та густина частинок віскози дорівнюють відповідно 0,0695 $см^2$/на добу і 2,39 г/мл, а в'язкість розчину віскози становить 0,00115 Па·с.

48. До якого електрода буде переміщуватися частинка білка при електрофорезі, якщо його ізоелектрична точка дорівнює 4,0, а pH розчину становить 5,0?

49. При якому значенні pH із розчину, що містить глобулін, альбумін і колаген, ізоелектричні точки яких дорівнюють відповідно 7,0; 4,9 і 4,0, можна виділити альбумін? Як це можна здійснити?

50. У розчин з концентрацією іонів водню, що дорівнює $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, помістили білок гістон, ізоелектричний стан якого досягається при pH = 8,5. Визначте знак заряду макроіона гістону в цьому розчині і напрямок його переміщення в електричному полі.

Глава 11
КОМПЛЕКСНІ ЗАДАЧІ

1. Розрахуйте молярну і питому теплоти випаровування етанолу, якщо тиск насиченої пари C_2H_5OH при температурах 70 і 80 °С відповідно дорівнює 72,114 і 108,231 кПа. Визначте температуру кипіння етанолу при нормальному атмосферному тиску. Обчисліть зміну ентропії випаровування спирту при його температурі кипіння.

2. Однією з причин неадекватності терапевтичної дії лікарських речовин є їх існування в декількох поліморфних модифікаціях. За допомогою рентгенографії і термічного аналізу було встановлено, що кофеїн має дві поліморфні модифікації, причому низькотемпературна форма II при 150 °С переходить у форму I із поглинанням 5,11 кДж/моль теплоти. Обчисліть зміну ентропії для ізотермічного фазового переходу II $\rightarrow$ I.

3. Осмотичний тиск водного розчину пірогалолу $C_6H_3(OH)_3$ становить 60,820 кПа при 20 °С. До 1 л цього розчину додали 0,2 л н-амілового спирту і струшували до встановлення рівноваги. Визначте температуру кристалізації водного шару (ρ = 1 г/мл), якщо коефіцієнт розподілу пірогалолу між н-аміловим спиртом і водою

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 2{,}9$$

при 20 °С.

4. На підставі значень констант розподілу саліцилової кислоти між циклогексаном і водою, визначених при різних температурах, розрахуйте теплоту екстракції:

К	0,096	0,138	0,156	0,200	0,250	0,360	0,540
Т, К	297,0	302,5	305,0	309,0	313,0	320,0	328,0

5. Обчисліть pH і осмотичний тиск при 298 К водного розчину, що містить в 1л 0,01 г нікотинової кислоти C_5H_4NCOOH (вітамін РР). pK кислоти дорівнює 4,85 при 298 К.

6. Обчисліть загальний тиск над системою етанол — дихлоретан при 323 К, якщо відомі значення парціальних тисків при різних молярних частках компонентів (табл. 11.1).

Таблиця 11.1

$x_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}\cdot10^{-4}$, Па	$p_{C_2H_4Cl_2}\cdot10^{-4}$, Па	$x_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}\cdot10^{-4}$, Па	$p_{C_2H_4Cl_2}\cdot10^{-4}$, Па
0	0	3,113	0,6	2,155	2,464
0,1	1,139	2,860	0,7	2,260	2,249
0,2	1,773	2,740	0,8	2,417	1,843
0,3	1,953	2,686	0,9	2,672	1,147
0,4	2,025	2,652	1,0	2,960	0
0,5	2,085				

Побудуйте графіки залежності парціальних p_i і загального $p_{заг}$ тисків насиченої пари від складу системи і співставте їх з графіками залежності $p_{заг} = f(x_i)$ і $p_i = f(x_i)$ для бінарних розчинів, що підлягають закону Рауля. Поясніть причину явища, яке спостерігається. При якому тиску почне кипіти суміш, в якій молярна частка етанолу становить 35% при 323 К?

7. Хлороформ і діетиловий ефір застосовують як засоби для інгаляційного наркозу. Значення парціальних тисків насиченої пари компонентів у рівноважній системі хлороформ — діетиловий ефір при 298 К такі:

$x_{(C_2H_5)_2O}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$p_{(C_2H_5)_2O}\cdot10^{-4}$, Па	0,000	0,460	1,287	2,666	4,093	5,333
$p_{CHCl_3}\cdot10^{-4}$, Па	1,933	1,480	0,920	0,460	0,165	0,000

Накресліть графіки залежності загального і парціального тисків насиченої пари від складу розчину. Поясніть причину відхилення від закону Рауля. Знайдіть p_i компонентів і $p_{заг}$ над сумішшю, що

складається з 0,300 кг хлороформу і 0,300 кг діетилового ефіру при 298 К.

8. При виробництві барбітурових препаратів як відходи утворюються суміші, що містять диметилформамід і етанол. З метою вибору оптимальних умов проведення регенерації вказаних компонентів були визначені склади рідини і пари при різних температурах і нормальному атмосферному тиску (табл. 11.2). За даними табл. 11.2 побудуйте діаграму кипіння системи диметилформамід — етанол при нормальному атмосферному тиску. Визначте температуру кипіння суміші, що містить 5 моль диметилформаміду і 5 моль етанолу і рівноважний стан при даній температурі. При якій температурі закінчиться перегонка цієї суміші і яким буде склад останньої краплі рідкої фази?

Таблиця 11.2

t, °C	Молярні частки C_2H_5OH при рівновазі	
	Рідка фаза	Пара
153,0	0	0
138,5	0,15	0,54
134,0	0,20	0,66
126,5	0,30	0,79
119,0	0,40	0,87
115,5	0,45	0,90
108,5	0,55	0,94
99,0	0,70	0,97
94,0	0,80	0,98
89,0	0,85	0,99
85,5	0,90	0,99
81,5	0,95	0,99
78,5	1,00	1,00

9. Взаємна розчинність фенолу і води виражається такими даними (ω_1 і ω_2 — масова частка фенолу в насичених рідких фазах, багатих водою і фенолом):

t, °C	20	25	30	40	45	50	55	60	65	68,8
ω_1, %	8,40	8,71	8,92	9,78	10,62	12,08	13,88	17,10	22,26	35,90
ω_2, %	72,24	71,38	69,95	66,81	65,02	62,83	60,18	56,10	49,34	35,90

Побудуйте діаграму стану для системи вода — фенол і проаналізуйте її за допомогою правила фаз Гіббса. Визначте критичну температуру розчинності і склад системи, що їй відповідає. До якої температури слід охолодити розчин з масовою часткою фенолу 10 %, що перебуває при 70 °С, щоб утворилась нова фаза? Який максимальний вміст фенолу у водному розчині при 20 °С відповідає гомогенній системі?

10. Розчин толуолу в бензолі можна вважати ідеальним. При 303 К тиск пари бензолу складає $1{,}603 \cdot 10^4$ Па, а тиск пари толуолу — $0{,}489 \cdot 10^4$ Па. Побудуйте графік залежності парціальних тисків бензолу і толуолу і загального тиску над системою від складу, вираженого у молярних частках. За графіком визначте тиск пари над системою, в якій молярна частка бензолу становить 50%. Порівняйте одержане значення із розрахованим.

