

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»  
АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ ІНСТИТУТ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Директор АДІ ДВНЗ «ДонНТУ»  
М.М. Чальцев  
17.11.2011р.

Кафедра «Загальнонаукові дисципліни»

**УЧБОВИЙ ПОСІБНИК  
ТА ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ  
З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ  
(ГАЛУЗЬ ЗНАНЬ 0401 – «ПРИРОДНІ НАУКИ»)  
(НАПРЯМОК ПІДГОТОВКИ 6.040106 – «ЕКОЛОГІЯ, ОХОРОНА  
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА Й ЗБАЛАНСОВАНЕ ПРИРО-  
ДОВИКОРИСТАННЯ»)**

**15/34- 2011-13**

«РЕКОМЕНДОВАНО»  
Навчально-методична  
комісія факультету  
"Автомобільні дороги"  
Протокол № 9 від 18.05.11 р.

«РЕКОМЕНДОВАНО»  
Кафедра  
«Загальнонаукові дисципліни»  
Протокол № 8 від 10.05.11 р.

УДК 544(075.8)

Учбовий посібник та індивідуальні завдання з фізичної хімії, галузь знань 0401, напрямок підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища й збалансоване природовикористання» [Електронний ресурс] /укладачі: Г.В. Базаянц, В.Д. Доненко – Електрон. дані. – Горлівка: ДВНЗ "ДонНТУ" АДІ, 2011. – 1 електрон. опт. диск (CD-R); 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 RAM; WINDOWS 98/2000/NT/XP; MS Word 2000. – Назва з титул. екрану.

Містить основні програмні питання та контрольні завдання з курсу «Фізична і колоїдна хімія». До кожної теми приведена кратка теорія, що містить необхідні студентам відомості та приклади розв'язання типових задач.

Укладачі:

Базаянц Г.В., д.т.н., проф.,  
Доненко В.Д.

Відповідальний за випуск:

Базаянц Г.В., д.т.н., проф.

Рецензент:

Вороб'єв Є.О., к.т.н., проф.,  
каф. «Екології та охорони  
навколишнього середовища»

© Державний вищий навчальний заклад  
«Донецький національний технічний університет»  
Автомобільно-дорожній інститут, 2011.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
ТЕМА 1 РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ .....	5
1.1 Загальні відомості .....	5
1.2 Приклади розв'язку типових задач .....	8
1.3. Індивідуальні завдання з теми 1. ....	9
ТЕМА 2 ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА .....	11
2.1 Загальні відомості .....	11
2.2 Приклади розв'язання типових завдань .....	17
2.3 Індивідуальні завдання з теми 2 .....	21
ТЕМА 3 ХІМІЧНА РІВНОВАГА .....	25
3.1 Загальні відомості .....	25
3.2 Розрахунки констант рівноваги з використанням таблиць стандартних величин .....	27
3.3 Приклади розв'язання типових завдань .....	30
3.4 Індивідуальні завдання з теми 3 .....	35
ТЕМА 4 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ .....	42
4.1 Основні поняття й визначення .....	42
4.2 Індивідуальні завдання з теми 4 .....	43
ТЕМА 5 ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....	54
5.1 Загальні відомості .....	54
5.2 Приклади розв'язання типових завдань .....	59
5.3 Індивідуальні завдання з теми 5 .....	60
ТЕМА 6 ХІМІЧНА КІНЕТИКА .....	64
6.1 Загальні відомості .....	64
6.2 Індивідуальні завдання з теми 6 .....	68
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	73
ДОДАТОК А Значення молярної теплоємності $C_{p,298}^0$ речовин і розрахункових коефіцієнтів $a$ , $b$ й $c'$ .....	74
ДОДАТОК Б Термодинамічні властивості речовин .....	76
ДОДАТОК В Наведена енергія Гіббса $\Phi_m$ і теплота утворення $\Delta H^0$ деяких речовин .....	788
ДОДАТОК Г Величина $M_n$ для розрахунків $\Delta G_{298}^0$ по методу Темкина й Шварцмана .....	79
ДОДАТОК Д Константи дисоціації слабких кислот і основ у водяних розчинах при 25°C .....	800
ДОДАТОК Е Гранична молярна електрична провідність $\lambda_0$ , $\text{с}_\text{м} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ (рухливість іонів) .....	811

## ВСТУП

Фізична хімія – це наука про загальні закони, що визначають будову й хімічні перетворення речовин у різних зовнішніх умовах. Вона досліджує хімічні явища за допомогою теоретичних і експериментальних методів фізики.

Вивчення фізичної хімії включає: розгляд закономірностей протікання хімічних процесів; визначення можливості їх здійснення, напрямку, механізму, швидкості й кінцевих результатів при різних умовах реакційної суміші.

Усі фізико-хімічні закони й закономірності відносяться до макросистем, тобто систем, що складаються зі статичної безлічі молекул, атомів, іонів або інших часток.

Вивчення курсу «Фізична хімія» у загальній програмі підготовки інженерів-екологів переслідує наступні цілі:

- дати фундаментальні поняття й уявлення про теорію хімічних процесів, розвинути систему знань про закономірності хімічної взаємодії;
- навчити студентів користуватися основними сучасними фізико-хімічними експериментальними методами дослідження й контролю процесів;
- розвинути в студентів фізико-хімічне мислення, навички теоретичного аналізу технологічних розрахунків, вміння абстрагувати й будувати математичні моделі реальних процесів з різним ступенем наближення.

Посібник призначений для організації самостійної роботи студентів над індивідуальними завданнями й розвитку навичок фізико-хімічних розрахунків і спрямований на полегшення цього процесу. Кожна частина курсу включає основні поняття й визначення, короткий виклад теорії питання й приклади розв'язку типових завдань.

Відповідно до навчального плану самостійну роботу студента рекомендуємо організувати в такий спосіб. Спочатку слід проробити конспекти лекцій і поглибити знання вивченням відповідних розділів у рекомендованій літературі. Після цього можна приступати до розв'язку завдань, використовуючи наведені в цьому посібнику основні розрахункові формули, табличні дані, зазначені в додатках, і приклади розв'язку типових завдань.

До оформлення домашніх контрольних робіт пред'являються наступні вимоги:

- використовувати умови завдань і вихідні дані для свого варіанта;
- розрахунки приводяться повністю з обов'язковою вказівкою одиниць виміру всіх величин;
- графіки й діаграми кресляться на міліметровому папері розміром не менше половини сторінки зошита й вклеюються в зошит.

## ТЕМА 1 РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 1.1 Загальні відомості

Розчинами називають однорідні суміші двох або більшого числа речовин (компонентів), що утворюють термодинамічно рівноважні системи. Розчини бувають рідкими, твердими й газоподібними.

Газоподібні розчини – це суміші газів і (рідше) розчини рідин або твердих речовин у газах.

Під рідкими розчинами розуміють розчини, отримані змішуванням рідин або розчиненням твердих речовин або газів у рідині, а також плавленням твердих систем.

Тверді розчини – це тверді фази змінної сполуки, які одержують при охолодженні рідких розплавів або розчиненні газів у твердих речовинах.

Властивості розчину залежать від його складу. Тому найважливішою характеристикою розчину є концентрація його компонентів. Для вираження концентрацій компонентів розчину у фізичній хімії найчастіше застосовуються наступні способи:

1) мольна частка  $x_i$  – відношення кількості  $n_i$  даного компонента розчину в молях до загальної кількості молей  $\Sigma n$  усіх компонентів розчину:

$$x_i = n_i / \Sigma n$$

2) молярність  $C_m$  – кількість  $i$  – го компонента в молях  $n_i$  в 1 л розчину:

$$C_m = n_i / V, \text{ моль/л,}$$

де  $V$  – об'єм розчину, л.

3) моляльність  $C_m$  – кількість  $i$  – го компонента в молях в 1 кг розчинника:

$$C_m = n_i / g, \text{ моль/кг розчинника,}$$

де  $g$  – маса розчинника, кг.

4) масова частка  $C_i$  або масовий зміст  $i$  –го компонента, виражений у відсотках:

$$C_i = g_i / \Sigma g_i \text{ або } C_i = (g_i / \Sigma g_i) \cdot 100\%,$$

де  $g_i$  – маса даного компонента, г або кг;  $\Sigma g_i$  – загальна маса розчину, кг.

Під розчинником розуміється та речовина, яка в розчині є в більшій кількості. Інші компоненти розчину називаються розчиненими речовинами.

Більшість властивостей, які піддаються кількісному вираженню, ді-

ляться на екстенсивні ( залежні від кількості речовини), наприклад: об'єм, внутрішня енергія, маса, ентропія, теплоємність і ін., та інтенсивні (не залежні від кількості речовини), наприклад: температура, тиск, концентрація й ін.

Відповідно до термодинамічних властивостей розчини підрозділяються на ідеальні, реальні й гранично розведені.

*Ідеальними* вважаються розчини, при утворі яких з окремих компонентів, узятих в однакових агрегатних станах, відсутній тепловий ефект ( $\Delta H = 0$ ) і не змінюється об'єм ( $\Delta V = 0$ ). Зміни ентропії  $\Delta S$  і енергії Гіббса  $\Delta G$  при утворенні ідеального розчину збігаються з відповідними змінами при змішуванні ідеальних газів. Отже, у розчинах такого типу енергія взаємодії між молекулами компонентів повинна дорівнювати енергії взаємодії молекул у чистих компонентах.

Зв'язок між змістом даного компонента в розчині й парціальним тиском насиченої пари цього компонента для ідеального розчину виражається законом Рауля: парціальний тиск насиченої пари компонента над розчином  $p_i$  пропорційно (лінійно) зростає зі збільшенням його мольної частки в розчині:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i,$$

де  $p_i^0$  – тиск насиченої пари над чистим компонентом, якщо  $x_i = 1$ .

У *гранично розведених* розчинах молекули розчиненої речовини відділені одна від одної більшою кількістю молекул розчинника. У такого типу розчинах можлива взаємодія тільки між молекулами розчиненої речовини й розчинника, але не між молекулами розчиненої речовини.

Для розведених розчинів нелетучих речовин закон Рауля застосуємо тільки до розчинника й формулюється в такий спосіб: при постійній температурі відносно зниження тиску пари над розчином нелетучої речовини дорівнює мольній частці цієї речовини  $x_2$ :

$$(p_0 - p) / p_0 = x_2,$$

де  $p_0$  – тиск пари над чистим розчинником;

$p$  – тиск пари розчинника над розчином.

Величини  $p$  и  $p_0$  збігаються із загальним тиском пари над розчином або над чистим розчинником, тому що розчинена речовина нелетуча.

Із закону Рауля випливають важливі наслідки, які стосуються температур кипіння й замерзання розведених розчинів нелетучих речовин. Так, прямим наслідком зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином є те, що температура кипіння розчину повинна бути вище, чим температура кипіння чистого розчинника. Кількісно це перевищення виражається рівнянням:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_1 - T_{1,0} = E \cdot C_m,$$

звідки:

$$E = \Delta T_{\text{кип}} / C_m \quad \text{при } C_m \rightarrow 0,$$

де  $E$  – ебуліоскопічна стала, що характеризує властивості розчинника, яка дорівнює підвищенню температури кипіння 1-молярного розчину:

$$E = R(T_{1,0})^2 M_1 / \Delta H_{\text{вип}},$$

де  $M_1$  – молярна маса розчинника, г/моль;

$\Delta H_{\text{вип}}$  – молярна теплота випару розчинника, Дж/моль;

$T_{1,0}$  – температура кипіння чистого розчинника, К;

$T_1$  – температура кипіння розчину, К;

$R$  – універсальна газова стала, рівна 8,314 Дж/(моль·К).

Останнє рівняння лежить в основі ебуліоскопічного методу визначення молярної маси розчиненої речовини  $M_2$ :

$$M_2 = g_2 \cdot 1000 \cdot E / (g_1 \cdot \Delta T_{\text{кип}}),$$

де  $g_1$  і  $g_2$  – маси розчинника й розчиненої речовини відповідно, г.

Іншим наслідком зниження тиску пари розчину нелетучою розчиненою речовиною є те, що температура замерзання розчину стає нижче, чим температура замерзання чистого розчинника. Кількісно зниження температури замерзання дорівнює:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{1,0} - T_1 = K \cdot C_m,$$

звідки:

$$K = \Delta T_{\text{зам}} / C_m \quad \text{при } C_m \rightarrow 0,$$

де  $K$  – криоскопічна стала, що залежить тільки від властивостей розчинника й дорівнює зниженню температури 1-молярного розчину.

Криоскопічна стала рівна:

$$K = R(T_{1,0})^2 \cdot M_1 / \Delta H_{\text{пл}},$$

де  $\Delta H_{\text{пл}}$  – теплота плавлення чистого розчинника, Дж/моль.

Вплив концентрації розчину спостерігається й для осмотичного тиску  $\pi$ , яке є характеристикою осмосу – однієї дифузії молекул розчинника в розчин через напівпроникну перегородку. Для розведених розчинів неелектролітів осмотичний тиск у кПа виражається законом Вант-Гоффа:

$$\pi = C_m RT.$$

Неідеальним (реальним) розчином вважається такий утвір, який супроводжується поглинанням або виділенням теплоти ( $\Delta H \neq 0$ ) і зміною об'єму ( $\Delta V \neq 0$ ).

Реальні розчини бувають:

– з позитивним відхиленням від закону Рауля, коли тиск пари кожного компонента над таким розчином більше, ніж це впливає із закону Рауля;

– з негативним відхиленням від закону Рауля, коли тиск пари кожного компонента над розчином менше, чим це впливає із закону Рауля;

– регулярними розчинами, тобто сумішами компонентів із близькими властивостями, наприклад, бензол-толуол;

– атермічними розчинами, при утворенні яких зміна ентальпії дорівнює нулю, а зміна ентропії не дорівнює зміні цієї термодинамічної функції при утворенні ідеального розчину; вони служать моделлю таких розчинів, компоненти яких значно відрізняються за розмірами молекул, наприклад, розчини полімерів в органічних розчинниках.

## 1.2 Приклади розв'язку типових задач

### Завдання

В 150 г води розчинили 1,75 г гліцерину  $C_3H_8O_3$ . Тиск насиченої пари над чистим розчинником при 298 К дорівнює 3087,2 Па. Розрахувати:

- зниження тиску пари води над розчином;
- температури кипіння й замерзання розчину;
- осмотичний тиск розчину.

### Розв'язок:

за законом Рауля відносно зниження тиску насиченого пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненого речовини:

$$\Delta p / p_{\text{води}}^0 = (p_{\text{води}}^0 - p) / p_{\text{води}}^0 = x_{\text{гл}}.$$

Мольна частка гліцерину в розчині дорівнює:

$$x_{\text{гл}} = n_{\text{гл}} / (n_{\text{гл}} + n_{\text{води}}).$$

Кількість молів води й гліцерину становить:

$$n_{\text{води}} = g_{\text{води}} / M_{\text{води}} = 150 / 18 = 8,3 \text{ моль},$$

$$n_{\text{гл}} = g_{\text{гл}} / M_{\text{гл}} = 1,75 / 92 = 0,019 \text{ моль},$$

де  $M_{\text{води}}$  й  $M_{\text{гл}}$  – молярні маси води й гліцерину відповідно, г/моль.

Тоді:

$$x_{\text{гл}} = 0,019 / (0,019 + 8,3) = 0,0023;$$

$$\Delta p / 3087,2 = 0,0023,$$



звідки:

$$\Delta p = 7,051 \text{ Па.}$$

Підвищення температури кипіння розчину розрахуємо за рівнянням:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m = E \cdot g_{\text{гл}} \cdot 1000 / (M_{\text{гл}} \cdot g_{\text{води}}) = 0,52 \cdot 1,75 \cdot 1000 / (92 \cdot 150) = 0,07 \text{ К.}$$

Отже, температура кипіння розчину буде на 0,07 К вище, ніж температура кипіння чистої води при тому ж тиску.

Зниження температури замерзання розчину розрахуємо за рівнянням:

$$T_{\text{зам}} = K \cdot C_m = K \cdot g_{\text{гл}} \cdot 1000 / (M_{\text{гл}} \cdot g_{\text{води}}) = 1,86 \cdot 1,75 \cdot 1000 / (92 \cdot 150) = 0,24 \text{ К.}$$

Отже, розчин буде замерзати при температурі на 0,24 К нижче, ніж замерзає вода при тому ж тиску.

Для розрахунків осмотичного тиску розчину скористаємося рівнянням:

$$\pi = C_m RT = (n_{\text{гл}} / V_{\text{р-ну}}) \cdot RT = (n \cdot \rho_{\text{р-ну}} / g_{\text{р-ну}}) \cdot RT,$$

де  $g_{\text{р-ну}}$  – маса розчину, г.

Оскільки маса гліцерину в порівнянні з масою води мала, вважаємо щільність розчину  $\rho_{\text{р-ну}}$  дорівнює щільності води  $\rho_{\text{води}} = 1000 \text{ г/л}$ .

Тоді осмотичний тиск розчину складе:

$$\pi = [0,019 \cdot 1000 / (150 + 1,75)] \cdot 8,314 \cdot 298 = 310 \text{ кПа.}$$

### 1.3. Індивідуальні завдання по темі 1.

Нелетуча речовина розчинена у воді. За даними табл. 1.1 розрахувати:

- молярну масу розчиненої речовини;
- мольні частки води й розчиненої речовини;
- молярну концентрацію розчину;
- зниження температури замерзання розчину;
- підвищення температури кипіння розчину;
- осмотичний тиск розчину.

Таблиця 1.1 – Варіанти завдань з теми 1

Варіант	Маса, г		Тиск пари, Па		Зниження тиску $\Delta p$ , Па	Температура розчину $T$ , К
	води	розчину	$p_0$ над розчинником	$p$ над розчином		
1	100	1,73	3167,2	-	3,5	298
2	120	3,50	3167,2	-	20,0	298
3	110	15,0	3741,2	3649,2	-	307
4	400	11,0	7375,4	7205,4	-	313
5	740	5,0	8638,0	8602,0	-	303
6	100	27	3741,7	3549,5	-	298
7	135	20,0	3167,2	-	4,0	300
8	160	30,0	3167,2	-	6,0	298
9	140	2,0	3125,0	-	15,0	298
10	150	1,2	3125,0	-	10,0	298
11	200	5,0	3125,0	3075,2	-	298
12	175	7,0	3215,0	-	12,0	303
13	900	40,0	12334,0	-	120	323
14	700	35,0	12334,0	-	150	315
15	1000	245	11225,0	11010	-	310
16	650	140	9545,0	9502,0	-	296
17	800	55	3167,0	3102,0	-	298
18	750	70	3293,0	3215,0	-	303
19	300	80	3167,0	-	14	298
20	450	95	3167,0	-	22,0	303
21	400	40	2062,0	-	15,0	305
22	300	15	2337,0	2300,0	-	310
23	350	8,0	2982,0	2976,0	-	320
24	420	20,0	3166,0	-	16,0	330
25	480	50,0	3360,0	3340,0	-	340
26	250	5,0	3778,0	-	5,0	301
27	180	20,0	1227,0	-	10,0	283
28	500	17,0	1401,4	1370,4	-	293
29	80	4,0	1597,0	1590,0	-	287
30	900	45,0	2642,0-	-	12,0	306
31	600	27,0	7374,0	7350,0	-	310
32	470	13,2	7374,0	-	4,0	313
33	75	5,0	5940,0	5928,0	-	309
34	175	25,0	6623,0	-	13	311

## ТЕМА 2 ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

### 2.1 Загальні відомості

Хімічна термодинаміка вивчає взаємні перетворення між енергією, теплотою й роботою й хімічну рівновагу. В основі цього розділу фізичної хімії лежать два закони, які є постулатами.

*Перший закон* термодинаміки виражає кількісні співвідношення між різними формами енергії: теплота  $Q$ , що повідомлена системі витрачається на збільшення внутрішньої енергії  $\Delta U$  і роботу  $W$ , зроблену над системою.

Аналітично перший закон термодинаміки виражається рівняннями:

$$Q = \Delta U + W \text{ або } \delta Q = dU + \delta W,$$

відповідно в інтегральній і диференціальній формах.

*Внутрішня енергія* системи  $U$  складається з потенційної й кінетичної енергії всіх часток, що становлять систему. Абсолютне значення внутрішньої енергії невідомо через неможливість визначити повний запас ядерної енергії. Тому хімічна термодинаміка оперує іншим поняттям – зміною внутрішньої енергії  $\Delta U$ , оскільки в хімічних реакціях ядерна енергія не змінюється. Внутрішня енергія є функцією стану системи. Це означає, що при переході системи зі стану, що відповідає запасу внутрішньої енергії  $U_1$ , у стан із внутрішньою енергією  $U_2$  її зміна не залежить від шляху переходу, а визначається тільки різницею її значень у цих станах:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

*Теплота й робота* – дві різні форми обміну енергією між системою й навколишнім середовищем. Різниця між ними в тому, що теплота – форма передачі енергії шляхом хаотичного руху молекул при їхньому зіткненні із границею розділу системи й навколишнього середовища, а робота – упорядкована форма передачі енергії від системи, що робить роботу, до системи, над якою ця робота відбувається. Розмірність теплоти й роботи та ж, що й енергії – Джоуль.

На відміну від внутрішньої енергії теплота й робота не є функціями стану системи, вони є функціями процесу.

Залежно від спрямованості енергообміну між системою й навколишнім середовищем при протіканні термодинамічного процесу, теплоту або роботу характеризують позитивним або негативним числовим значенням. Так, якщо:

$\delta Q > 0$ , то теплота підводить до системи, поглинається нею;  
 $\delta Q < 0$ , то теплота виділяється із системи;  
 $\delta W > 0$ , то механічна робота проводиться системою над навколишнім середовищем або іншими системами;  
 $\delta W < 0$ , то механічну роботу роблять зовнішні сили над системою (наприклад, стиск газу).

Якщо в системі не відбувається ніякої роботи крім роботи розширення, то перший закон термодинаміки виражається рівнянням:

$$\delta Q = dU + pdT, \quad (2.1)$$

де  $p$  і  $V$  – тиск і об'єм системи.

Якщо процес протікає при  $V = \text{const}$ , то рівняння (2.1) має вид:

$$dQ_V = dU, \quad (2.2)$$

або

$$Q_V = \Delta U. \quad (2.3)$$

Теплота  $Q_V$  у цьому випадку здобуває властивості функції стану і вся повідомлена системі теплота йде на зміну внутрішньої енергії.

При  $p = \text{const}$  рівняння (2.1) прийме вид:

$$\delta Q_p = dU + pdV = d(U + pV)_p.$$

Враховуючи, що  $U + pV = H$ , одержуємо

$$dQ_p = dH, \quad (2.4)$$

або

$$Q_p = \Delta H. \quad (2.4a)$$

Величину  $H$  називають *ентальпією*. Ентальпія – це енергія розширення системи. Так само, як і внутрішня енергія, ентальпія є функцією стану системи, а отже, і в цьому випадку теплота  $Q_p$  стає функцією стану системи.

Стосовно до хімічних реакцій теплоту, що виражається рівняннями (2.2– 2.4a), називають *тепловим ефектом* реакції при  $V = \text{const}$  або  $p = \text{const}$  відповідно. Під цим розуміють кількість теплоти, яка виділяється ( $\Delta H < 0$ ) або поглинається ( $\Delta H > 0$ ) при необоротнім протіканні реакції в умовах  $T = \text{const}$ .

