

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»

## **МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до практичних занять та самостійної роботи

з дисципліни

### **„ФІЗИЧНА ХІМІЯ“**

152 „Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка“

(освітня програма: „Якість, стандартизація та сертифікація“);

153 „Мікро- та наносистемна техніка“

(освітня програма: „Мікро- та нанoeлектронні прилади і пристрої“)  
денної й заочної форм навчання

Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи з дисципліни „Фізична хімія” 152 „Метрологія та інформаційно-вимірвальна техніка“ (освітня програма: „Якість, стандартизація та сертифікація“); 153 „Мікро- та наносистемна техніка“ (освітня програма: „Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої“) денної й заочної форм навчання / Укл.: В. В. Погосов, А. В. Коротун, В. П. Курбацький, Н. А. Смирнова. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2020. – 76 с.

Укладачі: В. В. Погосов, проф., д-р фіз.-мат. наук,  
А. В. Коротун, доц., канд. фіз.-мат. наук,  
В. П. Курбацький, доц., канд. фіз.-мат. наук,  
Н. А. Смирнова, ст. викладач

Рецензент: Г. В. Сніжної, проф., д-р, тех. наук

Відповідальний за випуск: А. В. Коротун, доц., канд. фіз.-мат. наук

Затверджено  
на засіданні кафедри  
мікро- та наноелектроніки

Протокол №7  
від “22” січня 2020 р.

Рекомендовано до видання  
НМК ФРЕТ  
Протокол №5  
від “23” січня 2020 р.

## ЗМІСТ

1 Основні поняття термодинаміки та молекулярної фізики . . . .	4
1.1 Основні формули і визначення . . . . .	4
1.2 Приклади розв'язування задач . . . . .	9
1.3 Задачі для самостійного розв'язування . . . . .	13
2 Перший закон термодинаміки . . . . .	19
2.1 Основні формули і визначення . . . . .	19
2.2 Приклади розв'язування задач . . . . .	22
2.3 Задачі для самостійного розв'язування . . . . .	26
3 Тепловий ефект хімічної реакції . . . . .	29
3.1 Основні формули і визначення . . . . .	29
3.2 Приклади розв'язування задач . . . . .	32
3.3 Задачі для самостійного розв'язування . . . . .	35
4 Другий закон термодинаміки . . . . .	38
4.1 Основні формули і визначення . . . . .	38
4.2 Приклади розв'язування задач . . . . .	41
4.3 Задачі для самостійного розв'язування . . . . .	43
5 Хімічна рівновага . . . . .	44
5.1 Основні формули і визначення . . . . .	44
5.2 Приклади розв'язування задач . . . . .	48
5.3 Задачі для самостійного розв'язування . . . . .	55
6 Хімічна кінетика . . . . .	57
6.1 Основні формули і визначення . . . . .	57
6.2 Приклади розв'язування задач . . . . .	63
6.3 Задачі для самостійного розв'язування . . . . .	70
Додаток А Одиниці вимірювання фізичних величин . . . . .	73
Додаток Б Фундаментальні фізичні сталі . . . . .	73
Додаток В Сталі Ван-дер-Ваальса . . . . .	74
Додаток Г Критичні сталі . . . . .	74
Додаток Д Залежність коефіцієнта стисливості $z_c$ від зведених тиску і температури . . . . .	75
Література . . . . .	76

# 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ

## 1.1 Основні формули і визначення

*Термодинаміка* – наука, що вивчає взаємні переходи теплоти та роботи в рівноважних системах та при переході до рівноваги.

*Хімічна термодинаміка* – розділ фізичної хімії, в якому термодинамічні методи застосовуються для аналізу хімічних та фізико-хімічних явищ: хімічних реакцій, фазових переходів та процесів у розчинах.

*Термодинамічні системи* – макроскопічні об'єкти, що відділені від навколишнього простору реальною або уявною поверхнею. Системи бувають:

- *відкриті*, в яких існує обмін енергією та речовиною з навколишнім простором;
- *закриті*, в яких існує обмін енергією з оточенням, але не має обміну речовиною;
- *ізолювані*, які не мають обміну з оточенням ні енергією, ні речовиною.