11. При 298 К тиск пари тетрахлориду вуглецю CCl_4 дорівнює $1{,}9066 \cdot 10^4$ Па, для хлороформу $CHCl_3$ — $2{,}653 \cdot 10^4$ Па. Вказані рідини утворюють розчини близькі до ідеальних. Побудуйте графік залежності парціальних тисків CCl_4 і $CHCl_3$ та загального тиску від складу розчину, вираженого у молярних частках. Розрахуйте загальний тиск пари над розчином, який містить 1 моль CCl_4 і 3 моля $CHCl_3$, порівняйте із графічно знайденим $p_{заг}$.

12. Визначте масу водяної пари, яка необхідна для перегонки 1 кг камфори, якщо суміш камфори і води при атмосферному тиску кипить при 90 °С. При цій температурі тиск насиченої пари камфори дорівнює $0{,}36 \cdot 10^4$ Па, а тиск насиченої пари води — $9{,}78 \cdot 10^4$ Па.

13. Якою буде активність води у розчині, якщо при 373 К тиск водяної пари над розчином дорівнює $9{,}333 \cdot 10^4$ Па?

14. Чому дорівнює молярна електрична провідність 0,01 М водного розчину $AgNO_3$ при 25 °С, якщо його опір, виміряний в комірці із сталою $K = 10{,}93$ м$^{-1}$, становить 100 Ом? Розрахуйте уявну ступінь дисоціації $AgNO_3$ і осмотичний тиск розчину при 25 °С , якщо $\lambda^{\infty}_{AgNO_3} = 13{,}33$ См·м^2/кмоль.

15. Електричні рухливості іонів NH_4^+ і OH^- при нескінченному розведенні при 18 °С становлять відповідно $6{,}62\cdot10^{-8}$ і $17{,}7\cdot10^{-8}$ $м^2/с\cdot В$. Питома електрична провідність водного розчину NH_4OH з масовою часткою 4 % (ρ = 0,981 г/мл), дорівнює 0,1095 См/м. Розрахуйте pH розчину.

16. Розрахуйте питомий опір і pH ін'єкційного розчину нікотинової кислоти C_5H_4NCOOH (водний розчин з масовою часткою кислоти 1 %, (ρ = 1,002 г/мл), якщо граничні електричні провідності іонів H^+ і $C_5H_4NCOO^-$ при 25 °С становлять відповідно 34,98 і 2,01 $См\cdot м^2/кмоль$, а ступінь електролітичної дисоціації кислоти в розчині α = 0,015.

17. Напишіть рівняння і обчисліть константу рівноваги реакції, що проходить за стандартних умов у гальванічному елементі:

$$Pt\left|Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+\right\| Co^{3+}, Co^{2+}\left|Pt,\right.$$

якщо

$$\varphi^0_{Mn^{2+}|MnO_4^-} = 1{,}51\ В,\ а\ \varphi^0_{Co^{2+}|Co^{3+}} = 1{,}81\ В.$$

18. Напишіть рівняння реакції, яка проходить у гальванічному елементі:

$$Cd\left|CdSO_4\right\|\underset{1{,}0\ M}{CuSO_4}\left|Cu.\right.$$

Розрахуйте при 25 °С константу рівноваги і зміну енергії Гіббса цієї реакції ($\varphi^0_{Cd|Cd^{2+}} = -0{,}403\ В$; $\varphi^0_{Cu|Cu^{2+}} = 0{,}337\ В$).

19. ЕРС гальванічного елемента

$$Zn\left|\underset{1{,}0\ M}{ZnSO_4}\right\|\underset{1{,}0\ M}{CuSO_4}\left|Cu\right.$$

при 25 °С становить 1,10 В. Запишіть рівняння реакції, що проходить в гальванічному елементі, розрахуйте її максимальну роботу.

20. Розрахуйте стандартну ЕРС гальванічного елемента

$$Pt\left|Fe^{2+}, Fe^{3+}\right|NH_4NO_3\left|Ag^+\right|Ag,$$

якщо константа рівноваги реакції

$$Fe^{2+} + Ag^+ = Fe^{3+} + Ag$$

при 25 °С дорівнює 2,98.

21. Для реакції етерифікації метоксіоцтової кислоти метанолом визначено константи швидкості прямої (k_1) і зворотної (k_2) реакцій при двох температурах:

t, ^{0}C	60	92
$k_1 \cdot 10^3$, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	1,43	4,03
$k_2 \cdot 10^3$, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	0,87	1,41

Обчисліть передекспоненціальні множники у рівняннях Арреніуса для прямої і зворотної реакцій, а також передекспоненціальний множник у рівнянні залежності константи рівноваги реакції етерифікації від температури.

22. При вивченні кінетики ацетолізу протипухлинного препарату діазокетону (ДК) було одержано дані, наведені в табл. 11.3.

Таблиця 11.3

$c_{0\,\text{ДК}} \cdot 10^2$, моль/л	$\upsilon_0 \cdot 10^6$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	E, кДж/моль	ΔH (298 К), кДж/моль	ΔS (298 К), Дж/(моль·К)
0,56	0,12			
1,76	0,47			
2,55	0,62	80,35	77,87	–55,0
3,68	1,02			

Визначте порядок реакції. Напишіть кінетичне рівняння реакції, обчисліть константу швидкості при 298 К. Розрахуйте швидкість υ_0 ацетолізу при початковій концентрації $c_0 = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Обчисліть ΔG активації при 298 К і константу швидкості при 320 К.

23. Метилформіат, що є напівпродуктом синтезу вітаміну А, може бути одержаний за реакцією етерифікації. Константи швидкості прямої (k_1) і зворотної (k_2) реакцій наведені в табл. 11.4. Обчисліть константи рівноваги реакції етерифікації при вказаних температурах і за їх значеннями визначте тепловий ефект реакції у даному температурному інтервалі. Визначте тепловий ефект реакцій. Розрахуйте енергії активації прямої і зворотної реакцій і тепловий ефект процесу етерифікації за значеннями енергій активації.

Таблиця 11.4

Константи	Температура, °С			
	18	40	60	80
$k_1 \cdot 10^3$, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	0,70	2,49	8,02	20,6
$k_2 \cdot 10^2$, хв$^{-1}$	0,63	2,57	9,81	30,1

24. Розрахуйте значення коефіцієнта дифузії міцел мила у воді при 313 К. Середній радіус міцел r = 163 нм, в'язкість води $\eta = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Який механізм миючої дії мила?

25. Визначте ККМ додецилсульфату натрію $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ за даними вимірювання поверхневого натягу водних розчинів при 293 К:

$c_{ПАР}$, моль/дм^3	2,16	3,96	6,60	8,30	9,30	9,80	10,2	11,2
σ, кДж/м^2	62,0	54,0	47,0	43,0	42,0	41,0	41,0	41,0

Наведіть схематично будову міцел ПАР у воді при концентрації більшій, ніж ККМ.