*В ізохорному або ізобарному процесах тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи, за умови, що єдиною роботою є робота розширення.*

Цей наслідок з першого закону термодинаміки називається законом

Гесса.

Тепловий ефект реакції  $\Delta U$  при  $V=\text{const}$  пов'язаний з тепловим ефектом  $\Delta H$  при  $p=\text{const}$  залежністю:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT, \quad (2.5)$$

де  $\Delta \nu$  – зміна числа молей газоподібних речовин, що брали участь у даній реакції;

$R = 8,314$  Дж/(моль·К) – універсальна газова стала.

*Перший наслідок* із закону Гесса: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції мінус сума теплот утвору вихідних речовин з обліком стехіометричних коефіцієнтів реакції.

*Другий наслідок*: тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот згоряння вихідних речовин мінус сума теплот згоряння продуктів реакції з обліком стехіометричних коефіцієнтів.

У хімічній термодинаміці важливе значення має така фізична властивість індивідуальних речовин і систем як *теплоємність* – відношення кількості теплоти  $dQ$ , підведеної до системи, до викликуваного цим процесом підвищення температури  $dT$ , яка визивається цим процесом. Це, так звана, *дійсна* теплоємність:

$$c = dQ/dT.$$

Крім того, використовується поняття *середньої* теплоємності:

$$c = \Delta Q / \Delta T,$$

де  $dQ$  і  $dT$  – кінцева вимірювана кількість теплоти й зміна температури відповідно.

Розмірність теплоємності Дж/К.

Теплоємність одиниці маси або одиниці кількості речовини називається *питомою* теплоємністю, розмірність якої Дж/кгК або Дж/мольК відповідно.

Розрізняють теплоємності, обмірювані при  $p=\text{const}$  і при  $V=\text{const}$ :  $c_p$  і  $c_v$ . Для ідеальних газів ці характеристики співвідносяться в такий спосіб:

$$c_p = c_v + R. \quad (2.6)$$

Залежність теплоємності газів, рідин і твердих речовин можна розрахувати за допомогою емпіричних рівнянь, що мають вид статичних рядів типу

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + c'/T^2, \quad (2.7)$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  і  $c'$  – табличні значення коефіцієнтів, наявні в довідковій літературі.

Знаючи залежність  $c_p$  від  $T$  типу (2.7), можна розрахувати середнє

значення теплоємності  $c_p$  в інтервалі температур  $T_1 - T_2$  за формулою:

$$c_p = [1/(T_2 - T_1)] \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (2.7a)$$

Якщо відомий тепловий ефект якої-небудь реакції при якійсь температурі, можна розрахувати тепловий ефект цієї реакції при будь-якій іншій температурі. Для цього треба знати характер залежності теплового ефекту від температури, наприклад, у вигляді рівняння, що відбиває цю залежність, або розрахувати так званий температурний коефіцієнт теплового ефекту.

*Температурним коефіцієнтом теплового ефекту* називають збільшення теплового ефекту, відповідно до зміни температури на один градус. Згідно із *законом Кірхгофа*, температурний коефіцієнт теплового ефекту дорівнює зміні сумарної теплоємності системи, обумовленої протіканням даної реакції:

$$(\partial(\Delta H) / \partial T)_p = \Delta c_p; \quad (2.8)$$

$$(\partial(\Delta U) / \partial T)_V = \Delta c_v, \quad (2.9)$$

де  $\Delta c_p = c_{p(k)} - c_{p(n)}$  і  $\Delta c_v = c_{v(k)} - c_{v(n)}$  – зміна теплоємності системи, що представляє собою різницю теплоємностей кінцевих продуктів і вихідних речовин даної реакції при її протіканні в умовах  $p = \text{const}$  або  $V = \text{const}$  відповідно.

Знаючи величину  $\Delta c_p$ , розраховують тепловий ефект  $\Delta H_2$  даної реакції при температурі  $T_2$  по відомому тепловому ефекту  $\Delta H_1$  даної реакції при температурі  $T_1$ :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p (T_2 - T_1). \quad (2.10)$$

Те ж для  $\Delta c_v$ :

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \Delta c_v (T_2 - T_1). \quad (2.11)$$

Тепловий ефект будь-якої реакції  $\Delta H_T^0$  при температурі  $T$  пов'язаний з тепловим ефектом цієї реакції  $\Delta H_0^0$  при  $T=0$  рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_0^0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \Delta c'/T. \quad (2.12)$$

*Другий закон* термодинаміки визначає спрямованість і межі протікан-

ня всіх процесів у термодинамічних системах за допомогою однієї з найважливіших термодинамічних функцій – ентропії  $S$ .

Математично другий закон термодинаміки виражається в диференціальній формі наступними рівняннями:

$S = \delta Q/T$  – для рівноважних процесів;

$S > \delta Q/T$  – для нерівноважних процесів;

$dS \geq 0$  – для будь-яких процесів в ізольованій системі.

Таким чином, ентропією можна назвати величину, зміна якої дорівнює наведеній теплоті, повідомленій системі оборотним процесом:

$$dS = \delta Q_{\text{обр}}/T.$$

Ентропія характеризується наступними властивостями:

– це функція стану, тобто її зміна не залежить від шляху процесу;

– це екстенсивна величина, яка залежить від маси;

– це аддитивна величина, яка складається зі зміни ентропій складових частин системи:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_n;$$

– для рівноважних процесів  $dS = 0$ , для нерівноважних процесів  $dS > 0$ .

Розмірність ентропії Дж/(моль·К).

*Постулат Планка* (третій закон термодинаміки): ентропія правильно утвореного кристалу чистої речовини при абсолютному нулі дорівнює 0.

При цьому поблизу  $T = 0$  теплоємність правильних кристалічних тіл обертається в нуль.

Розглянемо, як змінюється ентропія в різних процесах.

При фазових переходах (плавленні, випаровуванні) ентропія змінюється стрибкоподібно. Цю зміну можна розрахувати по наступних залежностях:

$$\Delta S = \Delta H_{\phi.n.}/T_{\phi.n} \text{ або } \Delta S = \Delta U_{\phi.n}/T_{\phi}, \quad (2.12a)$$

де  $\Delta H_{\phi.n.}$  і  $\Delta U_{\phi.n.}$  – теплоти фазового переходу при  $p = \text{const}$  і  $V = \text{const}$  відповідно.

При нескінченно повільному нагріванні системи від температури  $T_1$  до  $T_2$  (тобто в оборотному процесі) при  $p = \text{const}$  і  $c_p = \text{const}$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \ln T_2/T_1. \quad (2.12б)$$

Зміна ентропії в ході хімічної реакції підкоряється першому наслідку з закону Гесса: зміна ентропії системи в результаті хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції мінус сума ентропій вихідних речовин з обліком стехіометричних коефіцієнтів реакції.

Для неізолюваних (закритих) систем користуються функціями, які називаються термодинамічними потенціалами, зміна яких за певних умов протікання процесу може служити критерієм мимовільного протікання процесу й установлення рівноваги в системі. Такими потенціалами є:

- ізохорно-ізоентропійний, або внутрішня енергія  $U = f(V, S)$ ;
- ізобарно-ізоентропійний, або ентальпія  $H = f(p, S)$ ;
- ізохорно-ізотермічний, або енергія Гельмгольца  $A = f(V, T)$ ;
- ізобарно-ізотермічний, або енергія Гіббса  $G = f(p, T)$ .

Термодинамічні потенціали пов'язані один з одним наступним співвідношенням:

$$H = U + pV = A + TS + pdV = G + TS. \quad (2.13)$$

Мимовільний процес у закритій системі завжди супроводжується зменшенням термодинамічних потенціалів за умови сталості відповідних їм природних параметрів  $p$ ,  $V$ ,  $T$  або  $S$ . Критерієм рівноваги в таких системах є мінімальне значення відповідного потенціалу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Критерії мимовільного протікання процесу і рівноваги в системі

Умови існування системи	Критерії	
	мимовільності процесу	рівноваги системи
Ізолювана система		
$U, V = const$	$dS > 0$	$dS = 0$
Закрита система		
$V, S = const$	$dU < 0$	$dU = 0$
$p, S = const$	$dH < 0$	$dH = 0$
$V, T = const$	$dA < 0$	$dA = 0$
$p, T = const$	$dG < 0$	$dG = 0$



## 2.2 Приклади розв'язання типових завдань

## Завдання 1

Визначити температурну залежність теплоти утворення хлороводню.

Розв'язок:

теплотою утворення складної речовини називається тепловий ефект реакції його утворення із простих речовин при даній температурі.

Запишемо рівняння реакції утворення хлороводню й під кожною речовиною, що бере участь у цій реакції вкажемо значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$  і  $c'$  узятих з довідкової літератури (додаток А):

	$\frac{1}{2}\text{H}_2$	+	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2$	=	HCl
$a$	27,28		37,03		26,53
$b \cdot 10^3$	3,26		0,67		4,60
$c' \cdot 10^{-5}$	0,50		-2,85		1,09.

За законом Кірхгофа, температурний коефіцієнт теплового ефекту дорівнює зміні сумарної теплоємності системи  $\Delta c_p$ , обумовленому протіканням даної реакції.

Теплоємності речовин, що беруть участь у реакції представимо у вигляді залежності (2.7):

$$c_p = a + bT + c'/T^2.$$

Тоді:

$$c_p(\text{HCl}) = 26,53 + 4,60 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,09 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}; \quad (\text{а})$$

$$c_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (\text{б})$$

$$c_p(\text{Cl}_2) = 37,03 + 0,67 \cdot 10^{-3} T - 2,85 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \quad (\text{в})$$

Відповідно до першого наслідку з закону Гесса, зміна теплоємності системи в результаті хімічної реакції дорівнює:

$$\Delta c_p = c_p(\text{HCl}) - 1/2 c_p(\text{H}_2) - 1/2 c_p(\text{Cl}_2). \quad (\text{г})$$

Підставивши (а) – (в) в (г) і групуючи коефіцієнти  $a$ ,  $b$ , і  $c'$ , одержуємо залежність виду:

$$\begin{aligned} \Delta c_p = & (26,53 - 1/2 \cdot 27,28 - 1/2 \cdot 37,03) + \\ & + (4,60 - 1/2 \cdot 3,26 - 1/2 \cdot 0,67) \cdot 10^{-3} \cdot T + \\ & + (1,09 - 1/2 \cdot 0,50 + 1/2 \cdot 2,85) \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \end{aligned}$$

і остаточно:

$$\Delta c_p = -5,63 + 2,63 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,27 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \quad (\text{д})$$

З отриманого виразу видно, що при не дуже високих температурах  $T$  величина  $\Delta c_p$  негативна ( $\Delta c_p < 0$ ). Це значить, що й температурний коефіцієнт теплового ефекту  $(\partial(\Delta H)/\partial T)_p < 0$ . Отже, при невисоких температурах теплота утворення хлороводню з ростом температури убуває.

Напроти, при дуже високих температурах знак  $\Delta c_p$  буде визначатися величиною другого доданку рівняння (д), і  $\Delta c_p > 0$ . Тому при високих температурах  $\Delta H$  зростає з ростом температури.

Виявлена закономірність указує на те, що існує деяка температура  $T_p$ , при якій теплота утворення мінімальна ( $\Delta H = \min$ ). Знайдемо значення цієї температури. Для цього в рівнянні (д) прийнемо  $c_p = 0$  і одержуємо:

$$0 \approx -5,63 + 2,63 \cdot 10^{-3} \cdot T_p + 2,27 \cdot 10^5 \cdot T_p^{-2}. \quad (\text{е})$$

Так як, третій доданок у рівнянні (е) при високих температурах дуже малий, їм можна зневажити. У цьому випадку одержуємо вираз:

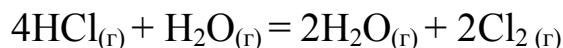
$$0 = -5,63 + 2,63 \cdot 10^{-3} \cdot T_p,$$

звідки  $T_p = 2141$  К.

Отже, з підвищенням температури до 2141 К теплота утворення хлороводню знижується, а подальший ріст температури приводить до підвищення теплоти його утворення.

## Завдання 2

Розрахувати тепловий ефект реакції:



при температурі 600 К в умовах  $p = \text{const}$ . Визначити тепловий ефект цієї ж реакції при  $T = 600$  К и  $V = \text{const}$ .

Розв'язок:

з рівняння Кирхгофа (2.12) випливає, що:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta a \cdot T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{3} \Delta c \cdot T^3 + \Delta c' / T. \quad (\text{ж})$$

Для розрахунків  $\Delta H_0^0$  необхідно знати  $\Delta H_T^0$  при будь-якій температурі  $T$  і зміну коефіцієнтів  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  і  $\Delta c'$  у ході реакції.

Розрахуємо тепловий ефект заданої реакції в стандартних умовах (при

$T = 298 \text{ K}$ ). Для цього запишемо рівняння реакції й під кожним з реагуючих речовин укажемо довідкові (додатки А і В) значення стандартних теплоутворень й коефіцієнтів  $a$ ,  $b$  і  $c'$ :

	$4\text{HCl}_{(г)}$	$+\text{O}_{2(г)}$	$= 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$+ 2\text{Cl}_{2(г)}$
$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	-92,31	0	-241,81	0
$a$	26,53	47,02	30,00	37,03
$b \cdot 10^3$	4,6	8,04	10,71	0,67
$c' \cdot 10^{-5}$	1,09	-9,04	0,33	-2,85.

За першим наслідком із закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298} &= 2 \cdot \Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - 4 \cdot \Delta H^0_{298}(\text{HCl}) = \\ &= 2 \cdot (-241,8) - 4(-92,31) = -114,38 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta a &= 2a(\text{H}_2\text{O}) + 2a(\text{Cl}_2) - 4a(\text{HCl}) - a(\text{O}_2) = \\ &= 2 \cdot 30,00 + 2 \cdot 37,03 - 4 \cdot 26,53 - 47,02 = -19,08; \\ \Delta b &= (2 \cdot 10,71 + 2 \cdot 0,67 - 4 \cdot 4,6 - 8,04) \cdot 10^{-3} = -3,68 \cdot 10^{-3}; \\ \Delta c' &= (2 \cdot 0,33 - 2 \cdot 2,85 - 4 \cdot 1,09 + 9,04) \cdot 10^5 = -0,36 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

Тоді за рівнянням (ж) одержуємо:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_0 &= -114380 - (-19,08) \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot (-3,68) \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + \\ &+ (-0,36 \cdot 10^5) / 298 = -92233 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Використовуючи рівняння Кірхгофа (2.12), розрахуємо тепловий ефект заданої реакції при 600 К:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{600} &= -92233 + (-19,08) \cdot 600 + \frac{1}{2} \cdot (-3,68) \cdot 10^{-3} \cdot 600^2 - \\ &- (-0,36 \cdot 10^5) / 600 = -92233 - 11448 - 662 + 60,00 = -104283 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Розрахована величина  $\Delta H^0_{600}$  – це тепловий ефект заданої реакції при  $T = 600 \text{ K}$  и  $p = \text{const}$ .

Величину теплового ефекту  $\Delta U^0_{600}$  цієї ж реакції при  $T = 600 \text{ K}$  и  $V = \text{const}$  вирахуємо зі співвідношення (2.5):

$$\Delta U^0_{600} = \Delta H^0_{600} - \Delta \nu RT.$$

Різниця кількості молей продуктів реакції й вихідних речовин дорівнює:

$$\Delta \nu = \nu_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{Cl}_2} - \nu_{\text{HCl}} - \nu_{\text{O}_2} = 2 + 2 - 4 - 1 = -1.$$

Тоді

$$\Delta U^0_{600} = -104283 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 600 = -99295 \text{ Дж.}$$

### Завдання 3

Обчислити зміну стандартних термодинамічних потенціалів  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta U^0_{298}$ ,  $\Delta G^0_{298}$  і  $\Delta A^0_{298}$  для реакції  $\text{Ca(OH)}_2(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Визначити, у якому напрямку реакція піде мимовільно при 298 К, а також область температур, при яких пряма реакція можлива.

Розв'язок:

використовуємо довідкові дані про термодинамічні властивості простих речовин і сполук (додаток Б).

Запишемо реакцію й під кожною речовиною, що бере участь у ній вкажемо довідкові значення їх стандартних теплот утвору  $\Delta H^0_{298}$  і ентропій  $S^0_{298}$ :

	$\text{Ca(OH)}_2(\text{к})$	$=$	$\text{CaO}(\text{к})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	-985,12		-635,09		-241,81
$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	83,39		38,07		188,72

Тепловий ефект реакції при  $p = \text{const}$  розрахуємо за законом Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298} &= \Delta H^0_{298(\text{CaO})} + \Delta H^0_{298(\text{H}_2\text{O})} - \Delta H^0_{298[\text{Ca(OH)}_2]} = \\ &= -635,09 + (-241,81) - (-985,12) = 108,22 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Тому що  $\Delta H^0_{298} > 0$ , то реакція ендотермічна.

Зміна внутрішньої енергії  $\Delta U^0_{298}$  пов'язана зі зміною ентальпії  $\Delta H^0_{298}$  співвідношенням (2.5). Враховуючи, що для даної реакції зміна числа молей газоподібних речовин дорівнює  $\Delta \nu = 1 + 0 - 0 = 1$ , одержуємо:

$$\Delta U^0_{298} = \Delta H^0_{298} - \Delta \nu RT = 108,22 - 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 105,74 \text{ кДж/моль.}$$

За першим наслідком із закону Гесса зміна ентропії системи дорівнює:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298} &= S^0_{298(\text{CaO})} + S^0_{298(\text{H}_2\text{O})} - S^0_{298[\text{Ca(OH)}_2]} = \\ &= 38,07 + 188,72 - 83,39 = 143,4 \text{ Дж/(моль К)}. \end{aligned}$$

Згідно зі співвідношенням (2.13), зміна енергії Гіббса дорівнює:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} = 108,22 - 298 \cdot 143,4 \cdot 10^{-3} = 65,5 \text{ кДж,}$$

а зміна енергії Гельмгольца становить:

$$\Delta A^0_{298} = \Delta U^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} = 105,74 - 298 \cdot 143,4 \cdot 10^{-3} = 63,0 \text{ кДж.}$$

Якщо  $\Delta G^0_{298} > 0$  і  $\Delta A^0_{298} > 0$ , то в стандартних умовах задана реакція може протікати мимовільно тільки у зворотному напрямку.

Проаналізуємо рівняння  $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298}$ .

Згідно з виконаними розрахунками,  $\Delta H^0_{298} > 0$  і  $\Delta S^0_{298} > 0$ . Тому знак  $\Delta G^0_{298}$  залежить від величини  $T$ . При цьому при низьких температурах знак  $\Delta G^0_{298}$  буде збігатися зі знаком  $\Delta H^0_{298}$ , тобто  $\Delta G^0_{298} > 0$  (можлива зворотна реакція). При високих температурах, навпаки,  $\Delta G^0_{298} < 0$  (можлива пряма реакція). Визначимо температуру  $T_p$ , при якій система перебуває в рівновазі, стану якого відповідає умова:  $\Delta G = 0$ .

$$T_p = \Delta H^0_{298} / \Delta S^0_{298} = 108,22 / (143,4 \cdot 10^{-3}) = 755 \text{ К.}$$

Таким чином, при будь-якій температурі вище цього значення  $\Delta G < 0$ . Отже, пряма реакція можлива при  $T > 755 \text{ К}$ .

#### Завдання 4

Розрахувати теплоємність  $c_p$  аміаку при температурі 1300 К и його середню теплоємність  $\bar{c}_p$  в інтервалі температур 298 – 1000 К.

Розв'язок:

за довідковими даними (додаток А), значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$  і  $c'$  для  $\text{NH}_3$  дорівнюють:  $a = 29,8$ ;  $b \cdot 10^3 = 25,48$ ;  $c' \cdot 10^{-5} = -1,67$ .

Значення молярної теплоємності аміаку при  $T=1300 \text{ К}$  розрахуємо за формулою (2.7):

$$c_p = a + bT + c'/T^2;$$

$$c_p = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot 1300 - 1,67 \cdot 10^5 / 1300^2 = 62,82 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Середню молярну теплоємність аміаку в заданому інтервалі температур визначимо за формулою (2.7а):

$$\begin{aligned} \bar{c}_p &= \frac{T^2}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p dt = \frac{T^2}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + c'/T^2) dT = \\ &= \frac{T^2}{T_2 - T_1} [a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c'(1/T_2 - 1/T_1)] = \\ &= 0,001425 [29,8(1000 - 298) + \frac{1}{2}25,48 \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 298^2) + \\ &\quad + 1,67 \cdot 10^5 (1/1000 - 1/298)] = 45,79 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

### 2.3 Індивідуальні завдання з теми 2

Завдання 1. Розрахувати молярну теплоємність  $c_p$  газоподібної речо-

вини А (табл. 2.2) при заданій температурі  $T$ , її молярну теплоємність  $c_V$  при цій температурі, а також середню молярну теплоємність  $\overline{c_p}$  у заданому інтервалі температур  $T_1 - T_2$ .

Завдання 2. Визначити температурну залежність теплоти утворення речовини А (табл. 2.2).

Завдання 3. Обчислити зміну стандартних термодинамічних потенціалів  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta U^0_{298}$ ,  $\Delta G^0_{298}$ ,  $\Delta A^0_{298}$  для реакції, зазначеної в табл. 2.3. Визначити напрямок мимовільного процесу в стандартних умовах і область температур, при яких можлива пряма реакція.