Стан будь-якої ТД системи можна охарактеризувати кількісно за допомогою *термодинамічних змінних*, які взаємопов'язані та умовно поділяються на *незалежні змінні* та *термодинамічні функції*. Розрізняють змінні:

- *внутрішні*, які визначаються тільки координатами тіл системи, наприклад, густина  $\rho$  або внутрішня енергія  $U$  ;
- *зовнішні*, які визначаються координатами тіл в оточуючому просторі та залежать від механічних, дифузійних та інших контактів з оточенням, наприклад, об'єм  $V$  (при фіксованому положенні стінок судини), маса або кількість компонентів  $n$ , напруженість електричного поля  $E$  ;
- *екстенсивні*, які прямо пропорційні масі системи або кількості часток, наприклад, об'єм  $V$ , енергія  $U$ , ентропія  $S$ , теплоємність  $C$  ;
- *інтенсивні*, які не залежать від маси системи або кількості часток, наприклад, температура  $T$ , густина  $\rho$ , тиск  $P$ .

Газ називають ідеальним, якщо можна знехтувати взаємодією його атомів або молекул.

*Постулати кінетичної теорії ідеального газу:*

1. Рух молекул ідеального газу відбувається за законами класичної механіки.
2. Молекули газу вважаються пружними кульками, які у проміжках між співударями друг із другом або стінками склянки рухаються рівномірно та прямолінійно.
3. На кожен ступінь свободи молекули припадає в середньому

енергія  $\frac{1}{2}k_B T$ . Число ступенів свободи  $i$  визначається кількістю координат, які однозначно задають стан руху молекул.

Речовина	Тип руху			Усього ступенів
	поступ.	оберт.	колив.	
Одноатомний газ	3	—	—	3
Двохатомний газ	3	2	—	5
Трьохатомний газ	3	3	—	6
Тверде тіло	—	—	6	6

*Ідеальний газ задовольняє рівнянню Менделєєва – Клапейрона:*

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad \nu = \frac{m}{M}, \quad (1.1)$$

де  $P$  – тиск [Па];  $V$  – об'єм [ $\text{м}^3$ ];  $m$  – маса газу,  $M$  – маса молу газу,  $\nu$  – кількість молів,  $R$  – універсальна газова стала (див. Додатки А і Б).

Маса молу  $M$  – це маса газу, яка чисельно дорівнює його молекулярній вазі. Моль будь-якого газу містить число Авогадро молекул.

Газові суміші вважаються ідеальними при умові, якщо величини, що характеризують їх стан ( $P, V$ ), задовольняють рівнянню Дальтона ( $T = \text{const}$ ):

$$P = \sum_i P_i, \quad (1.2)$$

де  $P$  – загальний тиск суміші;  $P_i$  – парціальний тиск. *Парціальним тиском* називають тиск, який створював би кожний газ, що входить до

складу суміші, якби він один займав весь об'єм суміші (при однаковій температурі);

$$V = \sum V_i, \quad (1.3)$$

де  $V$  – загальний об'єм суміші газів;  $V_i$  – парціальний об'єм компоненти. *Парціальним об'ємом* називають об'єм, який займає компонент суміші, якщо його тиск дорівнює загальному тиску. Парціальний об'єм та парціальний тиск компонента  $i$  пов'язані рівнянням:

$$V_i P = P_i V.$$

Гази, для яких не можна застосувати рівняння стану ідеальних газів, називають *неідеальними (реальними)*. Зв'язок параметрів  $P$ ,  $V$ ,  $T$  для таких газів описується **рівнянням Ван-дер-Ваальса**

$$\left( P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT, \quad (1.4)$$

де  $a$  – стала Ван-дер-Ваальса  $\left[ \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2} \right]$ , що враховує взаємне притягання молекул,

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{\kappa}^2}{P_{\kappa}};$$

поправка  $b$  – також стала Ван-дер-Ваальса  $\left[ \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \right]$ , що враховує власний об'єм молекул (див. Додаток В)

$$b = \frac{2}{3} \pi d^3 N_{\Lambda} = \frac{1}{8} \frac{RT_{\kappa}}{P_{\kappa}},$$

де  $d$  – кінетичний діаметр атомів і молекул газів,  $N_{\Lambda}$  – число Авогадро,  $T_{\kappa}$ ,  $P_{\kappa}$  – критичні температура і тиск газу відповідно.