26. Визначте ККМ некаля за зміною мутності його розчинів наступних концентрацій:

$c \cdot 10^2$, %	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
τ	0,030	0,035	0,080	0,50	0,85	1,25	1,50	1,60

27. Полівінілпіролідон (ПВП) широко застосовується в медицині та фармацевтичній промисловості як стабілізатор емульсій і суспензій, для пролонгування дії багатьох лікарських речовин, як захисний засіб при опроміненні та ін. Густина водного розчину з масовою часткою ПВП 10 % становить 1,02 г/мл. Розрахуйте моляльність і молярність вказаного розчину, якщо його характеристична в'язкість $[\eta]$ = 0,29, а константи у рівнянні Штаудінгера дорівнюють: $K = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0{,}65$.

ВІДПОВІДІ ДО ЗАДАЧ

Глава 1

1. 2,29 кДж.
2. 2,95 кДж.
3. 3,51 кДж; $25{,}3 \cdot 10^3$ Па.
4. –28,09 кДж/моль.
5. 40,47 кДж.
6. 455,9 кПа.
7. 2,2 кДж.
8. $2{,}4318 \cdot 10^5$ Па.
9. 15,92 кДж.
10. 52,32 кДж.
11. 645,1 кДж.
12. –57,01 кДж/моль.
13. 0,58 кДж/моль.
14. –136,93 кДж/моль.
15. –547,82 кДж/моль.
16. –214,76 кДж; –209,80 кДж.
17. –311,29 кДж.
18. –87,76 кДж.
19. –236,9 кДж.
20. –66,53 кДж.
21. –5872,3 кДж/моль; –1708,1 кДж/моль.
22. –524,88 кДж/моль.
23. 43,1 кДж.
24. –2350,2 кДж/моль; –1154,2 кДж/моль.
25. –9992 кДж/моль.
26. 1) 49,15; 226,75; –631,1 кДж/моль; 2) 56,58; 226,75; –623,6 кДж/моль.
27. 1) –1545,2; 2) –1544,6 кДж/моль.
28. –1448,9 кДж/моль.
29. –13,94 кДж/моль.
30. 29,50 кДж.
31. 0,942 кДж/моль.
32. 30,31 Дж/(моль·К).
33. 281,7 кДж.
34. 39,75 кДж/моль.
35. –140,31 кДж.

Глава 2

1. 839,39 Дж/К.
2. 282,5 Дж/(моль·К).
3. 113,84 Дж/(моль·К).
4. 18,6 Дж/К.
5. 0,2077 Дж/(моль·К).
6. 102,10 Дж/(моль·К).
7. 2,424 Дж/К.
8. 100,34 Дж/моль.
9. –226,48 кДж/моль.
10. –55,0 Дж/(моль·К).
11. –23,76 кДж/моль; зліва направо.
12. –2801,59 кДж/моль; 259,29 Дж/(моль·К); –2878,86 кДж/моль.
13. 12,78 кДж.
14. –450,49 кДж.
15. –196,81 кДж.
16. –2704,6 кДж.
17. –19,67 кДж/моль.
18. –73,76 Дж/(моль·К).
19. –31,05 кДж.

20.1. –130,95 кДж.
20.2. –18,66 кДж.
20.3. –68,18 кДж.
20.4. 51,92 кДж.
20.5. –52,46 кДж.
20.6. 5,09 кДж.
20.7. 182,27 кДж.

21. –151,21; –3,64; –182,80; –136,06; –51,26 кДж/моль.

Глава 3

1. 1,646.
2. 0,845 моль.
3. 0,721 моль/л.
4. 7,29 л/моль.
5. 9,60 %.
6. 541,31 л/моль.
7. 28,12 г.
8. $5{,}55 \cdot 10^{-6}$ $Па^{-1}$; $3{,}798 \cdot 10^{-2}$ $м^3$/моль.
9. 0,312.
10. $2{,}561 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

11. 0,274 моль.
12. 7,593.
13. 20 %.
14. $3{,}679 \cdot 10^{4}$ Па.
15. $5{,}855 \cdot 10^{66}$ Па.
16. $5{,}86 \cdot 10^{4}$; ентропійний.
17. Не буде.
18. 14,00 кДж.
19. $6{,}63 \cdot 10^{32}$.
20. $8{,}12 \cdot 10^{28}$ $Па^{-10}$.
21. 4,561.

22.1. Справа наліво.
22.2. Система у стані рівноваги.
22.3. Справа наліво.

23.1. 38,36.
23.2. 41,62.
23.3. 43,79.
23.4. 91,59.
23.5. 95,59.

24.1. У зворотному.
24.2. Система у стані рівноваги.
24.3. У зворотному.

25. У прямому.
26. У прямому.
27. 21,9; –30,6 кДж/моль.

28.1. Зліва направо.
28.2. Справа наліво.

29. –22,67 кДж/моль; 57,42 Дж/(моль·К); так.
30. Буде.

31.1. –403,8 Дж/(моль·К).
31.2. –439,0 Дж/(моль·К).
31.3. –469,0 Дж/(моль·К).
31.4. –487,3 Дж/(моль·К).

32. 4,82; 11,81 кДж.
33. $3{,}16 \cdot 10^{11}$ $Па^{3}$.
34. –120,03 кДж/моль.
35. 29,95 кДж/моль; –97,08 Дж/(моль·К); 58,88 кДж/моль.
36. $2{,}51 \cdot 10^{-8}$ Па.
37. –13,48 кДж/моль; 51,39 кДж/моль; –225 Дж/(моль·К); 9,32.
38. –104,1 кДж.
39. $3{,}89 \cdot 10^{-4}$ $Па^{-2}$.
40. 35,071 кДж/моль; 45,875 кДж/моль; –36,26 Дж/(моль·К); 8,04.

41. 36,63 кДж/моль; $5{,}86 \cdot 10^{-7}$ моль/л.
42. –276,28 кДж; –131,18 Дж/К; –237,22 кДж; $3{,}77 \cdot 10^{36}$ $Па^{-1}$; –277,25 кДж; –133,70 Дж/К; –210,40 кДж; $9{,}45 \cdot 10^{16}$ $Па^{-1}$.
43. $6{,}56 \cdot 10^{7}$.
44. $7{,}49 \cdot 10^{3}$.
45. 35,34 кДж.
46. –66,54 кДж/моль; 2,96.

Глава 4

5. 42,52 кДж/моль; 426 К.
6. 27,5 кДж/моль; 3,0 %.
7. 60,95 кДж/моль.
8. $3{,}56 \cdot 10^{3}$ Па/К.
9. 28,33 кДж/моль; 34,7 °С.
10. 31,30 кДж/моль.
11. 35,72 кДж/моль.
12. 60,65 кПа.
13. 635 °С; 1; 540 °С; 28 % AgCl.
15. Hi; 60 % фенолу.
16. 73 % ментолу; $m_{розпл} = 0{,}74$ кг.
17. 58 % камфори; 0; 51 % камфори.
18. $m_{розпл} = 0{,}77$ кг.
19. $m_{розпл} = 0{,}57$ кг.
20. ~0,3 кг.
21. 1:1; 30 °С.
22. $m_{розпл} = 191$ г.
23. 41 °С; 10,6 г.
24. 75 г; 129 °С.
25. 92 °С.
26. 625 °С.
31. 3,96 л.
32. а) $7{,}72 \cdot 10^{-4}$ моль; б) $8{,}96 \cdot 10^{-4}$ моль.
33. 3.
34. 0,56 л.
35. $8{,}93 \cdot 10^{-2}$ г.
36. $1{,}68 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
37. 0,35 л.
38. 7,19 г.
39. 1,76 г/л.
40. 17,74 г.
41. 2,12; 1777.