Завдання 4. Розрахувати тепловий ефект реакції (табл. 2.3) при заданій температурі  $T$  у умовах  $p = \text{const}$ . Визначити тепловий ефект цієї ж реакції при температурі  $T$  у умовах  $V = \text{const}$

Таблиця 2.2 – Варіанти завдань 1 і 2 з теми 2

Варіант	Речовина А	Температура $T$ , К	Інтервал $T_1 - T_2$
1	$\text{CHCl}_3$	300	298–770
2	$\text{CF}_4$	500	300–1000
3	$\text{AsCl}_3$	1000	400–1800
4	$\text{BCl}_3$	800	500–900
5	$\text{BF}_3$	900	400–1000
6	$\text{CO}$	1800	1000–2500
7	$\text{CO}_2$	350	298–700
8	$\text{COS}$	1600	500–1800
9	$\text{Cl}_2\text{O}$	1900	1000–2000
10	$\text{HCN}$	2500	800–2500
11	$\text{HCl}$	400	400–2000
12	$\text{H}_2\text{O}$	550	400–2200
13	$\text{NO}$	1500	1000–2500
14	$\text{NO}_2$	1300	1000–1500
15	$\text{N}_2\text{O}$	450	450–1800
16	$\text{N}_2\text{O}_5$	1000	300–2000
17	$\text{PCl}_3$	700	400–900
18	$\text{SO}_2$	450	400–1800
19	$\text{SO}_3$	450	400–1300
20	$\text{SiCl}_4$	700	298–900
21	$\text{SiF}_4$	400	400–1000
22	$\text{SiH}_4$	800	500–1400
23	$\text{SnCl}_4$	500	400–900
24	$\text{SnO}$	600	400–1800
25	$\text{TeF}_6$	1200	1000–2000
26	$\text{TiCl}_4$	700	500–1700
27	$\text{TlCl}$	800	298–1200
28	$\text{ZrCl}_4$	800	700–1500
29	$\text{CH}_3\text{F}$	400	298–1500
30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	600	298–1000
31	$\text{CH}_4$	1000	1000–1700
32	$\text{C}_2\text{H}_2$	800	300–1000
33	$\text{C}_2\text{H}_4$	500	300–1500
34	$\text{C}_2\text{H}_6$	700	298–1400

Таблиця 2.3 – Варіанти завдань 3 і 4 р теми 2

Варіант	Реакція	Температура T, К
1	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	400
2	$\text{C}_{(\text{к})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{N}_2_{(\text{r})}$	700
3	$\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	1000
4	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow 3\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	1400
5	$2\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{Cl}_2\text{O}_{(\text{r})}$	600
6	$\text{Fe}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{FeS}_{(\text{к})} + \text{H}_2_{(\text{r})}$	500
7	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	900
8	$\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2_{(\text{r})}$	800
9	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{r})}$	1100
10	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2_{(\text{r})}$	1300
11	$\text{N}_2_{(\text{r})} + \text{O}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{r})}$	1500
12	$\text{CH}_4_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_2_{(\text{r})} + 4\text{H}_2_{(\text{r})}$	800
13	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_2_{(\text{r})} + \text{H}_2_{(\text{r})}$	1700
14	$\text{SO}_2_{(\text{r})} + 3\text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	900
15	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_2_{(\text{r})}$	1200
16	$2\text{FeS}_2_{(\text{к})} + \text{O}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{FeO}_{(\text{к})} + 4\text{S}_{(\text{r})}$	1800
17	$\text{FeS}_{(\text{к})} + \text{O}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{SO}_2_{(\text{r})}$	500
18	$\text{F}_2_{(\text{r})} + \text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HF}_{(\text{r})}$	700
19	$\text{SO}_3_{(\text{r})} + \text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{SO}_2_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1100
20	$4\text{NO}_{(\text{r})} + \text{CH}_4_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{N}_2_{(\text{r})} + \text{CO}_2_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1500
21	$\text{H}_2_{(\text{r})} + \text{Cl}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$	900
22	$\text{Cl}_2\text{O}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{ClO}_2_{(\text{r})} + 3\text{H}_2_{(\text{r})}$	1900
23	$\text{SO}_3_{(\text{r})} + 4\text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1400
24	$\text{NO}_2_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{NO}_{(\text{r})} + \text{CO}_2_{(\text{r})}$	600
25	$\text{CdS}_{(\text{к})} + \text{O}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{Cd}_{(\text{к})} + \text{SO}_2_{(\text{r})}$	1200
26	$2\text{NO}_2_{(\text{r})} + \text{CH}_4_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{N}_2_{(\text{r})} + \text{CO}_2_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500
27	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{Ca}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1600
28	$\text{N}_2\text{O}_5_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_2_{(\text{r})} + \text{CO}_2_{(\text{r})}$	800
29	$\text{SO}_2_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} \leftrightarrow 3\text{S}_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	1000
30	$\text{CaO}_{(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{SO}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$	900
31	$\text{Mn}_2\text{O}_7_{(\text{к})} + 3\text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{MnO}_2_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	700
32	$\text{S}_{(\text{r})} + \text{H}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	500
33	$\text{S}_{(\text{r})} + 2\text{CO}_2_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{SO}_2_{(\text{r})} + 2\text{CO}_{(\text{r})}$	1200
34	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_2_{(\text{r})}$	1500



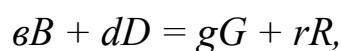
## ТЕМА 3 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

### 3.1 Загальні відомості

Під хімічною рівновагою розуміють такий стан системи вихідних речовин і продуктів реакції, коли швидкості прямої і зворотної реакцій рівні.

Математично хімічна рівновага виражається законом дії мас: відношення добутку рівноважних концентрацій (або парціальних тисків) продуктів реакції, узятих у ступенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку для вихідних речовин при даній температурі є величина постійна.

Таким чином, для реакції виду:



константа рівноваги при певній температурі може бути виражена через рівноважні концентрації  $C_i$ , парціальні тиски  $p_i$  (для газів) або через мольні частки  $x_i$  речовин, що брали участь:

$$K_c = (C_G^g \cdot C_R^r) / (C_B^b \cdot C_D^d); \quad (3.1)$$

$$K_p = (P_G^g \cdot P_R^r) / (P_B^b \cdot P_D^d); \quad (3.2)$$

$$K_x = (X_G^g \cdot X_R^r) / (X_B^b \cdot X_D^d). \quad (3.3)$$

Величини  $K_c$ ,  $K_p$ , і  $K_x$  зв'язані співвідношенням:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v} = K_x \cdot p^{\Delta v}, \quad (3.4)$$

де  $\Delta v$  – зміна числа молей газоподібних речовин у ході реакції, дорівнює  $vG + vR - vB - vD$ ;

$p$  – загальний тиск усіх газоподібних речовин.

Парціальний тиск кожного  $i$ -го газу в суміші дорівнює:

$$p_i = p \cdot x_i. \quad (3.5)$$

У загальному випадку величини  $K_c$ ,  $K_p$ , і  $K_x$  не рівні між собою. Рівність їх значень буде тільки для тих реакцій, у ході яких число молів вихідних речовин і продуктів реакції не змінюється ( $\Delta v = 0$ ).

Знаючи величину константи рівноваги, можна визначити напрямок хімічної реакції й межу її можливого протікання, розрахувати склад рівноважної суміші й вихід продуктів реакції, а також визначити ступінь дисоціації речовин, що розпадаються.

Величина  $K_p$  пов'язана з енергією Гіббса співвідношенням:

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p, \quad (3.6)$$

а величини  $K_c$  і  $K_x$  – з енергією Гельмгольца співвідношеннями:

$$\Delta A = -RT \ln K_c = -2,3RT \lg K_c; \quad (3.6a)$$

$$\Delta A = -RT \ln K_x = -2,3RT \lg K_x. \quad (3.6б)$$

Якщо скласти суміш газів  $B$ ,  $D$ ,  $G$  і  $R$ , у якій їх співвідношення взяте довільно й відрізняється від складорівноважної суміші при даній температурі, то, знаючи величину константи рівноваги  $K_p$  і розрахувавши константу  $K_p'$  за фактичними (нерівноважними) парціальними тисками цих газів  $p_i'$ :

$$K_p' = [(p'G)^g \cdot (p'R)^r] / [(p'B)^b \cdot (p'D)^d], \quad (3.7)$$

можна визначити, які з них будуть реагувати один з одним: газ  $B$  з газом  $D$  або, навпаки, газ  $G$  з газом  $R$ , тобто оцінити, яка піде реакція – пряма або зворотна. У цьому випадку використовується так зване *рівняння ізотерми хімічної реакції*:

$$\Delta G = RT(\ln K_p' - \ln K_p). \quad (3.8)$$

Оскільки величини  $R$  і  $T$  завжди позитивні, то знак  $\Delta G$  залежить від співвідношення  $K_p'$  і  $K_p$ . При цьому можливі три випадки:

- 1)  $K_p' > K_p$ , тоді  $(\ln K_p' - \ln K_p) > 0$ , тому  $\Delta G > 0$ , що вказує на можливість мимовільного протікання зворотної реакції;
- 2)  $K_p' < K_p$ , тоді  $(\ln K_p' - \ln K_p) < 0$ , тому  $\Delta G < 0$ , можливо мимовільне протікання прямої реакції;
- 3)  $K_p' = K_p$ , тоді  $(\ln K_p' - \ln K_p) = 0$ , тому  $\Delta G = 0$ , що вказує на стан рівноваги в системі.

В умовах  $T = \text{const}$  і  $V = \text{const}$  співвідношення компонентів в ідеальному розчині характеризують їхні молярні концентрації  $C$  або мольні частки  $x$ . У цьому випадку рівняння ізотерми хімічної реакції виражаються в такий спосіб:

$$\Delta A = RT(\ln K'_c - \ln K_c), \quad (3.9)$$

або 
$$\Delta A = RT(\ln K'_x - \ln K_x). \quad (3.10)$$

Для реальних розчинів у тих же умовах рівняння ізотерми хімічної реакції має вигляд:

$$\Delta A = RT(\ln K'_a - \ln K_a), \quad (3.11)$$

де  $K'_a$  і  $K_a$  – константи, виражені через нерівноважні й рівноважні активності компонентів розчину.

Для суміші реальних газів в умовах  $T = \text{const}$  і  $p = \text{const}$  використовують рівняння ізотерми, у якій константи виражені через нерівноважні й

рівноважні фугитивності  $f$  газів:

$$\Delta G = RT(\ln K'_f - \ln K_p). \quad (3.12)$$

Величина константи рівноваги залежить від температури. Кількісний вплив температури на рівновагу хімічної реакції відображають рівняння ізобари й ізохори Вант-Гоффа:

$$(\partial \ln K_p / \partial T)_p = \Delta H^0 / (RT^2) \text{ і } (\partial \ln K_c / \partial T)_V = \Delta U^0 / (RT^2). \quad (3.12a)$$

Для ендотермічної реакції  $\Delta H^0 > 0$  і, отже,  $(\partial \ln K_p / \partial T)_p > 0$ , чому відповідає збільшення  $K_p$  з ростом температури. Для екзотермічної реакції – навпаки. При  $\Delta H^0 = 0$  константа рівноваги не залежить від температури.

Під впливом зовнішніх впливів або при зміні умов існування системи рівновага в ній порушується й із часом настає нова рівновага з іншим співвідношенням рівноважних концентрацій або парціальних тисків (для газів). У результаті змінюється величина константи рівноваги. У таких випадках говорять про *зсув рівноваги*.

Зсув рівноваги якісно описується принципом Ле-Шательє: якщо на систему, що перебуває в стійкій рівновазі, впливати ззовні, змінюючи яку-небудь із умов, що визначають положення рівноваги, то стан рівноваги зміститься в напрямку процесу, перебіг якого послабляє вплив зробленого впливу.

### 3.2 Розрахунки констант рівноваги з використанням таблиць стандартних величин

Константу рівноваги  $K_p$  реакції, що протікає в умовах  $T = const$  і  $p = const$ , можна розрахувати, використовуючи рівняння (3.6), з якого випливає:

$$\ln K_p = -\Delta G_T^0 / (RT), \text{ або } \lg K_p = -\Delta G_T^0 / (2,3 \cdot RT). \quad (3.13)$$

Якщо величина  $\Delta G_T^0$  невідома, її розраховують за відомим співвідношенням:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0. \quad (3.14)$$

Для стандартних умов можна використовувати довідкові значення стандартних теплот утворення  $\Delta H_{298}^0$  і ентропій  $S_{298}^0$  речовин, що брали участь у реакції (додаток Б), розрахувати тепловий ефект  $\Delta H_{298}^0$  і зміну ентропії  $\Delta S_{298}^0$  системи по першому наслідкові із закону Гесса й визначити зміну енергії Гіббса  $\Delta G_{298}^0$  за співвідношенням (3.14). Крім того, можливий прямий розрахунок  $\Delta G_{298}^0$  за довідковими значеннями стандартних

енергій Гіббса речовин, що брали участь у реакції, використовуючи перший наслідок із закону Гесса.

Якщо ж реакція протікає не в стандартних умовах, то для розрахунків  $\Delta G_T^0$  використовується формула:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T [\Delta c_p dT - T](\Delta c_p/T) \cdot dT. \quad (3.15)$$

У цьому випадку потрібно знати температурну залежність зміни теплоємності  $\Delta c_p$  заданої реакції. Крім того, якщо в інтервалі  $(298-T)$  відбуваються які-небудь фазові перетворення реагентів, то це рівняння необхідно доповнити додатками, що враховують ці перетворення, що ще більш ускладнює розрахунки.

Розрахунок суттєво спрощується, якщо в довідковій літературі для всіх речовин, що брали участь у реакції, є табличні величини  $(H_{T-298}^0 - H_{298}^0)$  і  $(S_{T-298}^0 - S_{298}^0)$  або  $(H_{T-0}^0 - H_0^0)$  і  $(S_{T-0}^0 - S_0^0)$  залежно від температури. У цьому випадку зміну теплового ефекту реакції й ентропії системи при даній температурі  $T$  можна розрахувати за формулами:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta (H_{T-298}^0 - H_{298}^0), \quad (3.16)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta (S_{T-298}^0 - S_{298}^0), \quad (3.17)$$

або 
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta (H_{T-0}^0 - H_0^0), \quad (3.18)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + \Delta (S_{T-0}^0 - S_0^0). \quad (3.19)$$

Після цього розраховують  $\Delta G_T^0$  по (3.14) і визначають величину  $K_p$ , використовуючи залежності (3.13).

Якщо для всіх речовин, що брали участь у реакції відомі табличні значення так званої *наведеної енергії* Гіббса:

$$\Phi_T = (G_T^0 - H_0^0)/T \quad (3.20)$$

і стандартні теплоти утворення  $\Delta H_0^0$  цих речовин при  $T = 0$ , то розрахунки ще більш спрощуються. У цьому випадку спочатку за першим наслідком з закону Гесса визначають  $\Delta \Phi_T$  і  $\Delta H_0^0$  хімічної реакції, а потім розраховують величину  $\Delta G_T^0$  по формулі:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 + T \Delta \Phi_T. \quad (3.21)$$

Крім того, величину  $\Delta H_0^0$  можна визначити, використовуючи залеж-

ність:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_T - \Delta(H^0_T - H^0_0). \quad (3.22)$$

Як видно з наведених способів, точний розрахунок константи рівноваги реакцій досить громіздкий. Існують, однак, випадки, коли висока точність розрахунків  $K_p$  не потрібна. Наприклад, якщо  $\Delta G^0_T \gg 0$  або, навпаки,  $\Delta G^0_T \ll 0$ , то величина константи рівноваги  $K_p \ll 1$  або  $K_p \gg 1$  відповідно, тобто рівновага дуже зміщена вліво або вправо. Наприклад, якщо рівновага реакції характеризується константою на рівні  $10^{20}$ , то навіть грубо наближений розрахунок виявляється достатнім для того, щоб судити як про напрямок, так і про повноту протікання даної реакції.

Існує кілька методів наближеного розрахунку константи рівноваги реакції. Усі вони засновані на використанні довідкових таблиць.

Найпростіший з них – це розрахунок  $\Delta G^0_T$  за формулою (3.15), якщо відкинути два останні інтеграли, тобто прийняти  $\Delta c_p = 0$ . Таке приймання називається *першим наближенням Уліха*:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298}. \quad (3.23)$$

Більш точний метод, згідно з яким передбачається, що  $\Delta c_p \neq 0$ , але дорівнює деякій константі, тобто  $\Delta c_p = a$ . У цьому випадку після інтегрування рівняння (3.15) і необхідних перетворень одержуємо залежність:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} - a \cdot T \cdot M_0, \quad (3.24)$$

де  $M_0 = \ln(T/298) + 298/T - 1$ .

При цьому  $M_0$  залежить тільки від температури  $T$  і визначається за довідковими таблицями. Таке приймання називається *другим наближенням Уліха*.

Ще точніше розрахунки за *методом Темкина й Шварцмана*. У цьому випадку використовуються температурні залежності теплоємності речовин, наприклад, типу:

$$c_p = a + bT + c'/T^2.$$

Після їхньої підстановки в рівняння (3.15), наступного інтегрування й перегрупування одержують розрахункову формулу для визначення величини  $\Delta G^0_T$ :

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c' \cdot M_2), \quad (3.25)$$

де  $M_0$ ,  $M_1$  і  $M_2$  – сталі, що залежать тільки від температури й обумовлені довідковими таблицями.

## 3.3 Приклади розв'язання типових завдань

## Завдання 1

Константа рівноваги реакції  $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$  при деякій температурі  $T$  дорівнює  $K_c = 10$ . У якому напрямку піде ця реакція, якщо при тій же температурі змішати 0,2 моль/л азоту, 0,3 моль/л водню й 0,4 моль/л аміаку?

Розв'язок:

рівняння ізотерми заданої реакції має вигляд (3.9):

$$\Delta A = RT(\ln K'_c - \ln K_c).$$

Розрахуємо величину  $K'_c$ , що характеризує співвідношення концентрацій реагентів у вихідному стані суміші:

$$K'_c = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3) = 0,42 / (0,2 \cdot 0,3^3) = 29,6$$

Підставивши це значення в (3.9), одержуємо:

$$\Delta A = RT(\ln 29,6 - \ln 10).$$

Якщо  $R > 0$  і  $T > 0$ , то знак  $\Delta A$  залежить від знака третього співмножника. Оскільки  $29,6 > 10$ , то  $(\ln 29,6 - \ln 10) > 0$ , тому  $\Delta A > 0$ , що вказує на можливість мимовільного протікання зворотної реакції.

Отже, при змішуванні газів із заданими концентраціями піде зворотна реакція: аміак буде розкладатися на азот і водень.

## Завдання 2

Константа рівноваги  $K_p$  реакції:



при деякій температурі  $T$  дорівнює 3. Визначити, збільшується або зменшується величина  $K_p$  цієї реакції при підвищенні температури.

Розв'язок:

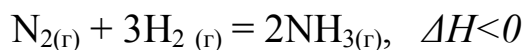
кількісний вплив температури на рівновагу заданої реакції відображає рівняння ізобари Вант-Гоффа (3.12а):

$$(\partial \ln K_p / \partial T)_p = \Delta H^0 / (RT^2).$$

Так як задана реакція екзотермічна ( $\Delta H < 0$ ), то  $\partial \ln K_p / \partial T < 0$ . Отже, з підвищенням температури величина константи рівноваги  $K_p$  зменшується, тобто рівновага зміститься вліво ( убік зворотної реакції).

## Завдання 3

Система



перебуває в рівновазі. Використовуючи принцип Ле-Шательє, визначити, у яку сторону зміститься рівновага, якщо: а) понизити температуру; б) підвищити тиск; в) збільшити об'єм системи; г) вивести із системи деяку кількість аміаку; д) ввести в систему каталізатор прямої реакції.

Розв'язок:

згідно з принципом Ле-Шательє, при зміні зовнішніх умов рівновага в системі порушується. При цьому переважною стає реакція, протікання якої послабляє зроблений вплив. Тому:

а) при зниженні температури переважною стане пряма реакція, оскільки при її протіканні теплота виділяється ( $\Delta H < 0$ ), що послабить зроблений вплив – рівновага зміститься вправо (у бік прямої реакції);

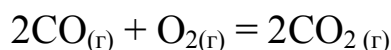
б) при підвищенні тиску переважною стане пряма реакція, оскільки це приведе до зменшення загального об'єму всіх газів (із чотирьох молів вихідних речовин утворюється два молі продуктів реакції), що послабить зроблений вплив – рівновага зміститься вправо;

в) при збільшенні об'єму системи переважною стане зворотна реакція, тому що вона обумовить збільшення загального об'єму газів, що компенсує втрату тиску в системі – рівновага зміститься вліво (у бік зворотної реакції);

г) при виведенні із системи продуктів реакції переважною стане пряма реакція, оскільки при цьому утворюється нова кількість продуктів реакції – рівновага зміститься вправо;

д) при введенні каталізатора прямої реакції рівновага в системі не порушиться, тому, що каталізатор лише прискорює момент настання рівноваги.

## Завдання 4

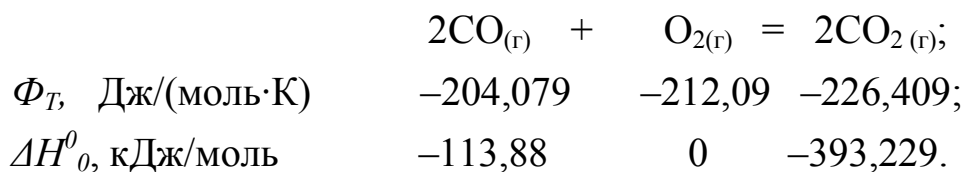
Розрахувати константу рівноваги  $K_p$  реакції:

при  $T = 1000 \text{ K}$ , використовуючи: а) табличні значення  $\Phi_T$  і  $\Delta H^0$ ; б) перше наближення Уліха; в) друге наближення Уліха; г) метод Темкина й Шварцмана.

Розв'язок:

а) запишемо задану реакцію й під кожним реагентом укажемо довідкові значення наведеної енергії Гіббса  $\Phi_T$  при  $T = 1000 \text{ K}$  и теплоти утво-

рення  $\Delta H^0_0$  (додаток В):



Відповідно до першого наслідку з закону Гесса, зміни характеристик  $\Delta\Phi_T$  і  $\Delta H^0_0$  системи в результаті хімічної реакції дорівнюють:

$$\Delta\Phi_T = 2(-226,409) - 2(-204,079) - (-212,09) = 167,43 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta H^0_0 = 2(-393,229) - 2(-113,88) = -558,696 \text{ кДж} = -558696 \text{ Дж}.$$

За рівнянням (3.21) розрахуємо енергію Гіббса системи при  $T = 1000 \text{ К}$ :

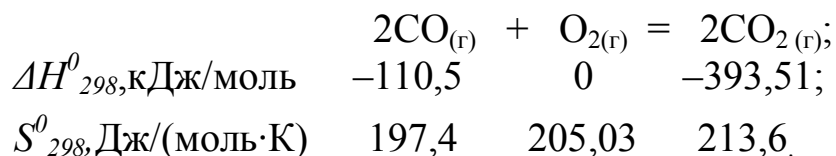
$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_0 + T \cdot \Delta\Phi_T = -558696 + 1000 \cdot 167,43 = -391268 \text{ Дж}.$$

По рівнянню (3.13) одержуємо:

$$\lg K_p = -\Delta G^0_T / (2,3RT) = 391268 / (2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000) = 20,461.$$

$$\text{Тоді } K_p = 10^{20,461}$$

б) запишемо рівняння реакції й під кожним з реагентів укажемо їхні стандартні теплоти утворення  $\Delta H^0_{298}$  і ентропії  $S^0_{298}$ , узяті з додатка Б:



Використовуючи перший наслідок з закону Гесса, розрахуємо тепловий ефект реакції й зміну ентропії системи при протіканні реакції в стандартних умовах:

$$\Delta H^0_{298} = 2(-393,51) - 2(-110,5) - 0 = -566,02 \text{ кДж} = -566020 \text{ Дж};$$

$$\Delta S^0_{298} = 2 \cdot 213,6 - 2 \cdot 197,4 - 205,03 = -172,63 \text{ Дж/К}.$$

За першим наближенням Уліха (3.23) енергія Гіббса системи при  $T = 1000 \text{ К}$  дорівнює:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} = -566020 - 1000 \cdot (-172,63) = -393390 \text{ Дж}.$$

За рівнянням (3.13) одержуємо:

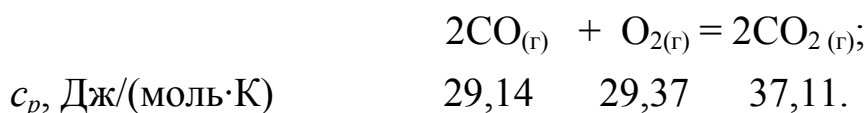
$$\lg K_p = -\Delta G^0_T / (2,3RT) = 393390 / (2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000) = 20,572.$$



Тоді  $K_p = 10^{20,572}$ .

в) у п.б) розрахований тепловий ефект  $\Delta H^0_{298}$  і зміна ентропії системи  $\Delta S^0_{298}$  у результаті протікання заданої реакції в стандартних умовах.