Критичні параметри (див. Додаток Г) визначаються як координати точки перегику на ізотермі реального газу (рис. 1.1):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0.$$

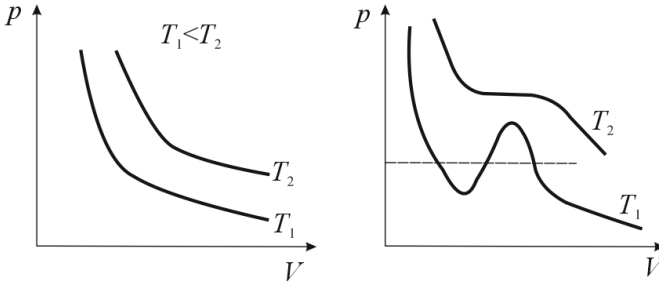


Рисунок 1.1 – Ізотерми ідеального газу та ізотерми реального газу (Ван-дер-Ваальса)

Критична точка відповідає критичному стану речовини, в якому зникає відмінність між рідиною та її паром.

Рівняння Ван-дер-Ваальса застосовується для реальних газів, коли температура вище критичної й один кіломоль його займає об'єм  $V \leq 0,3 \text{ м}^3$ . В інших випадках враховують **коефіцієнт стисливості**  $z_c$ , що є мірою відхилення газу від ідеальної поведінки через взаємодію між молекулами в реальному газі:

$$z_c = \frac{pV}{\nu RT}. \quad (1.5)$$

Для ідеальних газів  $z_c = 1$ . Коефіцієнт  $z_c$  знаходять за спеціальними графіками (див. Додаток Д) як функцію зведеної температури ( $\tilde{T}$ ) та зведеного тиску ( $\tilde{P}$ ):

$$\tilde{P} = P/P_c, \quad \tilde{T} = T/T_c.$$

З молекулярно-кінетичної теорії випливає середній час вільного пробігу

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}d^2\bar{v}n}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_M}}, \quad (1.6)$$

де  $m_M$  – маса молекули,  $\bar{v}$  – її середня швидкість,  $n$  – концентрація молекул; **середня довжина вільного пробігу**

$$\bar{\lambda} = \bar{v}\bar{\tau} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}d^2n}. \quad (1.7)$$

За нормальних умов  $\lambda \approx 10^{-7}$  м.

Середньоквадратична кінетична енергія  $K_M$  молекул ідеального газу

$$\langle K_M \rangle = \frac{m_M \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (1.8)$$

а найбільш ймовірне значення енергії молекул

$$K_{M,m} = \frac{m_M v_M^2}{2} = k_B T. \quad (1.9)$$

У зв'язку з (1.8) має місце

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_M}} \quad (1.10)$$

– середньоквадратична швидкість молекули, а з (1.9)

$$v_M = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_M}} \quad (1.11)$$

– найбільш ймовірне значення швидкості молекул. Цікаво порівняти (1.10), (1.11) з (1.6).

Температура – міра  $K_M$  молекули. Внутрішня енергія газу – сумарна енергія молекул. В ідеальному газі потенціальна енергія взаємодії молекул  $\Pi = 0$ . Тому внутрішня енергія  $U$  дорівнює сумі  $K_M$  усіх молекул.

Для одного моля ідеального газу

$$U = N_A i \frac{k_B T}{2} = \frac{i}{2} RT,$$



де  $U$  – внутрішня енергія 1 моля газу, нагрітого до температури  $T$ ,  $i$  – кількість ступенів свободи молекули газу, внутрішня енергія газу маси  $m$  при  $T$