42. 2 молекули.
43. 2,09; 10,0.
44. 1,63; 4,29.
45. 1,73; 21,0.
46. 0,59; 0,484.
47. $6{,}21 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
48. 1,09 г; 54,5 %.
49. 0,42 г; 2,69 л.
50. $CHCl_3$.
51. 0,26 г; 3.
52. Ні.
53. 1,02; 2,58.
54. 85,5; 2,32 л; 27.
55. 5,4 л.
56. $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ л.
57. $7{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $3{,}2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.
58. 0,25 г; 2.
59. 167,55 г.
60. 0,99; $7{,}86 \cdot 10^{-2}$; ні.
61. $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ %.
62. 0,278 г.
63. 7,06 г.

Глава 5

1. 0,9706; 0,0294.
2. 1 г; 99 г; 0,9985; 0,0015; 0,082 моль/кг; 0,0813 моль/л.
3. 0,975 і 0,025; 0,910 і 0,090; 0,813 і 0,187; 0,650 і 0,350.
4. Так.
5. 2,88 %; 3,25 %.
6. 1,81.
7. 19,28 г.
8. 0,83; $2{,}42 \cdot 10^6$ Па.
9. Не нижче –0,02 °С; 500 мл.
10. 0,9823 і 0,0177; 1,001 моль/кг; 0,982 моль/л; 545 г $CaCl_2$ і 4905 г H_2O.
11. 168,7 г/моль.
12. 1,154 моль/л.
13. 176,2 г/моль; 1,01 %.
14. 138,6 г/моль.
15. 138,8 г/моль.
16. 8.

17. 4.
18. –0,262 °C; сечовина.
19. 152,2 г/моль.
20.1. 100,128 °C.
20.2. 100,128 °C.
20.3. 100,128 °C.
21. 120,7 г/моль.
22. 15862,7 Па.
23. 1,03 %.
24. 0,94 %.
25. 7,43.
26. 12,8 %.
27. 6,15.
28. $2{,}5 \cdot 10^5$ Па.
29.1. 2,7.
29.2. 2,3.
29.3. 1,8.
29.4. 1,7.
29.5. 1,8.
29.6. 1,7.
29.7. 1,8.
29.8. 1,8.
29.9. 1,8.
29.10. 1,8.
29.11. 1,7.
30. 0,3 моль/л.
31. 0,56°.
32. 4,95 г.
33. 373,039 К.
34. 182,2 г/моль.
35. 183,5 г/моль.
36. 106,4 г.
37. 4,68 г.
38. 1,96 %.
39. Hi.
40. 94,0 г/моль.

Глава 6

1. $1{,}84 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
2. 27,18 См·м^2/кмоль.
3. $1{,}11 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

4. 0,0699 См/м.
5. 11,43 См·м^2/кмоль.
6. 10,29 См·м^2/кмоль.
7. 74,33 См·м^2/кмоль
8. 19,69 Ом·м.
9. 12,65 См·м^2/кмоль.
10. 0,00274 См·м^2/кмоль.
11. $5{,}59\cdot10^{-4}$ моль/л; $5{,}64\cdot10^{-3}$ моль/л.
12. 0,54.
13. 0,1163 См/м; 11,63.
14. 0,018; 3,05.
15. $7{,}68\cdot10^{-6}$ См/м.
16. 0,0453 См/м; 0,0013 моль/л.
17. 0,0535 См/м.
18. 10,83 См·м^2/кмоль; 0,83.
19. 0,0736 Ом·м.
20. $3{,}04\cdot10^{-3}$ моль/л.
21. 7,15 См·м^2/кмоль; 7,35 См·м^2/кмоль.
22. $4{,}24\cdot10^{-8}$ м^2/(В·с).
23. 0,356 В.
24. 6,15.
25. 1,441 В.
26. 8,12.
27. 1,100 В.
28. 0,021 В.
29. $6{,}51\cdot10^{-12}$ моль/л.
30. 0,0309 В.
31. $1{,}504\cdot10^{-12}$.
32. $3{,}10\cdot10^{-7}$ (моль/л)^2.
33. $0{,}925\cdot10^{-14}$ (моль/л)^2.
34. 2,05.
35. 0,384 В.
36. 0,00265 моль/кг.
37. 0,623 В.
38. 3,53.
39. 0,029 В; збільшиться у 1,7 раза.
40. 0,184 В.
41. $1{,}00\cdot10^{-4}$ моль/л.
42. 0,0223 В.
43. 0,621 В.
44. 0,544 В.
45. 5,66.

46. 4,22.
47. 8,81.
48. $1{,}75 \cdot 10^{-10}$.
49. 0,0148.
50. 0,0105 моль/л; $1{,}096 \cdot 10^{-8}$.
51. 0,0124 моль/л.
52. 0,0163 моль/л; $2{,}82 \cdot 10^{-4}$.
53. 75,84 кДж.
54. 109,80 кДж.
55. 0,392 В.

Глава 7

1. Зменшиться у 1,43 раза.
2. $5{,}85 \cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$.
3. 121,7 доби.
4. 44,6.
5. 64,23 кДж/моль.
6. 83,83 кДж/моль.
8. У 3 рази.
9. Другий; $k = 8{,}59 \cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$.
10. 20 хв.
11. У 81 раз.
12. 190,0 хв.
13. 1,87.
14. Перший; $1{,}44 \cdot 10^{-3}$ хв$^{-1}$.
15. Перший.
16. 234,5 доби.
17. $8{,}55 \cdot 10^{-5}$ хв$^{-1}$.
18. 114,3 хв.
19. $1{,}23 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$.
20. $1{,}28 \cdot 10^{-2}$ хв$^{-1}$; 27,9 хв.
21. $3{,}44 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$; 92,6 %.
22. 59 с.
23. $2{,}72 \cdot 10^{-4}$ хв$^{-1}$.
24. $5{,}72 \cdot 10^{-10}$ с$^{-1}$.
25. 97,58 кДж/моль; $6{,}61 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$; 9,7 год.
26. 1,63 року.
27. 4,13 року.
28. 3,85 %; 3,9 год.
29. 5,00 %.