Запишемо рівняння заданої реакції й під кожним реагентом укажемо довідкові значення їх теплоемкостей  $c_p$  у стандартних умовах, узяті з додатка А:



Зміну теплоємності системи  $\Delta c_p$  у стандартних умовах розрахуємо, використовуючи перший наслідок із закону Гесса:

$$\Delta c_p = 2 \cdot 37,11 - 2 \cdot 29,14 - 29,37 = -13,43 \text{ Дж/К.}$$

За довідковими даними (додаток Г), табличне значення коефіцієнта  $M_0$  при  $T = 1000 \text{ К}$  дорівнює  $M_0 = 0,5088$ .

За другим наближенням Уліха (3.24), енергія Гіббса системи при 1000 К дорівнює:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} - \Delta C_p \cdot T \cdot M_0.$$

Розрахуємо цю величину:

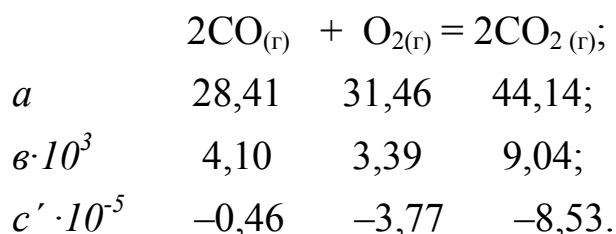
$$\Delta G^0_T = -566020 - 1000 \cdot (-172,63) - (-13,43) \cdot 1000 \cdot 0,5088 = -386557 \text{ Дж.}$$

За рівнянням (3.13) одержуємо:

$$\lg K_p = -\Delta G^0_T / (2,3 \cdot RT) = 386557 / (2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000) = 20,21.$$

Тоді  $K_p = 10^{20,21}$

г) запишемо рівняння заданої реакції й під кожним реагентом укажемо довідкові значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  (додаток А):



Розрахуємо зміну цих коефіцієнтів у результаті хімічної реакції. Згідно з першим наслідком із закону Гесса, одержуємо:

$$\Delta a = 2 \cdot 44,14 - 2 \cdot 28,41 - 31,46 = 0;$$

$$\Delta v = (2 \cdot 9,04 - 2 \cdot 4,10 - 3,39) \cdot 10^{-3} = 6,49 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = [2(-8,53) - 2(-0,46) - (-3,77)] \cdot 10^5 = -12,37 \cdot 10^5.$$

За довідковими даними (додаток Г), значення табличних постійних  $M_0$ ,  $M_1$  і  $M_2$  при  $T = 1000$  К дорівнюють:  $M_0 = 0,5088$ ;  $M_1 = 0,2463 \cdot 10^3$ ;  $M_2 = 0,2783 \cdot 10^{-5}$ .

Тепловий ефект  $\Delta H^0_{298}$  і зміна ентропії  $\Delta S^0_{298}$  заданої реакції в стандартних умовах розраховані в п. б).

Підставляючи ці величини в рівняння (3.25), визначимо енергію Гвббса системи при  $T = 1000$  К:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_T &= \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298} - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta v \cdot M_1 + \Delta c' \cdot M_2) = \\ &= -566020 - 1000(-172,63) - 1000(0 \cdot 0,5088 + 6,49 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3 - \\ &\quad - 12,37 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}) = -391556 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Тоді за рівнянням (3.13) одержуємо:

$$\lg K_p = -\Delta G^0_T / (2,3RT) = 391556 / (2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000) = 20,48.$$

$$K_p = 10^{20,48}.$$

## 3.4 Індивідуальні завдання з теми 3

## Завдання 1

Розрахувати константу рівноваги  $K_p$  реакції, зазначеної в табл. 3.1, при температурі  $T$ , використовуючи:

- а) табличні значення  $\Phi_T$  і  $H^0_0$ ;
- б) перше наближення Уліха;
- в) друге наближення Уліха;
- г) метод Тьомкина й Шварцмана.

Визначити, збільшиться або зменшиться величина  $K_p$  при  $T_1 > T$ .

Оцінити величину константи рівноваги  $K_c$  цієї ж реакції при заданій температурі.

## Завдання 2

Використовуючи принцип Ле-Шательє, визначити, у яку сторону зміститься рівновага реакції (табл. 3.1), що протікає при температурі  $T$ , якщо:

- а) понизити температуру системи;
- б) понизити тиск у системі;
- в) зменшити об'єм системи;
- г) ввести в систему деяку кількість речовини Б (непарні варіанти) і речовини В (парні варіанти).

## Завдання 3

Варіант 1. Константа рівноваги  $K_c$  реакції  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} = 2\text{HI}_{(\text{r})}$  при деякій температурі  $T$  дорівнює 10. Яка реакція – пряма або зворотна буде протікати, якщо в апарат об'ємом  $2 \text{ м}^3$  при тій же температурі ввести 8 кг  $\text{H}_2$ ,  $140 \text{ м}^3 \text{ I}_2$  (н.у.) і  $448000 \text{ л HI}$  (н.у.)?

Варіант 2. Для реакції  $4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}$  константа рівноваги  $K_c$  при 885 К дорівнює одиниці. У якому напрямку піде ця реакція, якщо в 100-літрову ємність увести при тій же температурі 5,4 кг  $\text{H}_2\text{O}$ ; 7,29 кг  $\text{HCl}$ ;  $10,08 \text{ м}^3 \text{ O}_2$  (н.у.) і  $4,48 \text{ м}^3 \text{ Cl}_2$  (н.у.)?

Варіант 3. Константа рівноваги  $K_p$  реакції  $\text{A} + 3\text{B} = 2\text{C} + 4\text{D}$  при температурі  $T$  дорівнює 2. Яка реакція – пряма або зворотна піде при цій температурі, якщо у відкритій посудині є суміш усіх чотирьох газів, парціальні тиски яких дорівнюють (атм):  $P_A = 0,1$ ;  $P_B = 0,3$ ;  $P_C = 0,2$ ;  $P_D = 0,4$ ?

Варіант 4. Стан рівноваги реакції  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  при деякій температурі настає при наступних концентраціях цих газів (моль/л):  $[\text{N}_2] = 3$ ,

$[H_2] = 9$ ,  $[NH_3] = 4$ . Визначити, чи піде пряма реакція, якщо в апарат об'ємом  $0,2 \text{ м}^3$  при тій же температурі ввести  $14 \text{ кг } N_2$ ,  $1 \text{ кг } H_2$  і  $8,5 \text{ кг } NH_3$ .

Варіант 5. Якщо в апарат об'ємом  $5 \text{ м}^3$  ввести деяку кількість  $NO_2$ , то рівновага в системі  $2NO_2 = 2NO + O_2$  при деякій температурі встановлюється при таких концентраціях газів (моль/л):  $[NO_2] = 0,006$ ;  $[NO] = 0,024$ . Визначити, яка реакція – пряма або зворотна буде протікати при тій же температурі, якщо в такий же апарат ввести  $2 \text{ м}^3 NO_2$ ,  $5 \text{ м}^3 NO$  і  $3 \text{ м}^3 O_2$ , обмірюваних при нормальних умовах.

Варіант 6. Встановлене, що в реакції  $N_2O_4 = 2NO_2$  при початковій концентрації  $N_2O_4$ , яка дорівнює  $0,08$  моль/л, до моменту настання рівноваги при деякій температурі  $T$  розкладається  $50 \%$   $N_2O_4$ . Визначити, чи буде розкладатися  $N_2O_4$  на  $NO_2$ , якщо в 2-літрову ємність при тій же температурі ввести  $400 - N_2O_4$  і  $100 \text{ г } NO_2$ .

Варіант 7. При протіканні реакції  $CO_{(г)} + Cl_{2(г)} = COCl_{2(г)}$  у відкритій посудині при температурі  $T$  і тиску  $1 \text{ атм}$  із початковими об'ємами  $CO$  і  $Cl_2$  по  $22,4 \text{ л(н.у.)}$  до моменту настання рівноваги реагує  $50 \%$   $Cl_2$ . Визначити, яка реакція – пряма або зворотна буде протікати мимовільно в такий же посудині при тій же температурі, якщо туди ввести по  $11,2 \text{ л(н.у.) } CO$ ,  $Cl_2$ ,  $COCl_2$  і  $Ar$ .

Варіант 8. Якщо в закритому апараті об'ємом  $0,2 \text{ м}^3$  змішати  $3 \text{ кг } NO$  і  $2,84 \text{ кг } Cl_2$ , то до моменту настання рівноваги в системі

$2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} = 2NOCl_{2(г)}$  при температурі  $T$  реагує  $20 \%$   $NO$ . Визначити: 1) яка реакція – пряма або зворотна переважає при цій температурі; 2) яка реакція – пряма або зворотна піде мимовільно при температурі  $T$ , якщо в такому ж апараті змішати  $2240 \text{ л } NO$ ,  $896 \text{ л } Cl_2$  і  $1120 \text{ л } NOCl_2$ , обмірюваних при нормальних умовах.

Варіант 9. У гетерогенній системі  $C_{(к)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2(г)}$  константа рівноваги при температурі  $T$  дорівнює  $1,5$ . Визначити: 1) рівноважні концентрації газів при температурі  $T$ , якщо вихідні концентрації дорівнюють (моль/л):  $[H_2O] = 0,4$ ;  $[H_2] = 0,1$ ; 2) яка реакція – пряма або зворотна переважає при цій температурі, якщо в апарат об'ємом  $2 \text{ м}^3$  ввести  $3 \text{ кг}$  графіту,  $18 \text{ кг } H_2O$ ,  $2 \text{ м}^3 CO$  (н.у.) і  $30 \text{ м}^3 H_2$  (н.у.).

Варіант 10. Газову суміш, що складається з  $4 \text{ кг } H_2$ ,  $1000 \text{ кг } I_2$  і  $3000 \text{ кг } HI$  і нагріту до  $693 \text{ К}$ , ввели в апарат об'ємом  $4 \text{ м}^3$ . У якому напрямку піде реакція  $H_{2(г)} + I_{2(г)} = 2HI_{(г)}$ , якщо при  $693 \text{ К}$  константа її рівноваги дорівнює  $50$ ?

Варіант 11. В експерименті виявлено, що якщо в посудині об'ємом  $2 \text{ л}$  змішати  $22,4 \text{ г } CO$ ,  $85,2 \text{ г } Cl_2$  і  $19,8 \text{ г } COCl_2$ , то до моменту настання рівноваги в системі  $CO_{(г)} + Cl_{2(г)} = COCl_{2(г)}$  при температурі  $T$  встигає прореагу-

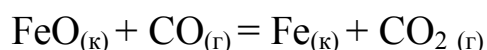
вати 75 %  $Zn$ . Визначити напрямок реакції в тих же умовах при змішуванні 44,8 г  $Zn$ , 42,6 г  $Cl_2$  і 100 л (н.у.)  $COCl_2$ .

Варіант 12. При температурі  $T$  у гомогенній системі  $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$  концентрації вихідних речовин становили (моль/л):  $[HCl] = 0,48$ ;  $[O_2] = 0,39$ , а до моменту настання рівноваги встигало прореагувати три чверті вихідної кількості  $HCl$ . Визначити напрямок переважної реакції при змішуванні в апараті об'ємом  $0,5 \text{ м}^3$  100 кг 30%-ного розчину  $HCl$ , 1120 л (н.у.)  $O_2$  і 5600 л (н.у.)  $Cl_2$  при тій же температурі.

Варіант 13. У відкритій ємкості при температурі  $T$  и тиску 100 кПа стан рівноваги в системі  $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$  установилося при наступних парціальних тисках газів (кПа):  $P_{CH_4} = 40$ ;  $P_{CO_2} = P_{CO} = P_{H_2} = 20$ . Скільки літрів  $H_2$  треба ввести в таку ж ємність при тій же температурі й тому ж тиску для збереження рівноваги, якщо в ній уже перебувають по 1 л  $CH_4$  і  $CO_2$  і 8 л  $CO$ ?

Варіант 14. При температурі  $127^\circ C$  рівноважні концентрації газів у гомогенній системі  $A + 3B = 2C$  дорівнюють (моль/л):  $[A] = 0,3$ ;  $[B] = 0,9$ ;  $[C] = 1,2$ . Визначити, яка реакція – пряма або зворотна піде, якщо в посудині об'ємом  $0,04 \text{ м}^3$  змішати  $6 \text{ м}^3$  газу  $A$ ,  $2,5 \text{ м}^3$  газу  $B$  и  $10 \text{ м}^3$  газу  $C$  при тій же температурі.

Варіант 15. У закриту посудину ємкістю 2 л увели 28 г  $CO$  і 4,48 л (н.у.)  $CO_2$ . При деякій температурі  $T$  стан рівноваги в системі



настав, коли прореагувало 60 % наявного  $CO$ . Яка реакція – пряма або зворотна буде протікати в такій же посудині при тій же температурі, якщо в неї ввести по 50 г  $FeO$  і  $Fe$ , а також 22,4 л (н.у.)  $CO$  і 88 г  $CO_2$ ?

Варіант 16. 100-літрову ємність, заповнену повітрям, закрили при температурі  $0^\circ C$  і ввели туди 224 л (н.у.)  $SO_2$ . Стан рівноваги в системі  $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$  при деякій температурі  $T$  настало, коли  $SO_2$  залишилося 98 % від первісної кількості. Яка реакція – пряма або зворотна буде протікати в цій системі при температурі  $T$ , якщо в таку ж ємність увести 22,4 л (н.у.)  $SO_2$  і 1,8 г  $SO_3$ ?

Варіант 17. Якщо в апарат об'ємом  $1 \text{ м}^3$  ввести 26880 л (н.у.) газу  $B$ , 4480 л (н.у.) газу  $C$  и 2240 л (н.у.) газу  $D$ , то при температурі  $T$  рівноважна концентрація газу  $D$  у системі  $A_{(к)} + 2B_{(г)} = 2C_{(г)} + D_{(г)}$ , яка дорівнює 0,5 моль/л. Визначити: 1) яка частка газу  $B$  прореагувала до моменту настання рівноваги в системі; 2) яка реакція – пряма або зворотна буде протікати при температурі  $T$  у цій системі, якщо в такий же апарат ввести 13440 л (н.у.) газу  $B$ , 8960 л (н.у.) газу  $C$  и 4480 л (н.у.) газу  $D$  при надлишку в апараті речовини  $A$ .

Варіант 18. У посудину об'ємом  $0,01 \text{ м}^3$ , що містить 540 мл  $\text{H}_2\text{O}$  і 729,06 г  $\text{HCl}$ , ввели 100,8 л (н.у.)  $\text{O}_2$  і 448 л (н.у.)  $\text{Cl}_2$ . Визначити, яка реакція – пряма або зворотна буде протікати мимовільно при 885 К, якщо з досліду відомо, що при цій температурі константа рівноваги системи  $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$  дорівнює одиниці.

Варіант 19. У гомогенній системі  $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + 2\text{D}$  рівноважні концентрації газів при температурі  $T$  дорівнюють (моль/л):  $[\text{A}] = 0,06$ ;  $[\text{B}] = 0,08$ ;  $[\text{C}] = 0,05$ . Визначити: 1) початкові концентрації газів А і В; 2) яка реакція – пряма або зворотна піде при температурі  $T$ , якщо в апарат об'ємом  $10 \text{ м}^3$  ввести по  $5 \text{ м}^3$  (н.у.) газів А, В, С і Д.

Варіант 20. В 20-літрову ємність при 693 К ввели 40 г  $\text{H}_2$ , 10,152 кг  $\text{I}_2$  і 25,58 кг  $\text{HI}$ . Визначити, чи піде пряма реакція, якщо відомо, що константа рівноваги системи  $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} = 2\text{HI}_{(г)}$  при цій температурі дорівнює 50.

Варіант 21. У закритій колбі ємністю 500 мл при  $0^\circ\text{C}$  утримувалося 1,4 г газу С, 3,2 г газу Д і 1,68 л газу Е. Коли в цю колбу ввели 45 г газу А, те при деякій температурі  $T$  маса газу С у стані рівноваги гетерогенної системи  $3\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(к)} = \text{C}_{(г)} + 2\text{D}_{(г)} + \text{E}_{(г)}$  потроїлася. Визначити, збільшиться або поменшається маса газу А в порівнянні з вихідною, якщо в таку ж колбу при  $0^\circ\text{C}$  ввести 9 г газу А, 2,8 г газу С, 6,4 г газу Д і 3,36 л газу Е і нагріти систему до температури  $T$ . Молярні маси газів прийняти за (г/моль):  $M_A = 100$ ;  $M_C = 28$ ;  $M_D = 32$ .

Варіант 22. В експерименті встановлено, що якщо в 2-літрову колбу залити 240 г оцтової кислоти й 460 г чистого етилового спирту, то при деякій температурі  $T$  константа рівноваги системи  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  у закритій колбі дорівнює 4. Визначити: 1) рівноважні концентрації всіх рідин при температурі  $T$ ; 2) яка реакція – пряма або зворотна піде в такій же колбі при тій же температурі, якщо в ній змішати 120 г оцтової кислоти, 800 г 40 %-ного етилового спирту й 264 г ефіру  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Варіант 23. У колбі змішали рідкі речовини А, В, С, Д таким чином, що їх активності в розчині склали (моль/л):  $a_A = 0,8$ ;  $a_B = 0,9$ ;  $a_C = 0,5$ ;  $a_D = 0,1$ . Стан рівноваги в системі  $\text{A} + \text{B} + \text{C} = \text{D}$  при температурі  $T$  настало, коли прореагувала вся речовина С. Визначити, зросла б або знизилася активність речовини С при температурі  $T$ , якби вихідні активності становили (моль/л):  $a_A = 0,1$ ;  $a_B = 0,2$ ;  $a_C = 0,4$ ;  $a_D = 0,5$ .

Варіант 24. При деякій температурі рівноважні парціальні тиски газів у системі  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  становлять (атм):  $P_{\text{N}_2} = 0,2$ ;  $P_{\text{H}_2} = 0,3$ ;  $P_{\text{NH}_3} = 0,5$ . Визначити, чи піде зворотна реакція при тій же температурі, якщо в поро-

жню ємність увести 70 л  $N_2$ , 30 л  $H_2$  і 100 л  $NH_3$  при загальному тиску суміші газів 1 атм.

Варіант 25. В 2-літрову колбу, що містить 8,96 л (н.у.) газу С, увели 22,4 л (н.у.) газу А і 17,92 л (н.у.) газу В. Стан рівноваги в системі  $2A+B = C+3D$  при деякій температурі настав, коли об'єм газу Д став 20,16 л (н.у.). Визначити, збільшиться або поменшається в порівнянні з вихідним об'єм газу А при тій же температурі, якщо в таку ж колбу ввести (у перерахунку на н.у.) 22,4 л газу А, 8,96 л газу В, 17,92 л газу С і 44,8 л газу Д.

Варіант 26. Якщо в апарат об'ємом  $2\text{ м}^3$ , що містить  $4,48\text{ м}^3$  (н.у.)  $CO$  і  $8,96\text{ м}^3$  (н.у.)  $H_2$ , увести  $13,44\text{ м}^3$  (н.у.)  $CH_4$  і  $22,4\text{ м}^3$  (н.у.)  $CO_2$ , то при температурі  $T$  стан рівноваги в системі  $CH_4 + CO_2 = 2CO + H_2$  настає, коли прореагує весь метан. Визначити, поменшиться при тій же температурі або збільшиться концентрація водню в порівнянні з вихідної, якщо в такому ж апараті змішати газу при наступних їхніх концентраціях (моль/л):  $[CH_4] = 0,3$ ;  $[CO_2] = 0,1$ ;  $[CO] = 0,5$  і  $[H_2] = 0,5$ .

Варіант 27. У посудині ємністю  $0,05\text{ м}^3$  змішали 1 моль газу А і 12 молів газу В. Рівновага в системі  $A+4B = D$  при температурі  $T$  установилося в той момент, коли кількості газів у посудині склали (моль): 0,025 газу А, 8,1 газу В і 0,975 газу Д. Визначити, чи піде пряма реакція в такій же посудині при температурі  $T$ , якщо в ній змішати 12 моль газу А, 1 моль газу В і 2 моль газу Д.

Варіант 28. У гомогенній системі  $A+3B \rightleftharpoons 2C + 4D$  константа рівноваги  $K_p$  при температурі  $T$  дорівнює 2. Яка реакція – пряма або зворотна піде мимовільно при тій же температурі, якщо у відкриту ємність увести суміш газів А, В, С і Д при наступних парціальних тисках:  $P_A = 0,15$ ;  $P_B = 0,15$ ;  $P_C = 0,4$ ;  $P_D = 0,3$  атм при зовнішньому тиску 1 атм.

Варіант 29. Експериментально виявлено, що якщо в апарат об'ємом  $2\text{ м}^3$ , що містить  $4,48\text{ м}^3$  (н.у.)  $CO$  і  $8,96\text{ м}^3$  (н.у.)  $H_2$ , увести  $13,44\text{ м}^3$  (н.у.)  $CH_4$  і  $22,4\text{ м}^3$  (н.у.)  $CO_2$ , то при деякій температурі стан рівноваги в системі  $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$  настає, коли прореагує 60 %  $CO_2$ . Визначити, поменшиться при тій же температурі або збільшиться концентрація метану в порівнянні з вихідної, якщо в такому ж апараті змішати газу при наступних їхніх вихідних концентраціях (моль/л):  $[CH_4] = 0,3$ ;  $[CO_2] = 0,1$ ;  $[CO] = 0,5$  і  $[H_2] = 0,5$ .

Варіант 30. Якщо в апарат об'ємом  $200\text{ дм}^3$  увести 2240 л (н.у.)  $NO$  і 896 л (н.у.)  $Cl_2$ , то при деякій температурі  $T$  до моменту настання рівноваги в системі  $2NO + Cl_2 = 2NOCl$  прореагує 25 %  $Cl_2$ . Визначити:

- 1) яка реакція переважає при температурі  $T$  – пряма або зворотна;
- 2) яка реакція піде при тій же температурі, якщо в такий же апарат

увести 3 кг NO, 2,84 кг Cl<sub>2</sub> і 3 кг NOCl.

Варіант 31. Чи буде відбуватися розкладання PCl<sub>5</sub> у газовій суміші, що містить PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub> і Cl<sub>2</sub> при 298 К при наступних парціальних тисках (Па):  $P_{PCl_3} = 10133$ ;  $P_{PCl_5} = 5066$ ;  $P_{Cl_2} = 20266$ . Константу рівноваги визначити за величиною  $\Delta G^0_{298}$ .

Варіант 32. Константа рівноваги реакції CO + Cl<sub>2</sub> = COCl<sub>2</sub> при температурі 700 К дорівнює 10,826. Визначити, чи піде реакція синтезу фосгену COCl<sub>2</sub>, якщо при тій же температурі в апараті змішати всі три газу при їхніх парціальних тисках (Па):  $P_{CO} = 20000$ ;  $P_{Cl_2} = 15000$ ;  $P_{COCl_2} = 50000$ .

Варіант 33. При деякій температурі  $T$  константа рівноваги  $K_p$  реакції 2SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = 2SO<sub>3</sub> дорівнює 1,2. Визначити, чи піде пряма реакція в апараті, що містить суміш усіх трьох газів, якщо їх парціальні тиски при тій же температурі дорівнюють 101,325 кПа кожний.

Варіант 34. У ємкість, що містить 0,1 моль/л N<sub>2</sub> і 0,1 моль/л HCl, ввели 0,5 моль/л NH<sub>3</sub> і 0,4 моль/л Cl<sub>2</sub>. Рівновага в гомогенній системі 2NH<sub>3</sub> + 3Cl<sub>2</sub> = N<sub>2</sub> + 6HCl при температурі  $T$  установилася в той момент, коли концентрація N<sub>2</sub> подвоїлася. Визначити, яка реакція – пряма або зворотна пройде в такій же ємкості при тій же температурі, якщо в ній змішати по 0,2 моль/л кожного із цих газів.