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT.$$

## 1.2 Приклади розв'язування задач

**Приклад 1.2.1.** Знайти тиск 1 кмоль водню, що займає при 273 К об'єм 0,448 м<sup>3</sup>.

*Розв'язок*

Знаходимо тиск з рівняння стану ідеального газу

$$P = \frac{\nu RT}{V} = \frac{10^3 \cdot 8,314 \cdot 273}{0,448} = 50,64 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Цей результат може бути ненадійним, тому що за таких значних тисках це рівняння не застосовується. Знайдемо тиск з рівняння Ван-дер-Ваальса (1.4):

$$P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}.$$

Для водню  $a = 1,95 \cdot 10^4 \frac{\text{м}^6 \cdot \text{Па}}{\text{кмоль}^2}$ ;  $b = 0,023 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$ :

$$P = \frac{10^3 \cdot 8,314 \cdot 273}{0,448 - 0,023} - \frac{1,95 \cdot 10^4}{(0,448)^2} = 52,43 \text{ Па}$$

(з експерименту це 52,28 Па).

*Відповідь:*  $P = 52,43 \text{ Па}$ .

**Приклад 1.2.2.** При  $T_1 = 373 \text{ К}$  і  $P_1 = 13,33 \cdot 10^2 \text{ Па}$  об'єм газу дорівнює  $V_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Привести до нормальних умов газ,

тобто знайдіть об'єм  $V_2$ , що займає газ при  $T_2 = 273 \text{ К}$  і  $P_2 = 1,0131 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

*Розв'язок*

Запишемо рівняння Менделєєва-Клапейрона для першого стану

$$P_1 V_1 = \nu R T_1,$$

з якого підставимо вираз  $\nu R = P_1 V_1 / T_1$  у рівняння Менделєєва-Клапейрона для другого стану

$$P_2 V_2 = \nu R T_2,$$

а потім знаходимо  $V_2$ :

$$V_2 = \frac{13,33 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{373 \cdot 1,0131 \cdot 10^5} = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

*Відповідь:*  $V_2 = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ .

**Приклад 1.2.3.** Знайдіть парціальні об'єми водяної пари, азоту й кисню та парціальні тиски азоту і кисню у вологому повітрі. Відомо, що у суміші об'єм  $V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , а тиск  $P = 1,0131 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Відомий також парціальний тиск парів води  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,233 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Спрощений склад повітря по об'єму 21%  $\text{O}_2$  і 79%  $\text{N}_2$ .

*Розв'язок*

Використовуючи визначення (1.2) і (1.3) знаходимо парціальний об'єм парів води  $V_{\text{H}_2\text{O}}$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} V = P V_{\text{H}_2\text{O}},$$

звідки

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,233 \cdot 10^4}{1,0131 \cdot 10^5} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

Знаходимо парціальні об'єми  $\text{O}_2$  і  $\text{N}_2$ :

$$V = V_{O_2} + V_{N_2} + V_{H_2O},$$

$$V_{O_2} + V_{N_2} = V - V_{H_2O} = 0,002 - 0,00024 = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

$$\frac{V_{O_2}}{V_{N_2}} = \frac{0,21}{0,79}.$$

Звідки  $V_{O_2} = 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,21 = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$

$$V_{N_2} = 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,79 = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Знаходимо парціальні тиски  $O_2$  і  $N_2$  :

$$P_{O_2} = \frac{PV_{O_2}}{V} = \frac{1,0131 \cdot 10^5 \cdot 0,37 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,866 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$P = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{H_2O};$$

$$P_{N_2} = P - P_{H_2O} - P_{O_2} = 1,0131 \cdot 10^5 - 0,1233 \cdot 10^5 - 0,1866 \cdot 10^5 = 7,033 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

*Відповідь:*  $V_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3; V_{O_2} = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3; V_{N_2} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$

$$P_{O_2} = 1,866 \cdot 10^4 \text{ Па}; P_{N_2} = 7,033 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

**Приклад 1.2.4.** Знайти об'єм 1 кмоль хлору при  $T = 473 \text{ К}$  і

$$P = 2,0264 \cdot 10^8 \text{ Па}.$$

*Розв'язок*

З Додатку Г знаходимо для хлору критичні параметри  $P_k = 7,71 \cdot 10^6 \text{ Па}$  і  $T_k = 417 \text{ К}$  та порівнюємо с умовами задачі.