30. 0,0244 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$; 328 с.
31. 96,93 кДж/моль; 1,17·10^{-3} хв$^{-1}$.
32. 2,18 року.
33. 96,29 кДж/моль; 1,34·10^{-2} хв$^{-1}$.
34. 3,26·10^{-2} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.
35. 5,40 року.
36. 6,01·10^{-7} хв$^{-1}$.
37. 8,22·10^{-2} хв$^{-1}$.
38. 1,14·10^{-4} хв$^{-1}$; 584,8 год; 1,168·10^{8} хв$^{-1}$.
39.1. 0,193 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 214,04 кДж/моль.
39.2 4,51·10^{-4} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 168,09 кДж/моль.
39.3. 4,34·10^{-4} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 68,99 кДж/моль.
39.4. 193,5 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 265,67 кДж/моль.
39.5. 1,55·10^{-3} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 98,14 кДж/моль.
39.6. 0,379 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 95,55 кДж/моль.
39.7. 7,390 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 47,14 кДж/моль.
39.8. 8,89·10^{-3} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 110,60 кДж/моль.
39.9. 2,41·10^{-3} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 25,95 кДж/моль.
39.10. 8,18·10^{-2} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 96,98 кДж/моль.
39.11. 1,676 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 6,951 кДж/моль.
39.12. 3,861 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 103,56 кДж/моль.
39.13. 20,62 л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 38,41 кДж/моль.
39.14. 6,40·10^{-3} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 38,61 кДж/моль.
39.15. 7,42·10^{-4} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 75,78 кДж/моль.
39.16. 3,45·10^{-5} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$; 71,11 кДж/моль.
40. 9,80 хв; 0,017 моль/л.
41. 116,24 кДж/моль; 112,23 кДж/моль; 98,99 кДж/моль; 6,38·10^{-5} год$^{-1}$; 4658 год.
42. 46,64 кДж/моль; 6,10 хв.
43. 12,63 доби.
44. 17,6 хв.
45. 80 с.
46. 2; 57,05 кДж/моль.
47. 70 хв.
48. 2,67·10^{4}.
49. 27,2°.
50. 92,93 кДж/моль.
51. 2,14·10^{-3} л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$.
52. 1,06·10^{-2} л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$; 26,2 хв.
53. 29 с.

Глава 8

1. 245 м.
2. $2{,}39 \cdot 10^{-5}$ дм^3.
3. $24 \cdot 10^{-20}$ м^2.
4. $22 \cdot 10^{-20}$ м^2.
5. $28 \cdot 10^{-20}$ м^2.
6. $4{,}04 \cdot 10^{11}$ молекул/см^2.
7. $20{,}36 \cdot 10^{-3}$ м^3.
8. 0,129 г ($4{,}03 \cdot 10^{-3}$ моль).
9. $1{,}94 \cdot 10^{-2}$ г.
10. $1{,}03 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ моль/г.
11. 1,97.
12. $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ моль/г; 3,7 см^3.
16. $x = 2{,}40 \cdot 10^{-3} \cdot c^{0{,}87}$; $[x]$ = моль/г.
18. $31 \cdot 10^{-20}$ м^2.
19. 4,5 моль/кг.
20. $x = 4{,}43 \cdot 10^{-3} \cdot c^{0{,}34}$; $[x]$ = моль/г.
21. $x = 3{,}30 \cdot 10^{-2} \cdot p^{0{,}45}$; $[x]$ = моль/г.
22. $4{,}82 \cdot 10^{-2}$; $3{,}67 \cdot 10^{-5}$.
23. 18,26 дм^3/кг; $3{,}84 \cdot 10^{-5}$.
24. $44{,}4 \cdot 10^{-3}$ кг; $5{,}46 \cdot 10^{-5}$ Па$^{-1}$; 0,141.
25. 28,8 моль/кг.
26. 1,72; 31,8.
27. $x = 3{,}46 \cdot 10^{-3} \cdot c^{0{,}40}$; $[x]$ = моль/г.
29. $43{,}33 \cdot 10^{-3}$ Н/м.
31. 0,375 моль/дм^3.
32. $3{,}47 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.
33. $7{,}93 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.
34. $5{,}02 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

37.1. $24{,}9 \cdot 10^{-20}$ м^2.
37.2. $21{,}6 \cdot 10^{-20}$ м^2.
37.3. $20{,}8 \cdot 10^{-20}$ м^2.
37.4. $24{,}0 \cdot 10^{-20}$ м^2.

Глава 9

1. 16,5 разів.
2. 182; 188; 223 м^2/кг.
3. 0,80 мкм$^{-1}$.
4. $7{,}6 \cdot 10^{17}$ ч/дм^3; 1,2 нм$^{-1}$; 3,09 Па.
5. 0,036 мкм$^{-1}$.

6. 169 $м^2$ /кг.
7. 0,090 $мкм^{-1}$; 0,90 $мкм^{-1}$; 9,00 $мкм^{-1}$.
8. 0,070 $мкм^{-1}$.
9. 143 $м^2$/кг.
10. $1{,}98 \cdot 10^{20}$; 600 $мкм^{-1}$.
12. Збільшиться у 5,1 раз.
13. 0,137 мкм.
14. $I_1/I_2 = 11{,}34$.
15. $I_1/I_2 = 24{,}54$.
16. $I_1/I_2 = 8{,}99$.
17. 0,232 мкм.
18. 28 нм.
19. 79,7 нм.
20. 155 нм.
21. 1,13 мкм.
22. $1{,}07 \cdot 10^{-12}$ $м^2$/с; 2,93 мкм.
23. 1345 с.
24. 20,1 $мкм^{-1}$; $8{,}61 \cdot 10^{-12}$ $м^2$/с.
25. $2{,}38 \cdot 10^{-11}$ $м^2$/с.
26. $1{,}93 \cdot 10^{5}$ с.
27. 5,46 мкм.
28. 10,7; 1,96; 0,564 мкм.
29. 31,9; 2,91; 0,972 мкм.
30. 0,712; $7{,}12 \cdot 10^{-5}$ м/с.
31. 24,2 мкм.
32. 6 мм.
33. 1,8 мл.
34. 34,7 мВ.
35. $7{,}31 \cdot 10^{-5}$ м/с.
36. $5{,}37 \cdot 10^{-8}$ $м^2/(с \cdot В)$.
37. $14{,}45 \cdot 10^{-3}$ м.
38. 29,6 мВ.
39. 51,7 мВ.
40. 84,7 мВ.
41. 10,3 мВ.
42. 10,0; 15,0; 25,0 ммоль/л.
43. 105; 12; 0,54 ммоль/л.
44. 10; 5 ммоль/л.
45. $AlCl_3$.
46. 3,15 мл.
47. H_2SO_4.

48. $1{,}75 \cdot 10^{11}$.
49. 4,5 хв.

Глава 10

1. $6{,}82 \cdot 10^5$; $34{,}17 \cdot 10^5$; 5,0.
2. $9{,}27 \cdot 10^4$; $22{,}18 \cdot 10^4$; 2,4.
3. $1{,}50 \cdot 10^5$; $1{,}67 \cdot 10^5$.
4. $1{,}98 \cdot 10^4$; $50{,}5 \cdot 10^4$.
5. $3{,}33 \cdot 10^4$; $3{,}68 \cdot 10^4$.
6. 27,41 Па.
7. 281,54 Па.
8. 718,14 Па.
9. $1{,}43 \cdot 10^5$.
10. $6{,}79 \cdot 10^4$.
11. $4{,}89 \cdot 10^4$.
12. У $1{,}97 \cdot 10^4$ раза.

13.1. $7{,}39 \cdot 10^4$.
13.2. $4{,}38 \cdot 10^4$.
13.3. $3{,}06 \cdot 10^4$.
13.4. $2{,}48 \cdot 10^4$.
13.5. $2{,}08 \cdot 10^4$.