Таблиця 3.1 – Варіанти завдань 1 і 2 по темі 3

Варіант	Реакція				Температура T, К
	А	Б	В	Г	
1	$2\text{SO}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{SO}_3$		1000
2	$2\text{CO} +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{CO}_2$		500
3	$\text{CO} +$	$\text{Cl}_2 =$	$\text{COCl}_2$		500
4	$2\text{NH}_3 +$	$3\text{Cl}_2 =$	$\text{N}_2 +$	$6\text{HCl}$	400
5	$4\text{NH}_3 +$	$5\text{O}_2 =$	$4\text{NO} +$	$6\text{H}_2\text{O}$	300
6	$2\text{H}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{H}_2\text{O}$		500
7	$\text{CO} +$	$\text{Cl}_2 =$	$\text{COCl}_2$		600
8	$2\text{CO} +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{CO}_2$		600
9	$2\text{SO}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{SO}_3$		800
10	$2\text{NH}_3 +$	$3\text{Cl}_2 =$	$\text{N}_2 +$	$6\text{HCl}$	500
11	$4\text{NH}_3 +$	$5\text{O}_2 =$	$4\text{NO} +$	$6\text{H}_2\text{O}$	500
12	$2\text{H}_2 +$	$\text{S}_2 =$	$2\text{H}_2\text{S}$		600
13	$\text{CO} +$	$\text{Cl}_2 =$	$\text{COCl}_2$		700
14	$2\text{CO} +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{CO}_2$		700
15	$2\text{H}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{H}_2\text{O}$		700
16	$2\text{NH}_3 +$	$3\text{Cl}_2 =$	$\text{N}_2 +$	$6\text{HCl}$	600
17	$4\text{NH}_3 +$	$5\text{O}_2 =$	$4\text{NO} +$	$6\text{H}_2\text{O}$	600
18	$2\text{H}_2 +$	$\text{S}_2 =$	$2\text{H}_2\text{S}$		700
19	$\text{CO} +$	$\text{Cl}_2 =$	$\text{COCl}_2$		800
20	$2\text{H}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{H}_2\text{O}$		800
21	$2\text{NH}_3 +$	$3\text{Cl}_2 =$	$\text{N}_2 +$	$6\text{HCl}$	700
22	$4\text{NH}_3 +$	$5\text{O}_2 =$	$4\text{NO} +$	$6\text{H}_2\text{O}$	700
23	$2\text{H}_2 +$	$\text{S}_2 =$	$2\text{H}_2\text{S}$		800
24	$\text{CO} +$	$\text{Cl}_2 =$	$\text{COCl}_2$		900
25	$2\text{CO} +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{CO}_2$		900
26	$2\text{H}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{H}_2\text{O}$		900
27	$2\text{NH}_3 +$	$3\text{Cl}_2 =$	$\text{N}_2 +$	$6\text{HCl}$	800
28	$4\text{NH}_3 +$	$5\text{O}_2 =$	$4\text{NO} +$	$6\text{H}_2\text{O}$	800
29	$2\text{H}_2 +$	$\text{S}_2 =$	$2\text{H}_2\text{S}$		900
30	$\text{CO} +$	$\text{Cl}_2 =$	$\text{COCl}_2$		1000
31	$2\text{H}_2 +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{H}_2\text{O}$		1000
32	$2\text{CO} +$	$\text{O}_2 =$	$2\text{CO}_2$		1000
33	$2\text{NH}_3 +$	$3\text{Cl}_2 =$	$\text{N}_2 +$	$6\text{HCl}$	900

## ТЕМА 4 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

### 4.1 Основні поняття й визначення

Індивідуальні хімічні речовини, найменша кількість яких необхідна й досить для утворення всіх фаз даної рівноважної системи, називаються *компонентами*. Ці речовини можуть бути виділені із системи й довгостроково існувати поза нею.

Якщо в системі протікають реакції, то число компонентів менше числа складових систему речовин. У цьому випадку число *незалежних компонентів* буде дорівнює числу вхідних у систему речовин мінус число рівнянь, що зв'язують концентрації цих речовин.

Система, у кожній точці якої всі фізико-хімічні властивості однакові й між частинами якої немає поверхонь розділу, називається *гомогенною*. Система, що включає різні по властивостях частини, поверхні яких мають розділ, називається *гетерогенною*.

*Сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, що володіють однаковими фізичними й хімічними властивостями й обмежених поверхнями розділу, називається фазою.*

*Числом термодинамічних ступенів вільності (варіантністю) системи називається кількість параметрів (тиск, температура, концентрація), які можна незалежно міняти, не змінюючи при цьому числа й характеру фаз даної системи.*

Характеристиками фазового стану системи є: число фаз  $\Phi$ , число незалежних компонентів  $K$ , число термодинамічних ступенів вільності  $C$  і число зовнішніх факторів  $n$ , що впливають на систему в даному стані. Усі ці характеристики зв'язані співвідношенням, яке називається *правилом фаз Гіббса*:

$$C = K - \Phi + n. \quad (4.1)$$

Залежно від числа ступенів вільності рівноважні системи підрозділяються на інваріантні ( $C = 0$ ,  $\Phi = K + 2$ ), моноваріантні ( $C = 1$ ,  $\Phi = K + 1$ ), диваріантні ( $C = 2$ ,  $\Phi = K$ ) і триваріантні ( $C = 3$ ,  $\Phi = K - 1$ ).

Якщо система складається із двох компонентів (бінарна система) або більш, то залежність її властивостей від складу виражає *діаграма стану (фазова діаграма)*. По ній можна визначити, з яких фаз полягає система, і оцінити склад кожної фази. Крапки на діаграмі, що характеризують склад й величину якої-небудь властивості системи (температури, тиску й ін.), називаються *фігуративними*. Крапки, що відображають склади рівноважних фаз, називаються *супряженими*. Лінія, що з'єднує сполучені точки, називається *нодой (коннодой)*.

За допомогою діаграм стану можна визначити не тільки склади рів-

новажних фаз, але і їх кількості. Для цього застосовують *правило важеля: фігуративна крапка поділяє конноду на два відрізка, відношення яких дорівнює зворотному відношенню мас врівноважених фаз.*

#### 4.2 Індивідуальні завдання з теми 4

Варіанти 1 і 2. При дослідженні суміші дихлоретана  $C_2H_4Cl_2$  і етилового спирту  $C_2H_5OH$  виявлено, що при 323 К парціальні тиски насиченої пари етилового спирту  $P_B$  і дихлоретану  $P_A$  виявилися рівними значенням, зазначеним у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Парціальні тиски, кПа

Мольна частка спирту		Варіант 1		Варіант 2	
Варіанти		$P_B$	$P_A$	$P_B$	$P_A$
1	2				
0,0	0,0	0,0	31,1	0,0	31,13
0,1	0,2	11,4	28,6	17,70	27,40
0,3	0,4	19,5	26,9	20,25	26,52
0,5	0,6	20,9	25,9	21,55	24,64
0,7	0,8	22,6	22,5	24,17	18,43
0,9	0,9	26,7	11,5	26,72	11,47
1,0	1,0	29,6	0,0	29,6	0,0

Розрахувати загальний тиск  $P$  пари над системою при всіх концентраціях суміші. Побудувати діаграму «Тиск пари – склад». По характеру залежності  $P = f(x_B)$  оцінити, збільшаться або зменшаться при змішуванні цих компонентів: 1) активності кожного з них; 2) їхні хімічні потенціали; 3) загальний об'єм системи в порівнянні із сумарним об'ємом кожного з них. Дати прогноз, чи буде теплота виділятися при змішуванні цих речовин або, навпаки, поглинатися системою.

Варіанти 3 і 4. По діаграмі «Тиск пари – склад» (рис.4.1) для розчину двох летучих компонентів А і В при деякій температурі  $T$  визначити:

1) тиск насиченої пари чистого компонента А (варіант 3) і компонента В (варіант 4);

2) парціальний тиск насиченої пари компонента В при його мольній частці 0,3 (варіант 3) і компонента А при його мольній частці 0,8 (варіант 4);

3) мольну частку компонента А в суміші, яка закипить при загальному тиску пари 21,0 кПа (варіант 3) і 20,0 кПа (варіант 4);

4) тиск, при якому закипить розчин, що містить  $x_A = 0,1$  (варіант 3) і  $x_A = 0,8$  (варіант 4).

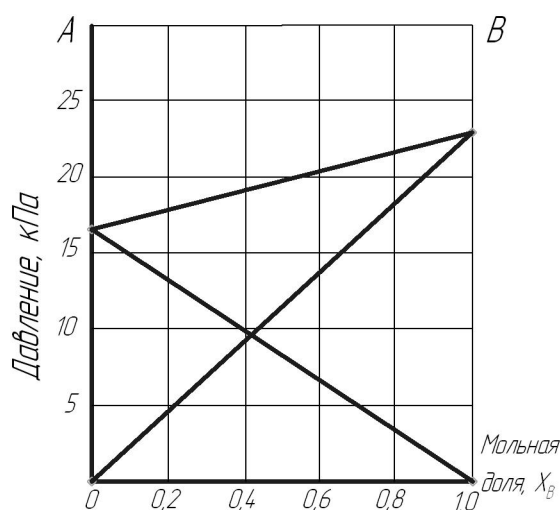


Рисунок 4.1

Варіант 5. В експерименті по вивченню рівноваги в системі хлороформ  $\text{CHCl}_3$  – діетиловий спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  при 298 К отримані наступні дані про парціальні тиски насиченої пари ефіру  $P_B$  і хлороформу  $P_A$  (табл. 4.2):

Таблиця 4.2 – Парціальні тиски, Па

Мольна частка ефіру $x_B$	$P_B$	$P_A$
0,0	0,00	19,33
0,2	4,60	14,80
0,4	17,87	9,20
0,6	26,66	4,60
0,8	40,93	1,65
1,0	53,33	0,00

Побудувати графік залежності парціальних і загального тиску насиченої пари від складу розчину. Зробити висновок про характер відхилення від закону Рауля ( про зміну активності й хімічного потенціалу кожного компонента після їхнього змішання, про зміну обсягу суміші в порівнянні із сумарним обсягом кожного з компонентів окремо й про тепловий ефект змішання).

Варіант 6. По діаграмі стану (рис.4.2) бінарного розчину летучих компонентів А і В охарактеризувати стан системи у фігуративних точках 1 і 2 (число й вид фаз, число компонентів, склад фаз). Розрахувати варіантність системи в цих точках.

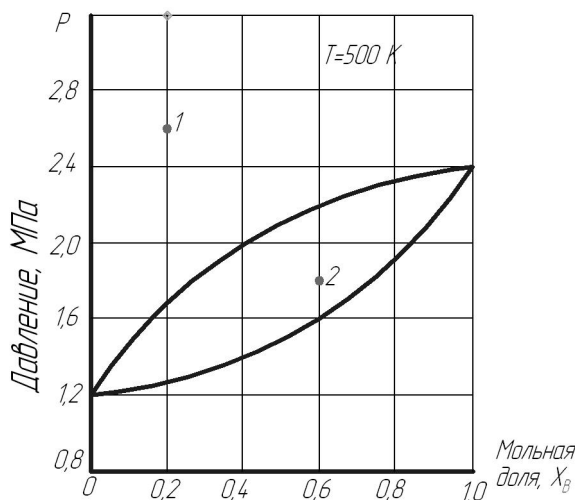


Рисунок 4.2

Варіант 7. По діаграмі «Температура кипіння – склад» (рис.4.3) проаналізувати процес нагрівання бінарного розчину летучих компонентів: тетрахлориду вуглецю  $\text{CCl}_4$  і діетилового спирту  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  при мольній частці  $\text{CCl}_4$ , яка дорівнює 40 %. У ході аналізу вказати: 1) температуру початку кипіння цього розчину; 2) склад першої порції пари при цій температурі; 3) температуру закінчення кипіння розчину; 4) склад останньої краплі розчину при цій температурі.

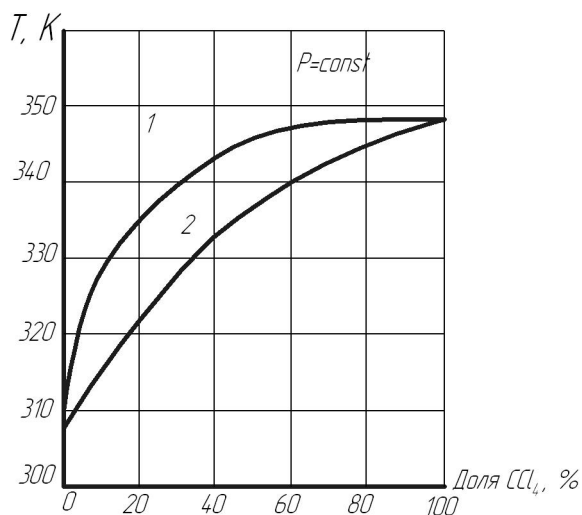


Рисунок 4.3

Варіант 8. По діаграмі «Температура кипіння – склад» (рис.4.3) бінарного розчину летучих компонентів тетрахлориду вуглецю  $\text{CCl}_4$  і діетилового спирту  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  описати стан системи у фігуративних точках 1 і 2.

Варіант 9. По діаграмі «Тиск пари – склад» (рис.4.4) бінарного розчину летучих компонентів А і В охарактеризувати стан системи у фігуративних точках 1 і 2 (число й вид фаз, число компонентів, склад кожної фази, варіантність системи).

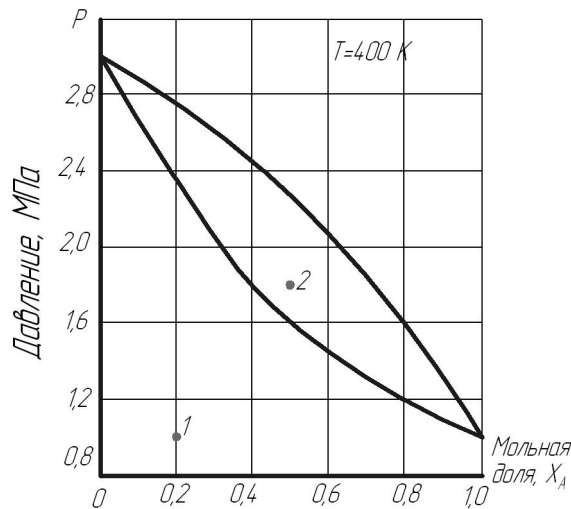


Рисунок 4.4

Варіанти 10 і 11. По діаграмі стану неізоморфної суміші вісмуту й кадмію (рис.4.5) побудувати криву охолодження для суміші, що містить 20 % вісмуту (варіант 10) і 90 % вісмуту (варіант 11). Визначити склад рідкої фази для заданої суміші при температурі 700 К.

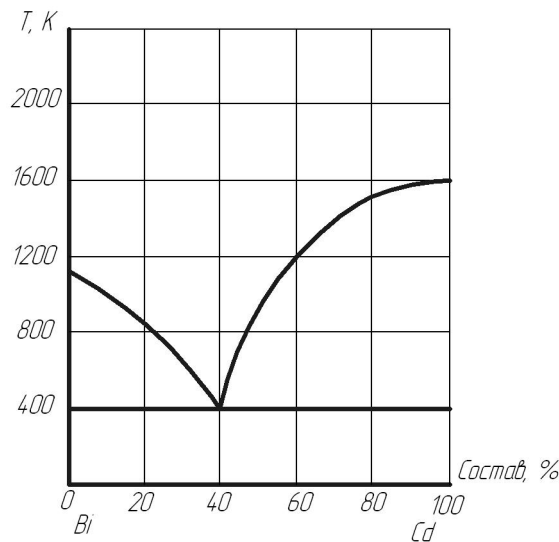


Рисунок 4.5

Варіант 12. Для неізоморфної суміші вісмуту й кадмію, що полягає з 40 % вісмуту, по діаграмі стану (рис.4.5) описати стан системи при температурі 1400, 1200, 1000, 400 і 200 К.

Варіанти 13 і 14. По діаграмі плавкості ізоморфної суміші Ag – Au (мал.4.6) побудувати криву охолодження суміші, що містить 60 % Ag (варіант 13) і 30 % Ag (варіант 14). Визначити склади фаз при температурі початку й кінця кристалізації й значення цих температур для суміші заданого складу.

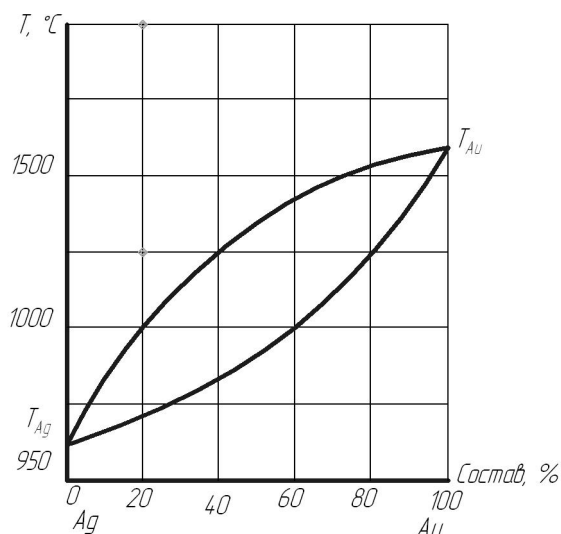


Рисунок 4.6

Варіант 15. По діаграмі стану суміші нікель – рутеній (рис.4.7) показати хід кривої охолодження суміші, що містить 60 % нікелю. Визначити температури початку й кінця кристалізації розплаву заданого складу, а також склади фаз при цих температурах.

Варіант 16. По діаграмі топлення суміші нікель – рутеній (рис.4.7) описати стан системи (кількість компонентів і фаз, склади фаз і їх масове співвідношення) у фігуративній точці 1.

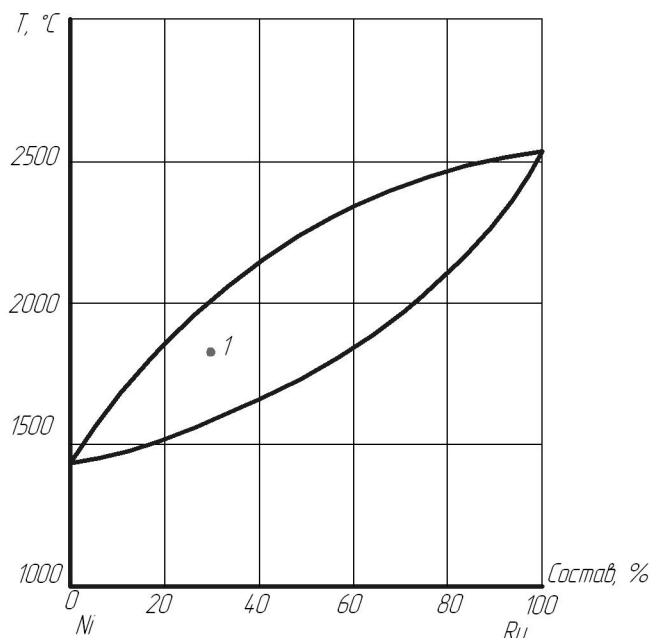


Рисунок 4.7

Варіант 17. Розплавляли суміш, що складається з 750 г золота й 2250 г платини. По діаграмі стану (мал.4.8) визначити: 1) температури початку й кінця кристалізації; 2) склад першого кристалу при охолодженні розплаву; 3) склад останньої краплі розплаву; 4) маси твердого розчину й розплаву

при температурі  $1500^{\circ}\text{C}$ ; 5) маси золота й платини у твердому розчині й у розплаві при цій температурі.

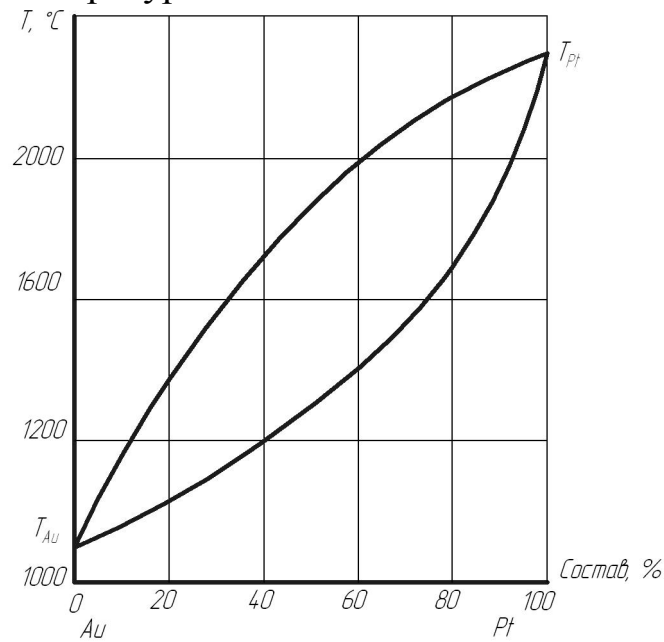


Рисунок 4.8

Варіанти 18. За діаграмою стану (рис.4.9) обмежено розчинних речовин А і В описати стан системи при температурах  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_1 - T_4$  для складу, що містить 28 % компонента А.

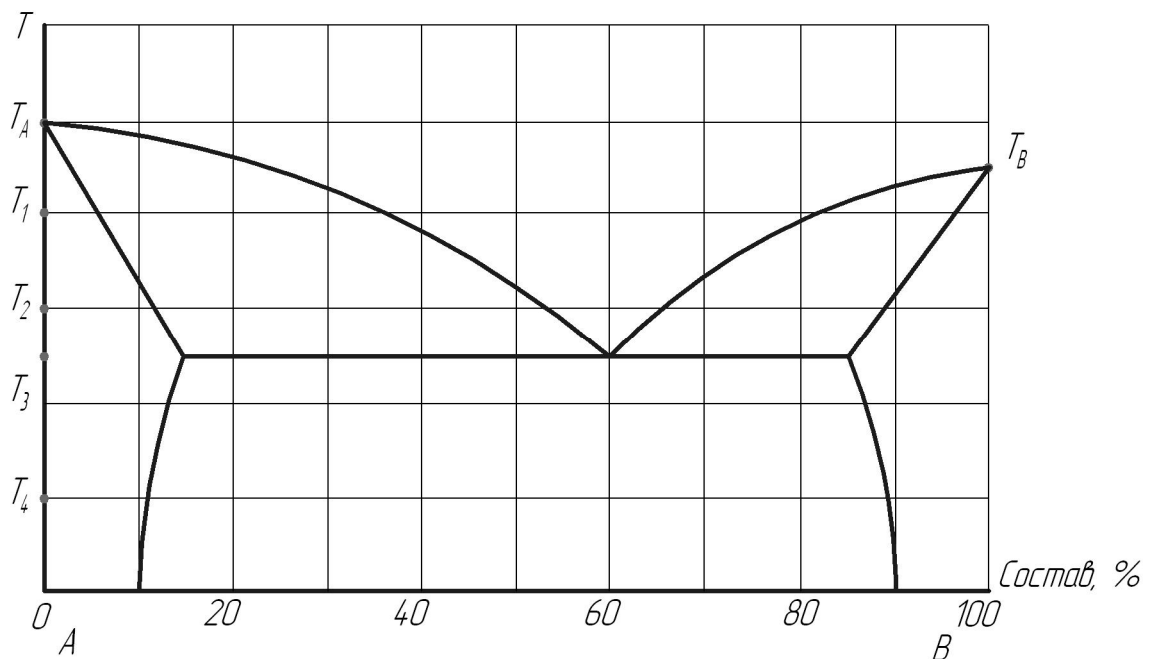


Рисунок 4.9

Варіанти 19 і 20. За діаграмою стану (рис.4.10) системи срібло – мідь описати стан системи у фігуративних точках а, б, в, і г (варіант 19) і у фігуративних точках д, е, ж и з (варіант 20).