За рівнянням (1.5) знаходимо  $V$ , попередньо визначивши за графіком (Додаток Г) величину  $z_c = 2,7$  :

$$V = \frac{2,7 \cdot 8,314 \cdot 10^4}{2,0264 \cdot 10^8} = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3.$$

*Відповідь:*  $V = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3.$

**Приклад 1.2.5.** При  $T = 473 \text{ К}$  та  $P_c = 0,999 \cdot 10^5 \text{ Па}$  маса  $m_c = 7,16 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$  органічної речовини (сполуки), ви-

паровуючись, займає об'єм  $V_c = 2,426 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Знайти молекулярну масу  $M_c$  сполуки та визначити її формулу, якщо вагове співвідношення елементів С, Н і О у цій сполуці  $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 2,25:0,375:1$ .

*Розв'язок*

Знаходимо молекулярну масу  $M_c$  сполуки речовини, користуючись рівнянням Менделєєва-Клапейрона

$$P_c V_c = \frac{m_c}{M_c} RT, \quad M_c = \frac{7,16 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 473}{0,999 \cdot 10^5 \cdot 2,426 \cdot 10^{-4}} = 116 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Якщо  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  – загальна формула сполуки, закон збереження маси має вигляд

$$M_c = M_{\text{C}}x + M_{\text{H}}y + M_{\text{O}}z, \quad (1.1 \text{ а})$$

де  $M_{\text{C}} = 12$ ,  $M_{\text{H}} = 1$ ,  $M_{\text{O}} = 16$  – атомні маси С, Н, і О відповідно.

З умови задачі складаємо співвідношення

$$\frac{M_{\text{C}}x}{M_{\text{H}}y} = \frac{2,25}{0,375} \equiv A, \quad \frac{M_{\text{H}}y}{M_{\text{O}}z} = 0,375, \quad \frac{M_{\text{C}}x}{M_{\text{O}}z} = 2,25. \quad (1.1 \text{ б})$$

Використовуючи (1.1 а) та (1.1 б), запишемо

$$M_c = M_{\text{C}}x + \frac{1}{A}M_{\text{C}}x + \frac{1}{2,25}M_{\text{C}}x, \text{ тобто } x = \frac{M_c}{M_{\text{C}} \left( 1 + \frac{1}{A} + \frac{1}{2,25} \right)} = 6;$$

$$M_c = AM_{\text{H}}y + M_{\text{H}}y + \frac{M_{\text{H}}y}{0,375}, \text{ тобто } y = \frac{M_c}{M_{\text{H}} \left( A + 1 + \frac{1}{0,375} \right)} = 12;$$

$$M_c = 2,25M_{\text{O}}z + 0,375M_{\text{O}}z + M_{\text{O}}z, \text{ тобто } z = \frac{M_c}{M_{\text{O}}(2,25 + 0,375 + 1)} = 2.$$

*Відповідь:*  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

### 1.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 1.3.1. У балоні знаходилось 10 кг газу при тиску 10 МПа . Яку масу газу взяли з балону, якщо тиск став дорівнювати 2,5 МПа ? Температуру газу вважати незмінною.  
*Відповідь:* 7,5 кг .
- 1.3.2. Якою повинна бути маса оболонки дитячої повітряної кульки, наповненої воднем, щоб кулька знаходилась у завислому стані? Повітря і водень знаходяться при нормальних умовах. Тиск усередині кульки дорівнює зовнішньому тиску. Радіус кульки 12,5 см .  
*Відповідь:* 0,01 кг .
- 1.3.3. У посудині знаходиться 14 г азоту і 9 г водню при температурі  $10^{\circ}\text{C}$  і тиску 1 МПа . Знайти молярну масу суміші та об'єм посудини.  
*Відповідь:* 4,6 кг/моль ;  $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  .
- 1.3.4. У посудині ємністю 0,5 л знаходиться 1 г пароподібного йоду. За температури  $1000^{\circ}\text{C}$  тиск у посудині дорівнює 700 мм рт. ст. Знайти ступінь дисоціації молекул йоду  $J_2$  на атоми за таких умов. Маса одного кіломолю  $J_2$  дорівнює 254 кг/моль .  
*Відповідь:* 12 % .
- 1.3.5. Скільки молекул буде знаходитись в  $1 \text{ см}^3$  за температури  $10^{\circ}\text{C}$  , якщо у посудині досягнуто найвище розрідження, яке може бути створене сучасними лабораторними засобами ( $10^{-11}$  мм рт. ст. )?  
*Відповідь:*  $3,4 \cdot 10^5 \text{ м}^{-3}$  .
- 1.3.6. Для отримання високого вакууму в скляній посудині необхідно прогрівати стінки посудини під час відкачування для видалення адсорбованого газу. На скільки може підвищитись тиск у сферичній посудині радіусу 10 см , якщо адсорбовані моле-