14. $5{,}17 \cdot 10^4$.
15. $8{,}10 \cdot 10^4$.
16. $1{,}48 \cdot 10^4$.
17. $1{,}24 \cdot 10^5$.
18. 0,302 л/г.
19. $5{,}02 \cdot 10^4$.
20. $7{,}58 \cdot 10^{-5}$.
21. $1{,}14 \cdot 10^{-4}$.
22. $1{,}14 \cdot 10^5$.
23. $6{,}71 \cdot 10^{-3}$; 0,50.
24. $4{,}88 \cdot 10^{-4}$; 0,67.
25. $1{,}53 \cdot 10^4$.
26. 0,64; $4{,}50 \cdot 10^{-4}$.
27. $1{,}41 \cdot 10^{-4}$; 0,74.
28. $2{,}51 \cdot 10^{-4}$; 0,69.
29. $6{,}02 \cdot 10^5$.
30. $1{,}37 \cdot 10^5$.
31. $1{,}73 \cdot 10^5$.
32. $5{,}71 \cdot 10^4$.
33. $2{,}90 \cdot 10^5$.

34. $3{,}12 \cdot 10^5$.
35. $6{,}99 \cdot 10^4$.
36. 0,142 л/г.
37. $6{,}41 \cdot 10^{-5}$.
38. $8{,}23 \cdot 10^4$.
39. $2{,}90 \cdot 10^5$.
40. $1{,}67 \cdot 10^{-2}$ хв$^{-1}$.
41. $1{,}49 \cdot 10^{-2}$ хв$^{-1}$.
42. 3,35.
43. До анода.
44.1. 0,737 год$^{-1}$.
44.2. 0,699 год$^{-1}$.
45.1. 0,83 см^3/год; 4,00 см^3.
45.2. 1,04 см^3/год; 5,20 см^3.
46. $2{,}77 \cdot 10^7$.
47. $7{,}40 \cdot 10^4$.
48. До анода.
49. 4,9.
50. Позитивний; до катода.

Глава 11

1. 39,6 кДж/моль; 351,6 К; 112,6 Дж/(моль·К).
2. 12,080 Дж/(моль·К).
3. –0,012 °С.
4. 44 кДж/моль.
5. 4,47; 285,3 Па.
6. $4{,}65 \cdot 10^4$ Па.
7. $2{,}7 \cdot 10^4$ Па; $0{,}4 \cdot 10^4$ Па; $3{,}15 \cdot 10^4$ Па.
12. 3,2 кг.
13. 0,92.
14. 10,93 См·м^2/кмоль; 0,82; $4{,}51 \cdot 10^4$ Па.
15. 11,67.
16. 22,11 См·м$^{-1}$; 2,91.
17. $2{,}65 \cdot 10^{25}$.
18. $1{,}22 \cdot 10^{25}$; –142,80 кДж.
19. 212,27 кДж.
20. 0,028 В.

21. $1{,}95 \cdot 10^5$; $2{,}15 \cdot 10^2$; $9{,}07 \cdot 10^2$.
22. $2{,}50 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$; $2{,}25 \cdot 10^{-7}$ моль·$л^{-1}$·$с^{-1}$; 94,26 кДж/моль; $2{,}32 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$.
23. 0,111; 0,0967; 0,088; 0,0684; –6,67 кДж/моль; 46,90 кДж/моль; 53,87 кДж/моль; –6,67 кДж/моль.
24. $2{,}16 \cdot 10^{-12}$ $м^2/с$.
27. $8{,}89 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; $8{,}16 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Додаток 1

Значення найважливіших фундаментальних сталих

Найменування величини	Позначення одиниці	Вихідне значення величини
Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1{,}6606\cdot10^{-27}$кг
Електрична стала	ε_0	$8{,}85419\cdot10^{-12}$ Ф·м$^{-1}$
Елементарний заряд	e	$1{,}60219\cdot10^{-19}$ Кл
Маса електрона	m_e	$9{,}10953\cdot10^{-31}$кг
Молярний об'єм ідеального газу	$V_0=RT_0/p_0$	22,4138 л·моль$^{-1}$
Нормальна атмосфера	p	101325 Па
Стала Больцмана	$k = R\cdot N_A^{-1}$	$1{,}38066\cdot10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$
Стала Планка	h	$6.62618\cdot10^{-34}$ Дж·с
Універсальна газова стала	R	8,31441 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
Число Авогадро	N_A	$6{,}02204\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$
Число Фарадея	F	96484,56 Кл·моль$^{-1}$
Швидкість світла у вакуумі	c	$2{,}99792\cdot10^{8}$ м·с$^{-1}$

Додаток 2

Знаки деяких математичних дій

Вимова	Позначення
a, поділене на b	$\frac{a}{b}; a/b; ab^{-1}$
Абсолютна величина	$\lvert a\rvert$
Модуль числа a в ступені n	a^n
Знак добутку	Π
Знак суми	Σ
Десятковий логарифм a	$\lg a$
Корінь квадратний з a	$\sqrt{a}; a^{1/2}$
Корінь n-ого ступеня з a	$\sqrt[n]{a}; a^{1/n}$
Натуральний логарифм a	$\ln a$
Границя	$\lim$
Границя $f(x)$ при x, що прямує до a	$\lim\limits_{x\to a} f(x)$
Відсоток	%
Середнє значення a	$\langle a\rangle$; a
Експонента a	$\exp a$, e^a

Деякі математичні позначення

Вимова	Позначення
Нескінченність	∞
Більше	$>$
Більше або дорівнює (не менше)	$\geq$
Значно більше	$>>$
Значно менше	$<<$
Менше	$<$
Менше або дорівнює (не більше)	$\leq$
Не дорівнює	$\neq$
Приблизно дорівнює	$\approx \cong$
Тотожно дорівнює	$\equiv$
Прямує до...	$\rightarrow$

Значення деяких інтегралів

1. $\int du = u + c;$
2. $\int u^n du = \frac{u^{n+1}}{n+1} + c \ (n \neq -1);$
3. $\int \frac{du}{u^n} = -\frac{1}{n-1}\frac{1}{u^{n-1}} + c \ (n \neq 1);$
4. $\int \frac{du}{\sqrt{u}} = 2\sqrt{u} + c;$
5. $\int a^n du = \frac{a^n}{\ln a} + c \ (a > 0; a \neq 1);$
6. $\int e^n du = e^n + c;$
7. $\int \frac{du}{u} = \ln u + c.$

Множники і префікси для утворення десяткових кратних і дольних одиниць

Префікс	Позначення префікса	Множник
мега	М	10^6
кіло	к	10^3
гекто	г	10^2
деці	д	10^{-1}
санті	с	10^{-2}
мілі	м	10^{-3}
мікро	мк	10^{-6}
нано	н	10^{-9}

Грецькі та латинські префікси для кількісних характеристик

Префікс	Позначення префікса	Мова
гемі	половина	гр.
семі	половина	лат.
полі	багато	гр.
мульти	багато	лат.
дуплі	двічі	лат.
триплі	тричі	гр.
гіпо	менше, нижче	гр.
гіпер	більше, вище, над	гр.
суб	під, нижче, менше	лат.
супер	над, вище, більше	лат.
ізо	той же, рівний, однаковий	гр.