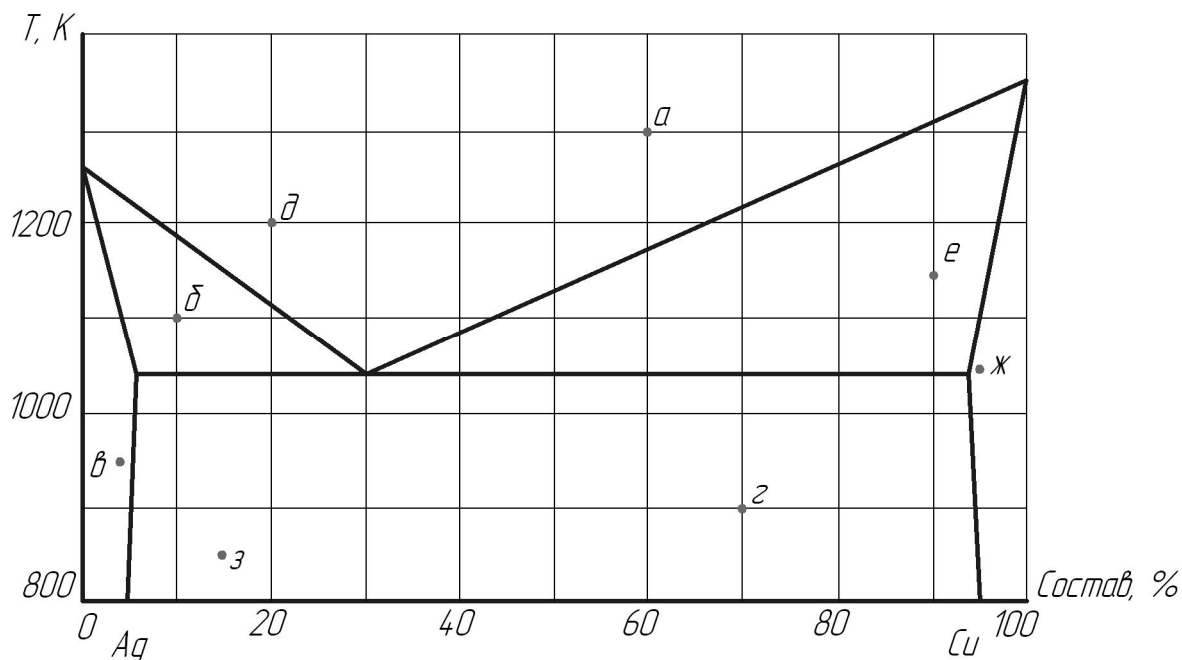


Рисунок 4.10

Варіант 21. За діаграмою стану (рис.4.11) неізоморфної суміші алюмінію й кремнію: 1) визначити варіантність системи у фігуративних точках 1, 2, 3, e, a, в; 2) пояснити, які залежності відображають лінії ae, ve, de; 3) вказати точку евтектики й описати процеси, що відбуваються в ній.

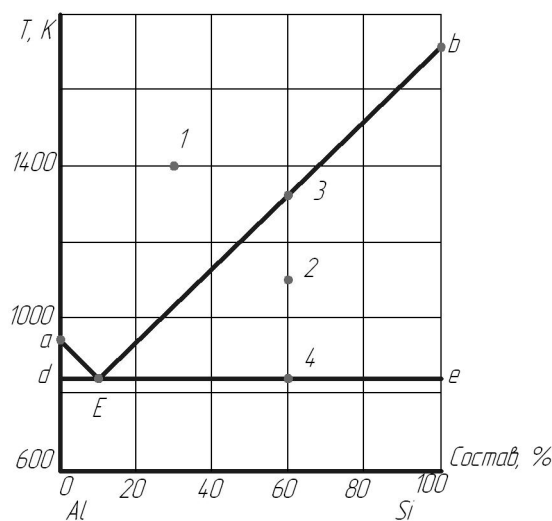


Рисунок 4.11

Варіант 22. За діаграмою стану (рис.4.11) неізоморфної суміші алюмінію й кремнію для складу, що містить 40 % алюмінію, визначити: 1) при якій температурі розплав кристалізується; 2) кристали якого компонента при цьому утворюються; 3) кількість фаз і склад розплаву при 900 K; 4) кількість фаз і состав евтектичного розплаву; 5) кількість фаз і склад суміші при 800 K.

Варіант 23. За діаграмою стану (рис.4.11) неізоморфної суміші алюмінію й кремнію: 1) визначити число й склади фаз у точках 1, 2 і 4; 2) ви-

користовуючи правило важеля, визначити відношення мас рідкої й твердої фаз у точці 2.

Варіант 24. За діаграмою стану (рис.4.12) неізоморфної суміші сурми й свинцю: 1) вказати точками рідкий розплав і розплав, що містить 70 % сурми; 2) вказати, де в рівновазі перебувають одночасно три фази й чому рівна в цій точці варіантність системи; 3) при якій температурі почнеться кристалізація системи, що містить 90 % свинцю.

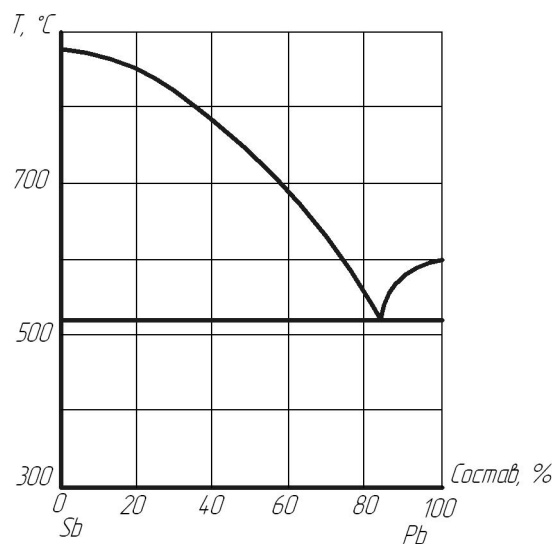


Рисунок 4.12

Варіант 25. За діаграмою стану (рис.4.13) неізоморфної суміші хлоридів срібла й калію визначити, які фази втримуються в областях I-IV. Розрахувати варіантність системи в цих областях, а також число й склад фаз у точці в.

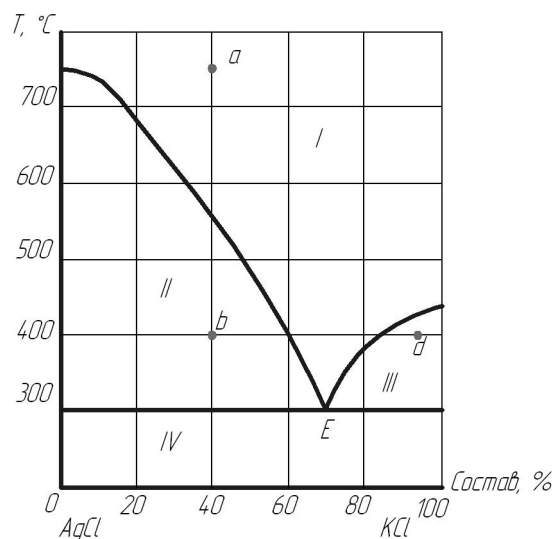


Рисунок 4.13

Варіант 26. За діаграмою стану (рис.4.14) системи вісмут-свинець: 1) вказати, які фази перебувають у рівновазі у фігуративних точках 1 – 4 і які їхні склади; 2) визначити, які фази перебувають у рівновазі в системі, що містить 20 % вісмуту при 25°C.

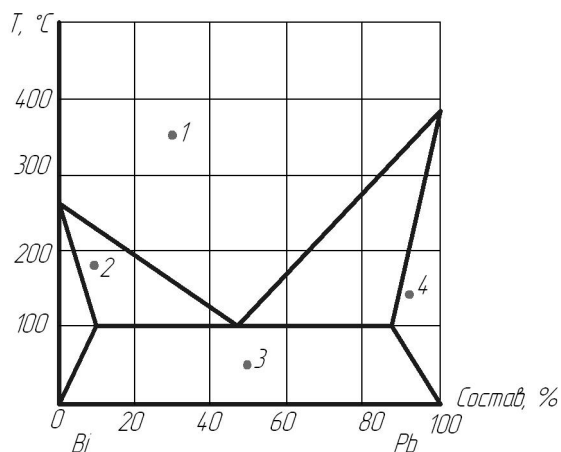


Рисунок 4.14

Варіант 27. За діаграмою стану (рис.4.14) системи вісмут – свинець: 1) зробити висновок про взаємну розчинність компонентів у твердому й рідкому станах; 2) вказати температури початку й кінця плавлення системи, що містить 5 % вісмуту, а також склад першої краплі рідини.

Варіант 28. За діаграмою стану (рис.4.14) системи вісмут – свинець: 1) укаати температури початку й кінця плавлення системи, що містить 5% свинцю, а також склад першого кристалу при охолодженні розплаву; 2) визначити, при яких концентраціях вісмуту в системі, нагрітої до 150°C, можна одержати твердий розчин вісмуту у свинці.

Варіанти 29 – 31. За діаграмою топлення суміші обмежено розчинних компонентів А і В (мал.4.15) визначити:

- для складу, що містить 70 % компонента А (варіант 29), температуру початку затвердіння розплаву й склад першого кристалу, масове співвідношення фаз у точці 1 і склади фаз у цій точці;
- для складу, що містить 20 % компонента А (варіант 30), температуру початку затвердіння розплаву й склад першого кристалу, масове співвідношення фаз у точці 2 і склади фаз у цій точці;
- для складу, що містить 10 % компонента А (варіант 31), температуру кінця затвердіння розплаву й склад останньої краплі рідини, масове співвідношення фаз у точці 3 і склади фаз у цій точці.

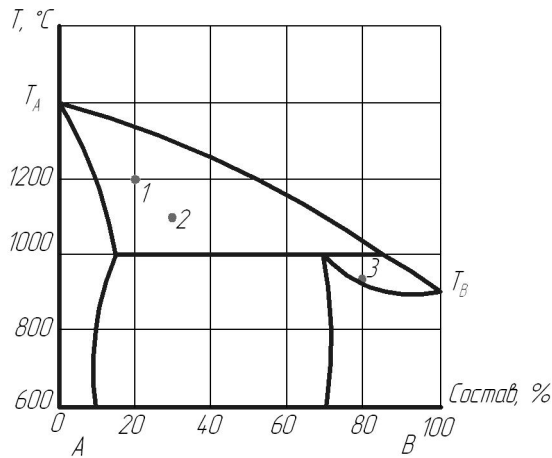


Рисунок 4.15

Варіант 32. Суміш обмежено розчинних рідин – води й бутанола містить 45 % води й має масу 3 кг. По кривій розшарування (рис.4.16) визначити маси розчинів бутанола у воді й води в бутанолі при температурі 340 К и склад цих розчинів.

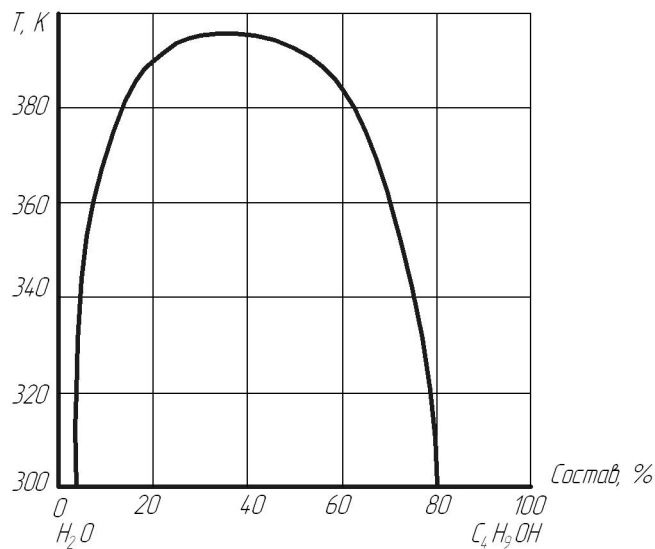


Рисунок 4.16

Варіант 33. За діаграмою стану (рис.4.17) системи двох неізморфних компонентів А і В, що кристалізуються і утворюють стійку сполуку М, для складу, що відповідає точці «а», визначити:

- 1) фазовий склад при 1300 К;
- 2) температуру початку кристалізації;
- 3) фазовий склад і процентний вміст компонентів у розплаві при температурах 1200, 1100 і 1000 К;
- 4) фазовий склад при 900 К. Охарактеризувати хімічну стійкість сполуки М.

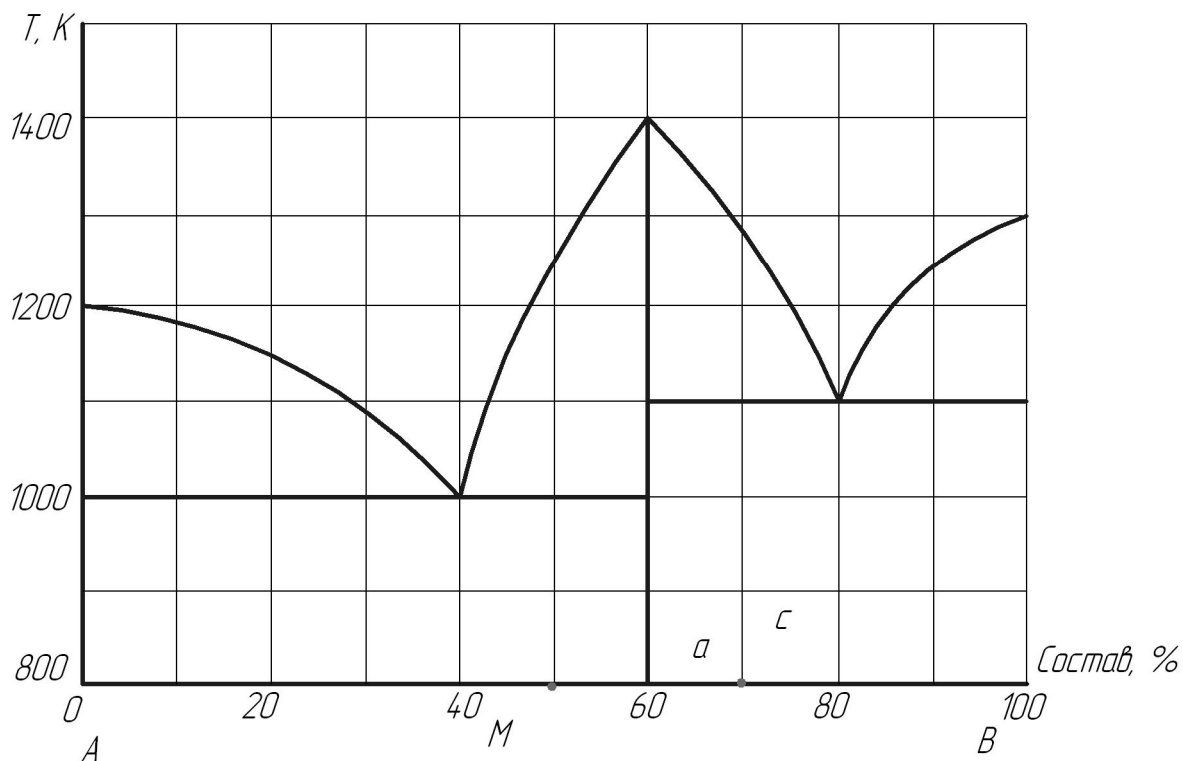


Рисунок 4.17

Варіант 34. За діаграмою стану (рис.4.17) системи двох компонентів А і В, що кристалізуються неізоморфно та утворюють стійку сполуку М, для складу, що відповідає точці «с», визначити:

- 1) фазовий склад при 1400 К;
- 2) температуру початку кристалізації;
- 3) фазовий склад і процентний вміст компонентів у розплаві при температурах 1250, 1150 і 1100 К;
- 4) фазовий склад при 1000 К.

## ТЕМА 5 ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 5.1 Загальні відомості

*Електролітами* називаються рідкі або тверді речовини, що проводять електричний струм завдяки наявності електрично заряджених часток – іонів в їхніх розчинах або розплавах.

Розпад речовини в розчині або розплаві на іони одержало назву *електролітичної дисоціації*. Кількісними характеристиками електролітичної дисоціації є константа дисоціації  $K_d$  і ступінь дисоціації  $\alpha$ .

Ступінь дисоціації являє собою відношення концентрації  $C_d$  дисоційованої частинки до загальної концентрації  $C$  електроліту в розчині:

$$\alpha = C_d / C. \quad (5.1)$$

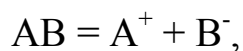
Електроліти ділять на симетричні й несиметричні. Молекули симетричних електролітів мають однакове число катіонів і аніонів, тому їх стехіометричні коефіцієнти однакові й, як правило, дорівнюють одиниці. Сюди ставляться 1 – 1 – валентні електроліти (наприклад, KCl), 2 – 2 – валентні ( $\text{CuSO}_4$ ) і т.д. У несиметричних електролітів числа катіонів і аніонів у молекулі й відповідно їх стехіометричні коефіцієнти не рівні між собою. Прикладом таких електролітів є 1 – 2 – валентні ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 2 – 1 – валентні ( $\text{CuCl}_2$ ), 2 – 3 – валентні  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  і ін. електроліти.

Для симетричних електролітів концентрації іонів у розчині становлять:

$$C_+ = C_- = \alpha \cdot C, \quad (5.2)$$

де  $C_+$  і  $C_-$  – рівноважні молярні концентрації відповідно катіонів і аніонів.

*Константа дисоціації* виражається співвідношенням, аналогічним константі рівноваги хімічної реакції. Наприклад, якщо електроліт АВ дисоціює у розчині за схемою



то константа дисоціації дорівнює:

$$K_d = (C_{A^+} \cdot C_{B^-}) / C_{\text{AB}}.$$

Враховуючи, що  $C_+ = C_- = \alpha \cdot C$  і  $C_{\text{AB}} = (1-\alpha)C$ , одержуємо рівняння, яке називається *законом розведення Оствальда*:

$$K_d = \alpha^2 \cdot C / (1-\alpha). \quad (5.3)$$

Якщо в рівнянні (5.3) концентрацію замінити на зворотну їй величину, яка називається *розведенням*  $V$ , то закон розведення Оствальда має вид:

$$K_d = \alpha^2 / [(1-\alpha) \cdot V]. \quad (5.4)$$

По здатності до дисоціації у воді електроліти підрозділяються на сильні й слабкі.

Слабкі електроліти у розчинах дисоціюють лише частково, при цьому  $\alpha \ll 1$ . Силами взаємодії між іонами слабого електроліту можна зневажити. При розведенні розчину (зменшенні концентрації електроліту) ступінь дисоціації  $\alpha$  зростає й при нескінченному розведенні обертається в одиницю.

До слабких електролітів відносяться водяні розчини більшості органічних і багатьох неорганічних кислот, основ і деяких солей.

У сильних електролітів, що утворюються при дисоціації, іони інтенсивно взаємодіють один з одним. Сила взаємодії залежить від відстані між іонами й убуває до нуля при нескінченному розведенні розчину. Сильні електроліти дисоціюють практично повністю ( $\alpha = 1$ ). До них відносяться більшість солей, деякі кислоти й основи.

Електролітична дисоціація приводить до росту загального числа часток у розчині, що обумовлює істотну відмінність у властивостях розведених розчинів електролітів і неелектролітів. У розчинах електролітів при концентраціях, які дорівнюють розчинам неелектролітів, величини  $\Delta T_{\text{куп}}$ ,  $\Delta T_{\text{зм}}$  і  $\pi$  вище в  $i$  раз:

$$\Delta T_{\text{куп}} = iEC_m; \quad (5.5)$$

$$\Delta T_{\text{зм}} = iKC_m; \quad (5.6)$$

$$\pi = iC_mRT, \quad (5.7)$$

де  $i$  – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, який завжди більше одиниці. Він показує, у скільки разів зростає число часток розчиненої речовини при дисоціації молекул на іони.

Ізотонічний коефіцієнт  $i$  зв'язаний зі ступенем дисоціації  $\alpha$  й числом іонів  $n$ , на які диссоціює молекула електроліту, співвідношенням:

$$i = 1 + \alpha(n - 1). \quad (5.8)$$

При визначенні абсолютного тиску  $p$  насиченої пари розчинника над розчином електроліту використовують розрахункове рівняння:

$$p = p_0 \cdot v_1 / (v_1 + i v_2), \quad (5.9)$$

а при розрахунках відносного зниження тиску пари – рівняння:

$$(p_0 - p) / p_0 = i v_2 / (v_1 + i v_2), \quad (5.10)$$

де  $v_1$  і  $v_2$  – число молів розчинника (води) і розчиненої речовини (електроліту) у розчині відповідно.

Для сильних електролітів замість молярної концентрації в термоди-

намічних розрахунках використовують характеристику, яка називається *активністю*. Активність виражають як добуток молярної концентрації  $C$  на коефіцієнт активності  $\gamma$ , що характеризує відхилення системи від ідеальності:

$$a = \gamma C. \quad (5.11)$$

У розведених розчинах коефіцієнт активності залежить від заряду іона й *іонної сили* розчину  $I$ , яка розраховується за рівнянням:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2, \quad (5.12)$$

де  $Z_i$  – заряди іонів;

$C_i$  – їхні молярні концентрації в розчині.

У воді й водяних розчинах дуже незначна частина молекул  $H_2O$  дисоціює на іони, що спрощено відображається схемою:



Константа рівноваги, виражена через активності і дорівнює:

$$K = (a_{H^+} \cdot a_{OH^-}) / a_{H_2O}.$$

Вважаючи величину  $a_{H_2O} = const$ , одержуємо  $K \cdot a_{H_2O} = const$ . Позначивши цей добуток як  $K_W$ , виводимо характеристику, яка називається іонним добутком води:

$$K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}. \quad (5.13)$$

При 298 К  $K_W \approx 10^{-14}$ , з ростом температури розчину  $K_W$  збільшується.

У нейтральній воді й водяних розчинах концентрації й активності іонів  $H^+$  і  $OH^-$  дорівнюють, у кислотних – іонів  $H^+$  більше, ніж іонів  $OH^-$  а в лужних розчинах – навпаки. Таким чином, величини  $a_{H^+}$  і  $a_{OH^-}$  можуть характеризувати кислотно-основні властивості розчинів. Оскільки вони взаємно залежні, що видно з рівняння (5.13), умовилися застосовувати одну із цих характеристик –  $a_{H^+}$ . Для зручності користуються не самою величиною  $a_{H^+}$ , а її негативним десятковим логарифмом, який назвали водневим показником:

$$pH = -\lg a_{H^+}. \quad (5.14)$$

Для розведених водяних розчинів ( $I < 10^{-3}$ ) значення активності й концентрації іонів водню мало відрізняються по величині. Тому в таких випадках можна користуватися залежністю:

$$pH = -\lg C_{H^+}. \quad (5.15)$$

При 298 К в нейтральних розчинах  $pH = 7$ , у кислих – менше цієї ве-



личини, а в лужних – більше.