кули перейдуть зі стінок у посудину? Площа поперечного перерізу молекул  $10^{-19} \text{ м}^2$ . Температура газу у посудині  $300^\circ \text{ С}$ . Шар молекул на стінках вважати мономолекулярним.

*Відповідь:*  $1,8 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.

- 1.3.7. У скільки разів середня квадратична швидкість пилинки, завислої в повітрі, менше середньої квадратичної швидкості молекул повітря? Маса пилинки  $10^{-8}$  г. Повітря вважати однорідним газом, молярна маса якого  $0,029 \text{ кг/моль}$ .

*Відповідь:*  $1,44 \cdot 10^7$ .

- 1.3.8. Знайти внутрішню енергію  $20 \text{ г}$  кисню при температурі  $10^\circ \text{ С}$ . Яка частина цієї енергії приходить на поступальний рух молекул і яка на обертальний рух?

*Відповідь:*  $3,7 \text{ кДж}$ ;  $2,2 \text{ кДж}$ ;  $1,5 \text{ кДж}$ .

- 1.3.9. У момент вибуху атомної бомби температура досягає  $10^7 \text{ К}$ . Приймаючи, що при такій температурі усі молекули повністю дисоційовані на атоми, а атоми іонізовані, знайти середню квадратичну швидкість іонів водню.

*Відповідь:*  $5 \cdot 10^5 \text{ м/с}$ .

- 1.3.10. При якій температурі енергія теплового руху атомів гелію буде достатньою для того, щоб атоми гелію здолали земне тяжіння і залишили земну атмосферу? Розв'язати аналогічну задачу для Місяця.

*Відповідь:*  $20\,000 \text{ К}$ ;  $900 \text{ К}$ .

- 1.3.11. Знайти середню арифметичну, середню квадратичну та найбільш ймовірну швидкості молекул газу, густина якого при тиску  $300 \text{ мм рт. ст.}$  дорівнює  $0,3 \text{ г/л}$ .

*Відповідь:*  $576 \text{ м/с}$ ,  $628 \text{ м/с}$ ,  $513 \text{ м/с}$ .

- 1.3.12. Енергію заряджених частинок часто виражають в електронвольтах ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ). За якої температури середня кінетична енергія поступального руху молекул дорівнює  $1 \text{ eV}$ ?

При якій температурі 50 % усіх молекул мають кінетичну енергію поступального руху, що перевищує 1 eV ?

*Відповідь:* 7 730 K ; 9 600 K .

1.3.13. На якій висоті густина газу вдвічі менша його густини на рівні моря? Температуру газу вважати незмінною і рівною 0° C . Задачу розв'язати для: а) повітря, б) водню.

*Відповідь:* 5,5 км ; 80 км .

1.3.14. Знайти середню довжину вільного пробігу молекул повітря за нормальних умов. Діаметр молекули повітря умовно прийняти рівним  $3 \cdot 10^{-8}$  см .

*Відповідь:*  $9,3 \cdot 10^{-8}$  м .

1.3.15. Знайти середній час між двома послідовними зіткненнями молекул азоту при тиску 133 Па і температурі 10° C .

*Відповідь:*  $1,6 \cdot 10^{-7}$  с .

1.3.16. Яке максимальне число молекул газу може знаходитись в одиниці об'єму сферичної посудини, щоб молекули не зіткнулися одна з одною? Діаметр молекул 0,3 нм , діаметр посудини 15 см .

*Відповідь:*  $1,7 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> .

1.3.17. Знайти коефіцієнт дифузії гелію за нормальних умов.

*Відповідь:*  $8,4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с .