Термодинамічні властивості деяких простих речовин і сполук

Речовина	$\Delta H^0_{f,298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж/моль	$C^0_{p,298}$ Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C_p^0 = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	*в*·10^3	*с*′·10^{-5}	
Прості речовини								
Br_2 (г)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	–1,26	298—1600
Cl_2 (г)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	–2,85	298—3000
H_2 (г)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298—3000
I_2 (кр)	0	116,14	0	54,44	40,12	49,79	—	298—385
O_2 (г)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	–3,77	298—3000
Неорганічні сполуки								
As_2O_3 (арсеноліт)	–656,89	108,32	–576,16	95,65	35,02	203,34	—	298—548
As_2S_3 (кр)	–125,60	163,70	—	—	—	—	—	—
CO (г)	–110,53	197,55	–137,15	29,14	28,41	4,10	–0,46	298—2500
CO_2 (г)	–393,51	213,66	–394,37	37,11	44,14	9,04	–8,54	298—2500
$COCl_2$ (г)	–219,50	283,64	–205,31	57,76	67,15	12,03	–9,04	298—1000
CS_2 (р)	88,70	151,04	64,41	75,65	—	—	—	—
HBr (г)	–36,38	198,58	–53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298—1600

Речовина	$\Delta H^0_{f,298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж/моль	$C^0_{p,298}$ Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C^0_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	*в*·10^3	*с*′10^{-5}	
HCl (г)	–92,31	186,79	–95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298—2000
HI (г)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298—2000
H_2O (р)	–285,83	69,95	–237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273—380
H_2O (г)	–241,81	188,72	–228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298—2500
H_2S (г)	–20,60	205,70	–33,50	33,44	29,37	15,40	—	298—1800
NH_3 (г)	–45,94	192,66	–16,48	35,16	29,80	25,48	–1,67	298—1800
SO_2 (г)	–296,90	248,07	–300,21	39,87	46,19	7,87	–7,70	298—2000
SO_2Cl_2 (г)	–363,17	311,29	–318,85	77,40	87,91	16,15	–14,23	298—1000
SO_3 (г)	–395,85	256,69	–371,17	50,09	64,98	11,75	–16,37	298—1300
Органічні сполуки								
Вуглеводні								
							с·10^6	
CH_4 (г) метан	–74,85	186,27	–50,85	35,71	14,32	74,66	–17,43	298—1500
C_2H_2 (г) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	–26,48	298—1000
C_2H_4 (г) етилен	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	–37,90	298—1500
C_4H_{10} (г) бутан	–126,15	310,12	–17,19	97,45	18,23	303,56	–92,65	298—1500
C_4H_{10} (г) ізо-бутан	–134,52	294,64	–20,95	96,82	9,61	344,79	–128,83	298—1000

Речовина	$\Delta H^0_{f,298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж/моль	$C^0_{p,298}$ Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C^0_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	*в*·10³	*с*´10⁻⁵	
Кисневмісні сполуки								
CH_2O (г) формальдегід	–115,90	218,78	–109,94	35,39	18,82	58,38	–15,61	298—1500
CH_2O_2 (р) мурашина кислота	–424,76	128,95	–361,74	99,04	—	—	—	—
CH_4O (р) метанол	–238,57	126,78	–166,27	81,60	—	—	—	—
CH_4O (г) метанол	–201,00	239,76	–162,38	44,13	15,28	105,20	–31,04	298—1000
C_2H_4O (г) ацетальдегід	–166,00	264,20	–132,95	54,64	13,00	153,50	–53,70	298—1000
$C_2H_4O_2$ (р) оцтова кислота	–484,09	159,83	–389,36	123,43	—	—	—	—
$C_2H_4O_2$ (г) оцтова кислота	–434,84	282,50	–376,68	66,50	14,82	196,70	–77,70	298—1000
C_2H_6O (р) етанол	–276,98	160,67	–174,15	111,96	—	—	—	—
C_2H_6O (г) етанол	–234,80	281,38	–167,96	65,75	10,99	204,70	–74,20	—
$C_3H_4O_2$ (р) акрилова кислота	–384,37	—	—	—	—	—	—	—
$C_4H_8O_2$ (р) етилацетат	–479,03	259,41	–332,74	169,87	—	—	—	—
$C_5H_{10}O_3$ (р)	–685,50	250,00	—	—	—	—	—	—
$C_6H_{12}O_6$ (кр) глюкоза	–1274,45	212,13	–910,56	—	—	—	—	—
$(CH_2)_6N_4$ (кр) уротропін	–99,20	37,67	—	—	—	—	—	—

Зміна стандартної енергії Гіббса при утворенні деяких речовин і іонів у водних розчинах (α = 1; 298 К)

Речовина	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж/моль
Аланін	–371,33
Глікоген	–662,33
Лактат$^-$	–517,81
Фумарат$^{2-}$	–604,21
Малат$^{2-}$	–845,08
Піруват$^-$	–474,63
Сукцинат$^{2-}$	–690,23
Ацетальдегід	–139,66
CO_2	–386,23
NH_4^+	–79,50
H^+	0,00

Кріоскопічні і ебуліоскопічні константи деяких розчинників

Розчинник	*K*	*E*
Бензол	5,16	2,61
Оцтова кислота	3,9	3,1
Етанол	—	1,19
Сірковуглець	—	2,37
Вода	1,86	0,52
Фенол	7,39	—
Хлороформ	—	3,8

Дані до багатоваріантних задач (гл. 5)

Таблиця 1

Номер варіанту	Масова частка лік. реч., %	Густина розчину ρ, г/мл	Лікарська речовина (неелектроліт)	$\Delta T_{кр}$ водного розчину
1	1,0	1,003	Гексаметилентетрамін	0,130
2	2,0	1,005	Гексаметилентетрамін	0,270
3	3,6	1,014	Маніт	0,383
4	5,0	1,018	Маніт	0,540
5	6,0	1,020	Маніт	0,650
6	5,0	1,018	Сахароза	0,290
7	6,0	1,020	Сахароза	0,350
8	3,0	1,005	Гліцерин	0,625
9	4,0	1,008	Гліцерин	0,840
10	5,0	1,010	Гліцерин	1,060
11	5,0	1,027	Хлоралгідрат	0,590
12	3,0	1,010	Сечовина	1,010
13	4,0	1,017	Сечовина	1,340
14	5,0	1,020	Сечовина	1,610
15	3,0	1,010	Глюкоза	0,320
16	4,0	1,014	Глюкоза	0,470
17	5,0	1,018	Глюкоза	0,550
18	1,0	1,003	Глюкоза	0,100
19	3,5	1,011	Глюкоза	0,372
20	1,3	0,996	Етанол	0,530

Таблиця 2

Номер варіанту	Масова частка лік. реч., %	Густина розчину ρ, г/мл	Лікарська речовина (електроліт)	$\Delta T_{кр}$ водного розчину
1	1,0	1,007	KI	0,204
2	1,0	1,005	KNO_3	0,324
3	1,0	1,005	KCl	0,440
4	1,0	1,008	C_6H_5COONa (NaБз)	0,230
5	1,0	1,007	$NaHCO_3$	0,380
6	1,0	1,007	NaBr	0,360
7	1,0	1,008	NaI	0,222
8	1,0	1,008	$AgNO_3$	0,190
9	1,0	1,005	NaCl	0,576
10	1,0	1,006	$NaNO_3$	0,400
11	1,0	1,010	$CaCl_2$	0,200
12	1,0	1,009	$C_6H_4OHCOONa$ (NaSal)	0,200
13	1,5	1,016	$BaCl_2$	0,360
14	1,5	1,019	$Al_2(SO_4)_3$	0,240
15	2,0	1,013	NaCl	1,250
16	2,0	1,011	KCl	1,020
17	2,0	1,011	KNO_3	0,740
18	2,0	1,019	$ZnSO_4$	0,340
19	1,0	1,008	Na_2SO_4	0,330
20	0,67	1,005	$ZnCl_2$	0,225

Поверхневий натяг води при різних температурах

t, °C	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м^2
15	73,49
16	73,34
17	73,19
18	73,05
19	72,90
20	72,75
21	72,59
22	72,44
23	72,28
24	72,13
25	71,97
26	71,82
27	71,66
28	71,50
29	71,35
30	71,18

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Баталин Г.И.* Расчеты по физической химии. — К.: Вища шк., 1977. – 191 с.