Для розчинів сильних електролітів:

$$a_{n+} = C \cdot \gamma, \quad pH = -\lg(C \cdot \gamma). \quad (5.16)$$

Для розчинів слабких електролітів:

$$a_{n+} = C_{n+} = \alpha \cdot C, \quad pH = -\lg(\alpha \cdot C), \quad (5.17)$$

де  $C$  – молярна концентрація електроліту в розчині.

Здатність розчинів електролітів проводити електричний струм характеризують *електричною провідністю* й *рухливістю іонів*. Загальна провідність дорівнює сумі провідностей катіонів і аніонів, які під дією зовнішнього електричного поля рухаються в протилежних напрямках. Частка загальної кількості електрики, переносимого окремими іонами, називається числом переносу  $t$ . Кількість електрики, перенесеної даним видом іонів, залежить від заряду іона  $Z$ , концентрації цих іонів  $C$  і швидкості їх руху  $U$ . Наприклад, число переносу якого-небудь катіона дорівнює:

$$t_+ = ez_+C_+U_+ / (ez_+C_+U_+ + ez_-C_-U_-), \quad (5.18)$$

де  $e$  – елементарний електричний заряд.

Оскільки розчин електроліту електронейтрален, то в ньому завжди  $Z_+C_+ = Z_-C_-$ . Тому:

$$t_+ = U_+ / (U_+ + U_-) \quad \text{і} \quad t_- = U_- / (U_+ + U_-). \quad (5.19)$$

Сума чисел переносу всіх видів іонів, що брали участь у переносі електрики, дорівнює одиниці:

$$t_+ + t_- = 1 \quad \text{або} \quad \sum t_i = 1. \quad (5.20)$$

Електричну провідність розчинів електролітів характеризують *питомою*  $\chi$  (каппа) або *молярною*  $\lambda$  (лямбда) електропровідністю.

Так як електричний опір  $R$  будь-якого провідника пов'язан з його питомим опором  $\rho$  (Ом·м), поперечним перерізом  $S$  (м<sup>2</sup>) і його довжиною  $l$  (м) співвідношенням:

$$R = \rho \cdot l / S,$$

то питома електрична провідність розчину електроліту дорівнює:

$$\chi = 1 / \rho. \quad (5.21)$$

Вона визначає електропровідність стовпа розчину довжиною 1 м і перетином 1 м<sup>2</sup>. Одиницею електропровідності  $\chi$  є Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>, або См·м<sup>-1</sup> (Сименс, помножений на зворотний метр).

Питома електропровідність  $\chi$  розчинів електролітів визначається кількістю іонів, що переносять електрику, і швидкістю їх переміщення:

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot F (U_+ + U_-), \quad (5.22)$$

де  $F = 96500$  Кл/моль – число Фарадея.

Щоб виключити вплив концентрації на параметри, що характеризують електропровідну здатність розчину електроліту, ввели поняття молярної електропровідності, представивши її в якості відношення:

$$\lambda = \chi / C, \quad (5.23)$$

де  $C$  – молярна концентрація електроліту, кмоль/м<sup>3</sup>.

Одиницею виміру  $\lambda$  є См·м<sup>2</sup>·кмоль<sup>-1</sup>.

Зіставлення рівнянь (5.22) і (5.23) приводить до наступної залежності:

$$\lambda = \alpha \cdot F (U_+ + U_-). \quad (5.24)$$

Добутки  $FU_+ = \lambda_+$  і  $FU_- = \lambda_-$  називаються *рухливостями іонів*, розмірність яких См·м<sup>2</sup>·кмоль<sup>-1</sup>. Тоді молярна електропровідність розчину сильного електроліту дорівнює  $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ , а слабкого  $\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-)$ .

При розведенні розчину концентрація електроліту знижується, а молярна електропровідність зростає. При дуже сильному розведенні, коли ( $C \rightarrow 0$ ) молярна електропровідність прагне до деякого граничного значення  $\lambda^0$ . У цьому випадку для всіх електролітів (сильних і слабких)  $\alpha = 1$ .

Тому

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (5.25)$$

де  $\lambda_+^0 = FU_+^0$  і  $\lambda_-^0 = FU_-^0$  – рухливість іонів при нескінченнім розведенні;  $U_+^0$  і  $U_-^0$  – абсолютні швидкості руху іонів при нескінченному розведенні.

Рівняння (5.25) виражає закон незалежного руху іонів (закон Кольрауша).

Ступінь дисоціації електроліту в розчині може бути розрахований зі співвідношення:

$$\alpha = \lambda / \lambda^0. \quad (5.26)$$

Для розрахунків молярної електропровідності розчинів сильних електролітів Ф.Кольрауш запропонував рівняння, що враховує ефекти релаксаційного й електрофоретичного гальмування іонів, у вигляді:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{C}, \quad (5.27)$$

де  $A$  – стала, що залежить від природи електроліту й розчинника й не залежить від концентрації розчину.

## 5.2 Приклади розв'язання типових завдань

## Завдання 1

Розрахувати питому електричну провідність і  $pH$  0,16М розчину пропіонової кислоти  $C_2H_5COOH$  при 298 К.

Розв'язок:

задана кислота – слабкий електроліт, константа дисоціації якої (додаток Д) рівна  $K_D = 1,34 \cdot 10^{-5}$ . У розчині вона диссоціює за рівнянням:



При цьому концентрації катіонів і аніонів дорівнюють:

$$[C_2H_5COO^-] = [H^+] = \alpha C.$$

Ступінь дисоціації  $\alpha$  знайдемо з закону розведення Оствальда (5.3):

$$1,34 \cdot 10^{-5} = 0,16 \alpha^2 / (1 - \alpha),$$

звідки

$$0,16 \alpha^2 + 1,34 \cdot 10^{-5} \alpha - 1,34 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Розв'язок цього рівняння дає два корені:

$\alpha_1 = 9,11 \cdot 10^{-3}$  і  $\alpha_2 = -9,11 \cdot 10^{-3}$ . Негативне значення кореня  $\alpha_2$  не має фізичного змісту й відкидається. Виходить,  $\alpha = 0,00911$ .

Концентрація іонів водню в розчині дорівнює:

$$[H^+] = \alpha C = 9,11 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-1} = 14,57 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник розчину дорівнює:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,5 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,5 = 3 - 0,16 = 2,84.$$

За законом незалежного руху іонів (5.25)  $\lambda^0 = \lambda^0_{C_2H_5COO^-} + \lambda^0_{H^+}$ . Значення рухливості обох іонів знайдемо в додатку Е:

$$\lambda^0_{C_2H_5COO^-} = 3,58 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}^{-1}, \lambda^0_{H^+} = 34,98 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}^{-1}.$$

Тоді:

$$\lambda^0 = 3,58 + 34,98 = 38,56 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}^{-1}.$$

Молярна електропровідність за рівнянням (5.26) дорівнює:

$$\lambda = \lambda^0 \cdot \alpha = 38,56 \cdot 0,00911 = 0,35 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Питому електропровідність визначимо за (5.23):

$$\chi = \lambda \cdot C = 0,35 \cdot 0,16 = 0,06 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

## Завдання 2

Питома електрична провідність 0,175 М розчину аміаку дорівнює 0,0476  $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Рухливості іонів  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{OH}^-$  при 25°C відповідно дорівнюють 7,35 і 19,83  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$ . Розрахувати молярну електропровідність, ступінь і константу дисоціації аміаку, концентрацію іонів водню в розчині й рН розчину.

Розв'язок:

за формулюю (5.23) молярна електропровідність дорівнює:

$$\lambda = \alpha / C = 0,0476 / 0,175 = 0,27 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}.$$

Ступінь дисоціації визначимо з (5.26):

$$\alpha = \lambda / \lambda^0.$$

Для цього розрахуємо граничну молярну електропровідність розчину (5.25):

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0 = 7,35 + 19,83 = 27,18 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}.$$

Тоді ступінь дисоціації електроліту дорівнює:

$$\alpha = 0,272 / 27,18 = 0,01.$$

Отже, електроліт  $\text{NH}_4\text{OH}$  – слабкий. Для таких електролітів константа дисоціації за законом Оствальда дорівнює:

$$K_d = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha) = 0,012 \cdot 0,175 / (1 - 0,01) = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Визначимо концентрацію іонів  $\text{OH}^-$  у розчині:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C = 0,01 \cdot 0,175 = 0,00175 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тоді концентрація іонів  $\text{H}^+$  у розчині дорівнює:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / (1,75 \cdot 10^{-3}) = 5,76 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник заданого розчину складе:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 5,76 \cdot 10^{-12} = 12 - \lg 5,76 = 12 - 0,76 = 11,24.$$

## 5.3 Індивідуальні завдання з теми 5

Варіанти першого й другого завдань зазначені в табл. 5.1 і 5.2.

Завдання 1. Для розчину електроліту А при 298 К за даними табл. 5.1 розрахувати:

– питому електропровідність  $\chi$ ;

- молярну електропровідність  $\lambda$ ;
- ступінь дисоціації  $\alpha$ ;
- константу дисоціації  $K_d$  ;
- концентрацію іонів водню;
- водневий показник  $pH$ .

Завдання 2. Використовуючи довідкові дані про рухливість іонів у розчинах (додаток Е ), розрахувати питому електропровідність  $\chi$  і  $pH$  розчину речовини В у воді на підставі даних табл. 5.2

Таблиця 5.1 – Варіанти першого завдання з теми 5

Варіант	Електроліт А	Концентрація розчину, моль/л	Рухливість іонів, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$		Питомий опір $\rho$ , Ом·м
			$\lambda^+$	$\lambda^-$	
1	HF	0,1	35,0	5,40	-
2	HCl	0,05	35,0	7,55	-
3	HI	0,02	35,0	7,69	-
4	HCN	0,03	35,0	7,80	-
5	HNO <sub>2</sub>	0,01	35,0	7,20	-
6	HNO <sub>3</sub>	0,1	35,0	7,05	-
7	HClO	0,05	35,0	5,00	-
8	HIO <sub>3</sub>	0,02	35,0	4,25	-
9	HCOOH	0,005	35,0	1,20	-
10	CH <sub>3</sub> COOH	0,03	35,0	4,10	-
11	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> COOH	0,1	35,0	3,10	-
12	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0,003	35,0	3,30	-
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0,05	35,0	3,30	-
14	NH <sub>4</sub> OH	0,47	7,35	19,80	-
15	NaOH	0,1	5,0	19,80	7,25
16	CH <sub>2</sub> ClCOOH	0,02	35,0	3,98	-
17	CCl <sub>3</sub> COOH	0,03	35,0	3,66	-
18	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	0,05	35,0	2,88	-
19	KOH	0,1	6,86	19,80	0,42
20	LiOH	0,3	3,85	19,80	0,15
21	CsOH	0,2	7,72	19,80	0,2
22	HClO <sub>4</sub>	0,05	35,0	6,73	0,5
23	HMnO <sub>4</sub>	0,1	35,0	6,13	0,25
24	HBr	0,05	35,0	12,78	0,43
25	HClO <sub>2</sub>	0,05	35,0	5,2	$14,0\cdot 10^2$
26	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0,03	35,0	3,26	50,0
27	CH <sub>2</sub> ClCOOH	0,1	35,0	3,98	140,0
28	HNO <sub>2</sub>	0,05	35,0	6,20	5,6
29	H <sub>2</sub> S	0,04	35,0	6,50	$4,0\cdot 10^3$
30	HIO <sub>4</sub>	0,02	35,0	5,45	1,5
31	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,05	35,0	4,45	30,0
32	CCl <sub>3</sub> COOH	0,01	35,0	3,66	75,0
33	NH <sub>4</sub> OH	0,2	7,35	19,8	2,0
34	RbOH	0,1	7,78	19,8	0,78

Таблиця 5.2 – Варіанти другого завдання з теми 5.

Вариант	Речовина В	Концентрація розчину, моль/л	$\rho$ , Ом·м
1	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (мурашина кислота)	0,30	
2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (оцтова кислота)	0,50	
3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (пропіонова кислота)	0,40	
4	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (масляна кислота)	0,64	
5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (ізовалеріанова кислота)	0,36	
6	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (бензойна кислота)	0,67	
7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl (хлоруксусна кислота)	0,60	
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (діхлоруксусна кислота)	0,67	
9	C <sub>2</sub> HO <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (трихлоруксусна кислота)	0,20	
10	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (ізовалеріанова кислота)	0,40	
11	NH <sub>4</sub> OH (гідроксид амонію)	0,47	
12	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (масляна кислота)	0,72	
13	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (пропіонова кислота)	0,45	
14	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (оцтова кислота)	0,65	
15	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (мурашина кислота)	0,50	
16	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (бензойна кислота)	0,03	
17	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl (хлоруксусна кислота)	0,55	
18	NH <sub>4</sub> OH (гідроксид амонію)	0,35	
19	C <sub>2</sub> HO <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (трихлоруксусна кислота)	0,40	
20	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (ізовалеріанова кислота)	0,25	
21	HClO <sub>4</sub> (хлорна кислота)	0,15	
22	HClO <sub>3</sub> (хлорновата кислота)	0,30	
23	HClO <sub>2</sub> (хлориста кислота)	0,40	
24	HCl (хлороводнева кислота)	0,05	
25	HF (фтороводнева кислота)	0,08	
26	HI (йодоводнева кислота)	0,20	
27	HO <sub>3</sub> (йодновата кислота)	0,15	
28	HO <sub>4</sub> (йодна кислота)	0,60	
29	HNO <sub>2</sub> (азотиста кислота)	0,42	
30	HCN (ціановоднева кислота)	0,65	
31	HBrO <sub>3</sub> (бромновата кислота)	0,38	
32	HMnO <sub>4</sub> (марганцова кислота)	0,80	
33	KOH (гідроксид калію)	1,20	0,039
34	HCNS (тіоціановоднева кислота)	0,12	

## ТЕМА 6 ХІМІЧНА КІНЕТИКА

### 6.1 Загальні відомості

Якщо рівняння простої реакції записати в загальному виді:



то, згідно із *законом діючих мас*, кінетичне рівняння швидкості прямої реакції представляється виразом:

$$v = K \cdot C_A^a \cdot C_B^v, \quad (6.2)$$

де  $K$  – константа швидкості реакції;

$C_A$  й  $C_B$  – молярні концентрації реагуючих речовин  $A$  и  $B$ ;  $a$  й  $v$  – їх стехіометричні коефіцієнти в рівнянні (6.1).

У кінетиці використовують два поняття: молекулярність і порядок реакції.

*Молекулярність хімічної реакції* дорівнює числу молекул або інших часток, що брали участь в елементарному акті даної реакції. Так, молекулярність прямої реакції (6.1) дорівнює  $(a+v)$ .

*Порядок реакції* дорівнює сумі показників ступеня при концентраціях реагуючих речовин у кінетичному рівнянні (6.2). Крім того, використовується поняття «*порядок по речовині*». Наприклад, у рівнянні (6.2) порядок по речовині  $A$  дорівнює  $a$ , а по речовині  $B$  порядок дорівнює  $v$ .

У загальному випадку порядок реакції не збігається з молекулярністю цієї ж реакції. Наприклад, якщо в розглянутій реакції речовина  $B$  є у великому надлишку, то в ході реакції її концентрація знижується незначно і її можна вважати постійною. Тому швидкість такої реакції буде залежати тільки від концентрації речовини  $A$ , а кінетичне рівняння швидкості прийме вид:

$$v = K \cdot C_A^a, \quad (6.3)$$

звідки видно, що порядок реакції дорівнює  $a$ , у той час як її молекулярність дорівнює  $(a+v)$ .

Те ж ставиться й до гетерогенних реакцій, до каталітичних реакцій і до складних реакцій, що протікають у кілька стадій, коли швидкість протікання однієї зі стадій значно нижче за інших. В останньому випадку використовується *принцип незалежного протікання окремих стадій*: швидкість однієї зі стадій не впливає на швидкості інших. Для таких реакцій порядок визначається найбільш повільною стадією.

Таким чином, у загальному випадку кінетичне рівняння швидкості



хімічної реакції (6.1) має вигляд:

$$v = K \cdot C_A^x \cdot C_B^y \quad (6.4)$$

де  $x$  – порядок реакції по речовині  $A$ , а  $y$  – по речовині  $B$ .

Якщо рівняння (6.1) правильно відображає дійсний механізм протікання реакції, то  $x = a$ ,  $y = b$ . Сума  $(x+y)$  визначає порядок реакції. Він може ухвалювати цілі, дробові, позитивні або негативні значення, а також нульове значення.

*Кінетичними характеристиками* будь-якої реакції є константа швидкості  $K$ , швидкість  $v$ , обумовлена зміною концентрації одного з реагентів від початкової  $C_0$  до будь-якої проміжної або кінцевої  $C$ , а також період напівперетворення  $t_{1/2}$ , що дорівнює часу, за який концентрація вихідної речовини знижується у два рази.

Існують реакції, у яких швидкість по якомусь компоненту не залежить від його концентрації. Такі реакції називаються реакціями *нульового порядку*. Кінетичні характеристики таких реакцій визначаються наступними виразами:

$$v = K; \quad (6.5)$$

$$K \cdot t = C_0 - C; \quad (6.6)$$

$$C = C_0 - K \cdot t; \quad (6.7)$$

$$t_{1/2} = C_0 / 2K. \quad (6.8)$$

Зі співвідношення (6.7) видно, що для реакцій нульового порядку концентрація вихідної речовини залежно від часу виражається рівнянням першого ступеня. Тому на графіку в координатах  $c - t$  виходить пряма лінія.

Реакціями *першого порядку* є процеси ізомеризації, термічного розкладання речовин, радіоактивного розпаду атомних ядер, багато бімолекулярних реакцій, якщо концентрація одного з реагуючих речовин уважеться постійною (ця речовина є у великому надлишку). Для таких реакцій:

$$v = KC; \quad (6.9)$$

$$K \cdot t = \ln(C_0/C); \quad (6.10)$$

$$C = C_0 / e^{-kt}; \quad (6.11)$$

$$\ln C = \ln C_0 - Kt; \quad (6.12)$$

$$t_{1/2} \cdot K = \ln 2. \quad (6.13)$$

З рівняння (6.12) видно, що пряма лінія на графіку виходить у координатах  $\ln C - t$ . Зі співвідношення (6.13) видно, що період напівперетво-

рення не залежить від початкової концентрації вихідної речовини. Розмірність константи швидкості  $t^{-1}$ , наприклад  $\text{с}^{-1}$ ,  $\text{хв}^{-1}$  або  $\text{год}^{-1}$  та ін.

Реакціями *другого порядку* звичайно бувають процеси димеризації, омилення складних ефірів, термічного утворення й розкладання й ін. Якщо початкові концентрації реагуючих речовин дорівнює ( $C_{0(A)} = C_{0(B)} = C_0$ ), то для таких реакцій:

$$v = K \cdot C^2; \quad (6.14)$$

$$K \cdot t = 1/C - 1/C_0; \quad (6.15)$$

$$1/C = 1/C_0 + Kt; \quad (6.16)$$

$$t^{1/2} = 1/(K \cdot C_0). \quad (6.17)$$

З виразу (6.16) видно, що пряма лінія на графіку залежності швидкості реакції від часу утворюється в координатах  $1/C - t$ .

Якщо ж початкові концентрації реагуючих речовин  $A$  і  $B$  не рівні між собою ( $C_{0(A)} \neq C_{0(B)}$ ), то величина константи швидкості реакції визначається виразом:

$$K = \frac{1}{t(C_{0(A)} - C_{0(B)})} \cdot \ln \frac{C_{0(B)} \cdot (C_{0(A)} - x)}{C_{0(A)} \cdot (C_{0(B)} - x)}, \quad (6.18)$$

де  $x$  – зниження концентрації кожного з реагуючих речовин за час  $t$  у ході реакції.

Розмірність константи швидкості реакції другого порядку  $[C^{-1} \cdot t^{-1}]$ . Наприклад, якщо час обмірюється у секундах, то її розмірність  $[\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})]$ .

Для реакцій *третього порядку* (при рівності початкових концентрацій реагуючих речовин):

$$v = K \cdot C^3; \quad (6.19)$$

$$K = (1/2t) \cdot (1/C^2 - 1/C_0^2); \quad (6.20)$$

$$1/C^2 = 1/C_0^2 + 2Kt; \quad (6.21)$$

$$t^{1/2} = 3/(2KC_0^2). \quad (6.22)$$

З виразу (6.21) видно, що пряма лінія на графіку залежності швидкості реакції від часу утворюється в координатах  $1/C^2 - t$ .

Швидкість хімічної реакції залежить від температури. Відповідно до *правила Вант-Гоффа*, швидкість більшості гомогенних реакцій при підвищенні температури на 10 градусів зростає в 2 – 4 рази, що виражається співвідношенням:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1) / 10}, \quad (6.23)$$

де  $v_1$  – швидкість реакції при температурі  $T_1$ ;

$v_2$  – швидкість реакції при температурі  $T_2$ ;

$\gamma = 2 - 4$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Це правило застосовується в невеликих температурних діапазонах і при температурах, близьких до стандартної (298 К).

Більш точний вплив температури на швидкість реакції виражає класичне рівняння Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (6.24)$$

де  $A$  – предекспоненціальний множник;

$E$  – енергія активації, Дж/моль.

Енергія активації – це надлишкова ( у порівнянні із середньою енергією молекул реагуючих речовин) енергія, якої досить для хімічної взаємодії молекул при їхньому зіткненні. Параметр  $A$  характеризує ймовірність взаємодії молекул, що володіють достатньою енергією й сприятливо взаємно орієнтованих.

Вираз (6.24) можна представити у вигляді:

$$\ln K = \ln A - (E/R) \cdot (1/T), \quad (6.25)$$

звідки видно, що залежність константи швидкості реакції від температури на графіку в координатах  $(\ln K - 1/T)$  представлена прямою лінією. Крпка перетинання цієї прямої з віссю ординат ( при  $1/T = 0$ ) дає величину  $\ln A$ , а тангенс зовнішнього (тупого) кута  $\varphi$  до горизонтальної осі  $1/T$  визначає величину  $(-E/R)$ , тобто

$$\operatorname{tg} \varphi = -E/R. \quad (6.26)$$

Таким чином, знаючи константу швидкості  $K_1$  реакції при температурі  $T_1$  і  $K_2$  – при температурі  $T_2$ , можна графічно визначити величини енергії активації  $E$  й предекспоненціального множника  $A$ .

Величину енергії активації можна також визначити з виразу

$$\ln(K_2/K_1) = (E/R) \cdot (T_2 - T_1) / (T_2 \cdot T_1) \quad (6.27)$$

## 6.2 Індивідуальні завдання з теми 6

Реакції наведені в табл. 6.1

Таблиця 6.1 – Варіанти завдань з теми 6

Варіанти	Реакція				Температ. коэф-нт $\gamma$	
	A	B	G	R		
1 – 3	$2\text{SO}_{2(\text{r})}$	+	$\text{O}_{2(\text{r})}$	=	$2\text{SO}_{3(\text{r})}$	2,4
4 – 6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	+	$\text{SO}_2$	=	$\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-
7	$\text{CaO}$	+	$\text{SO}_2$	=	$\text{CaSO}_3$	-
8	$\text{CaCO}_3$	+	$\text{SO}_2$	=	$\text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$	-
9	$2\text{CaSO}_3$	+	$\text{O}_2$	=	$2\text{CaSO}_4$	-
10 – 12	$\text{OH}^-$	+	$\text{SO}_2$	=	$\text{HSO}_3^-$	-
13 – 16	$\text{H}_3\text{O}^+$	+	$\text{OH}^-$	=	$2\text{H}_2\text{O}$	4,0
17 – 18	$\text{SO}_3^{2-}$	+	$\text{SO}_2$	+	$\text{H}_2\text{O} = 2\text{HSO}_3^-$	-
19	$2\text{HSO}_3^-$	=	$\text{SO}_3^{2-}$	+	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-
20	$2\text{H}_2\text{S}$	+	$\text{SO}_2$	=	$3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	-
21 – 23	$\text{SO}_2$	+	$\text{O}_3$	=	$\text{SO}_3 + \text{O}_2$	-
24	$2\text{NO}_2$	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	$\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	-
25 – 27	$\text{O}_3$	+	$\text{NO}$	=	$\text{NO}_2 + \text{O}_2$	3,2
28	$2\text{SO}_3^{2-}$	+	$\text{O}_2$	=	$2\text{SO}_4^{2-}$	-
29 – 31	$2\text{NO}$	+	$\text{O}_2$	=	$2\text{NO}_2$	-
32 – 34	$\text{SO}_2$	+	$\text{Cl}_2$	=	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	2,7

Варіант 1. Написати кінетичне рівняння швидкості прямої реакції. Визначити молярність і порядок реакції, якщо концентрація компонента В значно вища концентрації компонента А. У скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо температуру підвищити з 298 до 318 К?

Варіант 2. Визначити молекулярність прямої реакції і її порядок за речовиною В. Розрахувати швидкість цієї реакції, якщо початкові концентрації А і В дорівнюють 0,020 моль/л кожна, а концентрація компонента А через 100 годин виявилася рівною 0,005 моль/л.

Варіант 3. Розрахувати швидкість прямої реакції, якщо початкові концентрації компонентів А і В дорівнюють 10 моль/л і  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л відповідно, а через дві години концентрація компонента В понизилася до  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Варіант 4. У реакції, що протікає у водяному розчині, водневий показник якого дорівнює 11, початкові концентрації компонентів А і В рівні, а через 60 секунд концентрація  $\text{SO}_{2(\text{p})}$  зменшилася в 10 раз. Визначити поряд-

док реакції, розрахувати її початкову швидкість і час напівперетворення компонента В.

Варіант 5. У реакції, що протікає у водяному розчині, водневий показник якого дорівнює 14, концентрація компонента В через 30 секунд знизилася з  $1,0 \cdot 10^{-5}$  до  $8,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Розрахувати швидкість реакції в цей момент і час напівперетворення речовини В, вважаючи реакцію, що протікає в одну стадію.

Варіант 6. Реакція протікає в газовому середовищі при  $180^\circ\text{C}$ . Початкова концентрація  $\text{SO}_2$  дорівнює  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а через 10 секунд вона поменшалася у два рази. Розрахувати швидкість реакції в цей момент і початкову швидкість, а також час напівперетворення речовини В.

Варіант 7. Реакція протікає в газовому середовищі при температурі  $1100^\circ\text{C}$ . Початкова концентрація  $\text{SO}_2$  дорівнює  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а константа швидкості –  $8,0 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Розрахувати концентрацію  $\text{SO}_2$  через 10 секунд після початку реакції, її швидкість у цей момент і час напівперетворення речовини В.

Варіант 8. Реакція протікає у водяному розчині. Через 20 секунд від її початку концентрація розчиненого діоксида сірки понизилася від  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л до  $1,17 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Розрахувати швидкість реакції в цей момент і початкову швидкість, а також час напівперетворення речовини В.

Варіант 9. У реакції окиснення сульфату кальцію в повітряному середовищі при нормальних умовах концентрація кисню за 24 години понизилася з  $9,375 \cdot 10^{-3}$  моль/л до  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Розрахувати початкову й кінцеву швидкості реакції й час напівперетворення речовини В.

Варіант 10. Реакція протікає у водяному розчині, водневий показник якого дорівнює 14. Початкова концентрація діоксида сірки дорівнює  $1,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а константа швидкості –  $0,5 \text{ c}^{-1}$ . Розрахувати концентрацію розчиненого діоксида сірки через 4, 6 секунди після початку реакції, а також початкову швидкість і час напівперетворення діоксида сірки.

Варіант 11. Реакція протікає в розчині, водневий показник якого дорівнює 11. Початкова концентрація діоксида сірки дорівнює  $1,30 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а через 5 секунд вона понизилася до  $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Розрахувати константу швидкості цієї реакції і її швидкість через 5 секунд від початку реакції.

Варіант 12. Реакція протікає в розчині, водневий показник якого дорівнює 12, при рівності початкових концентрацій компонентів А и В. Через 6, 9 секунди водневий показник розчину понизився до 11. Розрахувати швидкість реакції в цей момент, її початкову швидкість і час напівперетворення речовини В.

Варіант 13. Через 23 години водневий показник розчину збільшився з 2 до 3. Визначити всі кінетичні характеристики реакції у вихідному стані.

Варіант 14. Через 46 годин водневий показник розчину знизився з 13 до 11. Визначити всі кінетичні характеристики розчину в цей момент.

Варіант 15. Водневий показник розчину за 12 годин підвищився з 6,5 до 7,5. Розрахувати константу швидкості реакції.

Варіант 16. Швидкість реакції при рН 12 і температурі розчину 298 К дорівнює  $10^{-12}$  моль/л·год. Розрахувати рН розчину через 23 години. Оцінити швидкість цієї реакції при 318 К.

Варіант 17. У реакції, що протікає в розчині, концентрації речовини А і В рівні й становлять  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а час напівперетворення речовини А 5 секунд. Розрахувати концентрацію речовини В через 8 секунд від початку реакції, а також швидкості реакції в цей момент і у вихідному стані.

Варіант 18. У реакції, що протікає в розчині, концентрація речовини А дорівнює  $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а речовини В –  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Розрахувати константу швидкості реакції, якщо відомо, що через 15 секунд концентрація речовини В знизилася в 10 разів.

Варіант 19. Реакція протікає в розчині при його нагріванні. Початкова концентрація речовини А становила 0,1 моль/л, а через 2,3 години вона знизилася наполовину. Розрахувати швидкість реакції у вихідному стані й через 2,3 години, а також час напівперетворення речовини А.

Варіант 20. Реакція протікає в газовому середовищі. Початкові концентрації речовин А і В дорівнюють 0,02 моль/л, а через 30 секунд концентрація речовини А понизилася в 4 рази. Розрахувати константу швидкості, час напівперетворення речовини В и початкову швидкість цієї реакції.

Варіант 21. Реакція протікає в газовому середовищі. Початкові концентрації речовин А і В дорівнюють  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а час напівперетворення речовини А становить 1,43 секунди. Розрахувати початкову швидкість реакції, концентрацію речовини А через 10 секунд після початку реакції й швидкість реакції в цей момент.

Варіант 22. Реакція протікає в газовому середовищі. Початкова концентрація речовини А дорівнює  $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а речовини В –  $4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Через 10 секунд від початку реакції концентрація речовини А стала дорівнювати  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Розрахувати константу швидкості, початкову швидкість цієї реакції й час напівперетворення речовини В.

Варіант 23. Реакція протікає в повітряному середовищі. Початкова концентрація речовини А дорівнює  $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а речовини В –  $4,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Час напівперетворення речовини В становить 4,6 години. Розрахувати концентрацію речовини В через 24 години від початку реакції й швидкість реакції в цей момент.

Варіант 24. У реакції газоподібної речовини А з водою концентрація речовини А дорівнює  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Константа швидкості реакції становить  $10^8$  л/моль·с. Розрахувати швидкість реакції в початковий момент і

через 5 секунд після початку реакції, а також час напівперетворення речовини А.

Варіант 25. Реакція протікає в газовому середовищі. Концентрація речовини А дорівнює  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а речовини В –  $1,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Через 8 секунд після початку реакції концентрація речовини В понизилася в 2 рази. Розрахувати швидкість реакції в початковий момент і через 8 секунд після початку реакції.

Варіант 26. Реакція протікає в газовому середовищі. Початкові концентрації речовин А і В рівні й становлять  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а час напівперетворення речовини В дорівнює 10 секунд. Розрахувати початкову швидкість реакції.

Варіант 27. Реакція протікає в сильно озонованому газовому середовищі. Вихідна концентрація речовини В дорівнює  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а час його напівперетворення становить 75 хвилин. Розрахувати початкову швидкість цієї реакції й концентрацію речовини В через 20 хвилин після початку реакції. У скільки раз збільшиться початкова швидкість реакції, якщо температуру підвищити на  $20^\circ\text{C}$ ?

Варіант 28. Швидкість реакції, що протікає в розчині, не залежить від концентрації речовин А і В. Розрахувати швидкість цієї реакції й концентрацію речовини А через 2 хвилини після початку реакції, якщо вихідна концентрація речовини А дорівнює  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а час його напівперетворення становить 10 хвилин.

Варіант 29. Реакція протікає в газовому середовищі. Початкові концентрації речовин А і В дорівнюють  $1,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л кожна. Через 20 секунд концентрація речовини В понизилася до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Розрахувати швидкість реакції через 20 секунд від її початку.

Варіант 30. Реакція протікає в газовому середовищі при початкових концентраціях речовин А і В рівних  $1,5 \cdot 10^{-5}$  і  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л відповідно. Час напівперетворення речовини А становить 25 хвилин. Розрахувати початкову швидкість цієї реакції й концентрацію речовини А через 1 годину після початку реакції.

Варіант 31. Реакція протікає в газовому середовищі при початкових концентраціях речовин А і В, які дорівнюють  $1,5 \cdot 10^{-2}$  і  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л відповідно. Константа швидкості реакції дорівнює  $2,5 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ . Розрахувати концентрацію речовини В через 25 секунд після початку реакції, швидкість реакції в цей момент і час напівперетворення речовини В.

Варіант 32. Реакція протікає в газовому середовищі при початкових концентраціях речовин А і В, які дорівнюють  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л кожна. Час напівперетворення речовини А дорівнює 12 секундам. Розрахувати концентрацію речовини В через 6 секунд після початку реакції й швидкість реакції в цей момент.

Варіант 33. Реакція протікає в газовому середовищі при початкових концентраціях речовин А і В, які дорівнюють  $1,5 \cdot 10^{-2}$  і  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л відповідно. Через 22 секунди після початку реакції концентрація речовини В понизилася до  $1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Розрахувати швидкість реакції в цей момент, початкову швидкість і час напівперетворення речовини В.

Варіант 34. Реакція протікає в газовому середовищі при початкових концентраціях речовин А і В рівних  $1,7 \cdot 10^{-4}$  і  $1,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л відповідно. Час напівперетворення речовини А дорівнює 10 хвилинам. Розрахувати швидкість реакції через 5 хвилин після початку реакції. У скільки разів вона зросте при підвищенні температури на  $12^\circ\text{C}$ ?



## ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білий О.В. Фізична хімія: навчальний посібник для вузів / О.В. Білий. – Київ: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
2. Воловик Л.С. Фізична хімія: Підручник / Л.С.Воловик, Є.І.Ковалевська, В.В.Манк та інш.: за ред. проф. В.В. Манка.– К.: Інкос, Центр навчальної літератури, 2007.– 196 с.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии / Г.А.Голиков. – М.: Высш.шк., 1988. – 384 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Ра-вделя, А.М. Понамаревой.– Л.: Химия, 1983. – 231 с.
5. Кудряшов І.В. Збірник прикладів і завдань по фізичній хімії: навчальний посібник для вузів / І.В.Кудряшов, Г.С. Каретников. – М.: Высш.шк., 1991. – 527 с.

## ДОДАТОК А

Значення молярної теплоємності  $C_{p,298}^0$  речовин і розрахункових коефіцієнтів  $a$ ,  $b$  й  $c'$

Таблиця А.1

Речовина	$C_{p,298}^0$ Дж/(моль·К)	$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5
As	24,74	23,28	5,74	-
B	11,09	16,78	9,04	-7,49
C(графіт)	8,54	16,86	4,77	-8,54
Cl <sub>2(r)</sub>	33,93	37,03	0,67	-2,85
Ca	26,36	22,22	13,93	-
F <sub>2(r)</sub>	31,30	34,56	2,51	-3,51
Fe	24,98	17,24	24,77	-
H <sub>2(r)</sub>	28,83	27,28	3,26	0,50
N <sub>2(r)</sub>	29,12	27,88	4,27	-
O <sub>2(r)</sub>	29,37	31,46	3,39	-3,77
P	21,39	16,95	14,89	-
S	22,68	22,68	-	-
S <sub>2</sub>	32,51	36,11	1,09	-3,51
Si	19,99	22,82	3,86	-3,54
Sn	26,99	21,59	18,10	-
Te	25,71	19,12	22,09	-
Ti	25,02	21,10	10,54	-
Tl	26,32	22,01	14,48	-
Zr	25,44	21,97	11,63	-
AgCl	50,79	62,26	4,18	-11,30
AsCl <sub>3(r)</sub>	75,48	82,09	1,00	-5,94
BCl <sub>3</sub>	75,31	71,13	13,97	-
BF <sub>3</sub>	50,46	52,05	28,03	-8,87
CF <sub>4</sub>	61,46	24,10	146,20	-70,26
CHCl <sub>3</sub>	65,73	29,50	148,90	-90,70
CH <sub>3</sub> F	37,48	11,87	94,58	-29,30
CH <sub>4</sub>	35,71	14,32	74,66	-17,43
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	43,93	26,44	66,65	-12,48
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	43,56	11,32	122,01	-37,90
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	52,64	5,75	175,11	-57,85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	94,43	-9,91	401,30	-171,40
CO	29,14	28,41	-4,10	-0,46
COCl <sub>2</sub>	57,76	67,15	12,03	-9,04

## Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5
CO <sub>2</sub>	37,11	44,14	9,04	-8,54
COS	41,55	48,12	8,45	-8,20
Cl <sub>2</sub> O	45,44	53,18	3,35	-7,78
ClO <sub>2</sub>	41,84	48,28	7,53	-7,74
CaO	42,05	49,62	4,52	-6,95
FeO	49,92	50,80	8,61	-3,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103,76	97,74	72,13	-12,89
FeS	50,54	0,502	167,36	-
HF <sub>(г)</sub>	29,14	26,90	3,43	1,09
H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub>	33,44	29,37	15,40	-
HCN	35,90	39,37	11,30	-6,02
HCl <sub>(г)</sub>	29,14	26,53	4,60	1,09
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	75,30	39,02	76,64	11,96
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	33,61	30,00	10,71	0,33
MnO <sub>2</sub>	54,02	69,45	10,21	-16,23
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	148,08	144,93	45,27	-9,20
NH <sub>3</sub>	35,16	29,80	25,48	-1,67
NO	29,86	29,58	3,85	-0,59
NO <sub>2</sub>	36,66	41,16	11,33	-7,02
N <sub>2</sub> O	38,62	45,69	8,62	-8,53
N <sub>2</sub> O <sub>5(г)</sub>	95,28	127,45	16,54	-32,85
NOCl	39,37	44,89	7,70	-6,95
PCl <sub>3(г)</sub>	71,84	80,11	3,10	7,99
SO <sub>2</sub>	39,87	46,19	7,87	-7,70
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	77,40	87,91	16,15	-14,23
SO <sub>3</sub>	50,09	64,98	11,75	-16,37
SiCl <sub>4(г)</sub>	90,37	101,46	6,86	-11,51
SiF <sub>4(г)</sub>	73,64	91,46	13,26	-19,66
SiH <sub>4</sub>	42,89	46,26	36,76	-12,77
SnCl <sub>4</sub> (г)	98,32	106,98	0,84	-7,82
SnO	44,35	39,96	14,64	-
TeF <sub>6</sub>	117,32	152,08	3,10	-31,71
TiCl <sub>4</sub>	95,45	107,18	0,47	-10,55
TlCl	36,23	37,40	0,00	-1,05
ZrCl <sub>4</sub>	98,32	107,46	0,29	-8,26

## ДОДАТОК Б

## Термодинамічні властивості речовин

Таблиця Б.1

Речовина	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
1	2	3	4
Ca	0	41,63	0
Cd	0	51,76	0
C	0	5,74	0
Cl <sub>2</sub>	0	222,98	0
F <sub>2</sub>	0	202,67	0
Fe	0	27,15	0
H <sub>2</sub>	0	130,52	0
N <sub>2</sub>	0	191,50	0
O <sub>2</sub>	0	205,04	0
Mn	0	32,01	0
S <sub>(г)</sub>	278,81	167,75	238,31
Si	0	18,83	0
S <sub>2(г)</sub>	128,37	228,03	79,42
CO	-110,53	197,55	-137,15
COCl <sub>2</sub>	-219,50	283,64	-205,31
CO <sub>2</sub>	-393,51	213,66	-394,37
CH <sub>4</sub>	-74,85	186,27	-50,85
CaO	-635,09	38,07	-603,46
CaSO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-1762,3	184,1	-1565,2
CdS	-156,9	71,13	-153,16
Cl <sub>2</sub> O	75,73	266,23	93,40
ClO <sub>2</sub>	104,60	257,02	122,34
FeO	-264,85	60,75	-244,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-812,16	87,45	-740,34
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1117,13	146,19	-1014,17
FeS	-100,42	60,29	-100,78
FeS <sub>2</sub>	-177,4	52,93	-166,05
HCl	-92,31	186,79	-95,3
HF	-273,3	173,67	-275,41
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,83	69,95	-237,22
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,81	188,72	-228,61
H <sub>2</sub> S	-20,6	205,7	-33,5
MnO <sub>2</sub>	-519,4	53,14	-464,8

## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-1387,6	154,81	-1282,91
NH <sub>3</sub>	-45,94	192,66	-16,48
NO	91,26	210,64	87,58
NO <sub>2</sub>	34,19	240,06	52,29
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,30	355,65	117,14
NOCl	52,59	263,50	66,37
PCl <sub>3 (r)</sub>	-287,02	311,71	-267,98
PCl <sub>5 (r)</sub>	-374,89	364,47	-305,10
SO <sub>2</sub>	-296,9	248,07	-300,21
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-394,13	216,31	-321,49
SO <sub>3</sub>	-395,85	256,69	-371,17
SiO <sub>2</sub>	-910,94	41,84	-856,67

## ДОДАТОК В

Наведена енергія Гіббса  $\Phi_T$  і теплота утвору  $\Delta H^0$  деяких речовин

Таблиця В.1

Речо- вина	Величина $\Phi_T$ , Дж/(моль·К), при температурі $T$ , К							$\Delta H^0$ , кДж/мо- ль
	298	500	600	700	800	900	1000	
Cl <sub>2</sub>	192,2	208,6	214,6	219,7	224,2	228,2	231,9	0
H <sub>2</sub>	102,2	116,9	122,2	126,5	130,5	133,8	137,0	0
N <sub>2</sub>	162,4	177,5	182,8	187,3	191,3	194,7	197,9	0
O <sub>2</sub>	175,9	191,1	196,5	201,0	205,2	208,8	212,1	0
S <sub>2</sub>	198,0	214,4	219,6	224,6	229,1	234,0	236,6	0
CO	168,5	183,5	188,9	193,4	197,4	200,9	204,1	-113,81
CO <sub>2</sub>	182,3	199,4	206,0	211,9	217,2	222,0	226,4	-393,15
COCl <sub>2</sub>	240,4	264,9	274,5	283,0	290,8	297,8	304,4	-217,81
HCl	157,8	172,8	178,1	182,7	186,5	190,0	193,1	-92,13
H <sub>2</sub> O	155,5	172,8	178,9	184,2	188,8	192,9	196,7	-238,91
H <sub>2</sub> S	172,3	189,8	196,1	201,5	206,4	210,6	214,7	-17,68
NH <sub>3</sub>	159,0	176,8	183,3	189,3	194,5	199,3	203,7	-39,22
NO	179,8	195,6	201,2	206,0	210,1	213,7	217,0	90,15
SO <sub>2</sub>	212,7	231,8	239,0	245,3	250,9	256,0	260,7	-294,36
SO <sub>3</sub>	217,4	239,3	248,2	256,0	263,5	270,0	276,3	-391,44
S	145,4	157,0	161,2	164,7	167,7	170,3	172,7	276,56

ПРИМІТКА. Усі значення  $\Phi_T$  брати зі знаком “мінус”

## ДОДАТОК Г

Величина  $M_n$  для розрахунків  $\Delta G_{298}^0$  по методу Темкина й Шварцмана

Таблиця Г.1

T, K	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_2 \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783

## ДОДАТОК Д

Константи дисоціації слабких кислот і основ у водяних розчинах  
при 25°C

Таблиця Д.1

Речовина	Кд	Речовина	Кд
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	CH <sub>3</sub> COOH	$1,75 \cdot 10^{-3}$
HCNS	$1,4 \cdot 10^{-1}$	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> COOH	$1,73 \cdot 10^{-5}$
HNO <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$
HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$
HClO <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-2}$	CH <sub>2</sub> ClCOOH	$1,36 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (I)	$4,5 \cdot 10^{-7}$	CHCl <sub>2</sub> COOH	$3,32 \cdot 10^{-2}$
(II)	$4,7 \cdot 10^{-11}$	CCl <sub>3</sub> COOH	$2,00 \cdot 10^{-1}$
H <sub>2</sub> S (I)	$6,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	$1,44 \cdot 10^{-5}$
(II)	$1,0 \cdot 10^{-14}$	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	$1,51 \cdot 10^{-5}$
HIО <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-1}$	NH <sub>4</sub> OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$
HIО <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-2}$		



## ДОДАТОК Е

Гранична молярна електрична провідність  $\lambda^0$ ,  
 См·м<sup>2</sup>·кмоль<sup>-1</sup> (рухливість іонів)

Таблиця Е.1

Іон	$\lambda^0$	Іон	$\lambda^0$
H <sup>+</sup>	35,0	HCOO <sup>-</sup>	5,46
K <sup>+</sup>	7,35	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	3,58
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,58	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	3,26
CN <sup>-</sup>	7,80	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO <sup>-</sup>	2,88
CNS <sup>-</sup>	6,65	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	3,23
Cl <sup>-</sup>	7,64	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	3,66
ClO <sup>-</sup>	5,00	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	3,83
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,46	CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,83
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,73	OH <sup>-</sup>	19,8
F <sup>-</sup>	5,54	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,45
I <sup>-</sup>	7,68	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,13
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,10	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7,20
Na <sup>+</sup>	5,01	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,15

# **ЕЛЕКТРОННЕ УЧБОВО-МЕТОДИЧНЕ ВИДАННЯ**

**Базаянц** Георгій Вартанович  
**Доненко** Вікторія Дмитрівна

**УЧБОВИЙ ПОСІБНИК  
ТА ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ  
З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ (ГАЛУЗЬ ЗНАНЬ 0401 –«ПРИРОДНІ НАУКИ»)  
(НАПРЯМОК ПІДГОТОВКИ 6.040106 – «ЕКОЛОГІЯ, ОХОРОНА  
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА Й ЗБАЛАНСОВАНЕ  
ПРИРОДОВИКОРИСТАННЯ»)**

Підписане до випуску 17.11.2011. Гарнітура Times New.  
Умов. друк арк. 5,37 Замов. № 443

---

Державний вищий навчальний заклад  
«Донецький національний технічний університет»  
Автомобільно-дорожній інститут  
84646, м. Горлівка, вул. Кірова, 51  
E-mail:drukfn@rambler.ru

Редакційно-видавничий відділ

Свідчення про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 2982 від 21.09.2007