2. Государственная фармакопея СССР / МЗ СССР. – X-е изд. — М.: Медицина, 1968. – 1080 с.

3. Государственная фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа /МЗ СССР. – 11-е изд., доп. — М.: Медицина, 1987. – 336 с.

4. *Добош Д.* Электрохимические константы. — М.: Мир, 1980. – 365 с.

5. *Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И.* Практикум по физической и коллоидной химии. — М.: Высш. шк., 1978. – 296 с.

6. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 1990. – 488 с.

7. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975. – 587 с.

8. *Карапетьянц М.Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. — М.; Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1950. – 324 с.

9. *Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В*. Сборник примеров и задач по физической химии. — М.: Высш. шк., 1993. – 456 с.

10. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. — М.: Медицина, 1985. – 255 с.

11. *Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д.* Физическая и коллоидная химия. — К.: Вища шк., 1983. – 296 с.

12. Краткий справочник физико-химических величин. – 8-е изд., перераб. / Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. – 232 с.

13. *Лабовиц Л., Аренс Дж.* Задачи по физической химии с решениями. — М.: Мир, 1972. – 444 с.

14. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г.Фролова и А.С.Гродского. — М.: Химия, 1986. – 216 с.

15. *Муравьев И.А., Козьмин В.Д., Кудрин А.Н.* Несовместимость лекарственных веществ. — М.: Медицина, 1978. – 240 с.

16. *Плетенев С.А., Скляренко С.И.* Сборник примеров и задач по физической химии. — М. – Л.: ОНТИ, 1934. – 304 с.

17. Полимеры в фармации / Под ред. А.И.Тенцовой, М.Т.Алюшина. — М.: Медицина, 1985. – 255 с.

18. *Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И.* Сборник задач по химической термодинамике. — М.: Высш. шк., 1985. – 192 с.

19. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия / Под ред. А.Г. Стромберга. – 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.

20. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. — М.: Мир, 1976. – 600 с.

21. *Фізична і колоїдна хімія* / В.І.Кабачний, Л.К.Осіпенко, Л.Д.Грицан та ін. — Х.: Прапор, 1999. – 368 с.

22. Химия антибиотиков / М.М.Шемякин, А.С.Хохлов, М.Н.Колосов и др. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т. І. – 776 с.

23. *Чанг Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам. — М.: Мир, 1980. – 662 с.

24. *Шутова А.И.* Задачник по коллоидной химии. — М.: Высш. шк., 1966. – 88 с.

25. *Эдсолл Дж., Гатфренд Х.* Биотермодинамика. — М.: Мир, 1986. – 296 с.

26. *Эткинс П.* Физическая химия: В 2-х т. — М.: Мир, 1980. — Т.1. — 582 с.

27. *Эткинс П.* Физическая химия: В 2-х т. — М.: Мир, 1980. — Т.2. —584 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА 3

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ 5

Глава 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ 7
1.1. Перший закон термодинаміки 7
1.2. Термохімія 8

Глава 2. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ 18
2.1. Ентропія 18
2.2. Енергія Гіббса 19

Глава 3. ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ 25
3.1. Константа рівноваги 25
3.2. Рівняння ізотерми хімічної реакції 25
3.3. Залежність константи рівноваги від температури 26

Глава 4. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ 39
4.1. Правило фаз Гіббса 39
4.2. Рівняння Клайперона — Клаузіуса 39
4.3. Закон розподілу 40
4.4. Екстракція 41

Глава 5. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ 68

Глава 6. ЕЛЕКТРОХІМІЯ 80
6.1. Електрична провідність розчинів електролітів 80
6.2. Електродні потенціали та електрорушійні сили 83
6.2.1. Термодинамічний вираз для рівноважного електродного потенціалу 83
6.2.2. Класифікація електродів 84
6.3. Потенціометрія 88

Глава 7. ХІМІЧНА КІНЕТИКА 109
7.1. Основний постулат хімічної кінетики. Порядок і молекулярність реакції 109
7.2. Кінетика простих реакцій 109
7.3. Інтегральні методи визначення порядку реакції 110

7.4. Залежність константи швидкості реакції від температури..... 110
7.5. Методи розрахунку енергії активації та передекспоненціального множника..... 111

Глава 8. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА 124
8.1. Поверхнева енергія Гіббса 124
8.2. Рівняння адсорбції Гіббса 124
8.3. Рівняння Шишковського 125
8.4. Рівняння Ленгмюра..... 125
8.5. Рівняння Фрейндліха 126

Глава 9. ФІЗИКОХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ 136
9.1. Основні визначення 136
9.2. Питома поверхня..... 136
9.3. Будова колоїдної міцелі..... 137
9.4. Оптичні властивості..... 138
9.5. Молекулярно-кінетичні властивості 139
9.6. Електрокінетичні явища..... 140
9.7. Коагуляція..... 142

Глава 10. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ ТА ЇХ РОЗЧИНИ..... 158
10.1. Молекулярна маса високомолекулярних речовин (ВМР) 158
10.2. Кінетика набухання ВМР 160

Глава 11. КОМПЛЕКСНІ ЗАДАЧІ..... 174

ВІДПОВІДІ..... 181

ДОДАТКИ 195

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... 204

Навчальне видання

Кабачний Володимир Іванович
Осіпенко Лідія Кирилівна
Грицан Людмила Дмитрівна
Колєснік Віктор Петрович
Томаровська Тетяна Олександрівна
Лабузова Яна Анатоліївна
Капустіна Людмила Павлівна

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Збірник задач

Редактор *Н. О. Парфьонова*
Художник *С. М. Нурахметов*

Підписано до друку 26.03.2001. Формат 60×90 $^{1}/_{16}$ Папір офсетний.
Гарнітура Times ET. Друк офсетний. Умов. друк. арк. 13. Обл.-вид. арк. 14,5.
Тираж 2500 прим. Зам. № 334.

Видавництво Національної фармацевтичної академії України.
Україна, 61002, м. Харків, вул. Пушкінська, 53.
Свідоцтво серії ДК № 33 від 04.04.2000.

Видавництво ТОВ «Золоті сторінки».
Україна, 61145, м. Харків, вул. Космічна, 26.
Свідоцтво серії ДК № 276 від 12.12.2000.