1.3.18. Знайти кількість азоту, яка пройшла внаслідок дифузії крізь ділянку площею 100 см<sup>2</sup> за 10 с , якщо градієнт густини у напрямку, перпендикулярному до ділянки, дорівнює 1,26 кг/м<sup>4</sup> . Температура азоту 27° C , середня довжина вільного пробігу молекул азоту  $10^{-5}$  см .

*Відповідь:*  $2 \cdot 10^{-6}$  кг .

1.3.19. У скільки разів в'язкість кисню більша за в'язкість азоту? Температури газів однакові.

*Відповідь:* 1,07.

- 1.3.20. Літак має швидкість 360 км/год. Вважаючи, що шар повітря біля крила літака, захоплюваний внаслідок в'язкості, має товщину 4 см, знайти дотичну силу, яка діє на одиницю поверхні крила. Діаметр молекул повітря 0,3 нм. Температура повітря 0° С.

*Відповідь:* 0,045 Н.

- 1.3.21. Яку кількість тепла втрачає приміщення за 1 год через вікно внаслідок теплопровідності повітря, що знаходиться між рамами? Площа кожної рами 4 м<sup>2</sup>, відстань між ними 30 см. Температура приміщення 18° С, температура повітря зовні – 20° С. Діаметр молекул повітря 0,3 нм. Температуру повітря між рамами вважати рівною середньому арифметичному температур приміщення і зовнішнього повітря. Тиск дорівнює 101,3 кПа.

*Відповідь:* 5,7 ккал.

- 1.3.22. Знайти об'єм 3 кмоль хлору при  $T = 573$  К і  $P = 2,0264 \cdot 10^8$  Па.

- 1.3.23. Привести до нормальних умов газ (знайдіть об'єм за нормальних умов), якщо відомо, що при  $T = 400$  К і  $P = 15 \cdot 10^3$  Па його об'єм дорівнює  $V = 20$  л.

- 1.3.24. В посудині об'ємом 2 л змішуються N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>, маси яких відповідно дорівнюють 10<sup>-6</sup> кг, 2·10<sup>-6</sup> кг і 3·10<sup>-6</sup> кг при температурі 290 К. Знайти парціальні об'єми і тиски компонентів та загальний тиск газової суміші.

- 1.3.25. Визначити молекулярну масу та встановити формулу речовини, якщо густина її пари при  $T = 373$  К і



$p = 1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) дорівнює  $2,55 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ . Вагове співвідношення елементів у цій сполуці С : Н = 12 : 1 .

- 1.3.26. Яка кількість двооксиду вуглецю  $\text{CO}_2$  при  $P = 5,066 \cdot 10^5$  Па і  $T = 323$  К займає однаковий об'єм з 1 г гелію при  $1,013 \cdot 10^4$  Па і 273,1 К ? Чому дорівнюють густини цих газів?
- 1.3.27. Знайти за рівнянням Ван-дер-Ваальса тиск, при якому об'єм 14,2 кг молекулярного хлору  $\text{Cl}_2$  буде дорівнювати 200 л при  $T = 400$  К .
- 1.3.28. До якої температури можна нагріти сталеву посудину ємністю  $10^{-2} \text{ м}^3$ , що містить 5 кг  $\text{CO}_2$ , якщо гранично допустимий тиск  $1,55 \cdot 10^7$  Па (150 атм) ? Розрахунок виконати за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса, не враховуючи розширення посудини.
- 1.3.29. Найбільша температура в газгольдері влітку 315 К , найменша взимку 243 К . Розрахувати, на скільки більше (за масою) метану може вмістити газгольдер ємністю  $2000 \text{ м}^3$  взимку, ніж влітку, якщо тиск постійний і дорівнює  $1,04 \cdot 10^5$  Па (1,03 атм) (змінною об'єму газгольдера з температурою знехтувати). (Газгольдер (англ. gas-holder) – резервуар для зберігання газоподібних речовин, таких, наприклад, як природний газ, біогаз, зріджений нафтовий газ, повітря і т. д. Існують газгольдери змінного і постійного об'єму.)
- 1.3.30. Для газової суміші складу (ваг. %) :  $\text{Cl}_2$  – 67 ;  $\text{Br}_2$  – 28 ;  $\text{O}_2$  – 5 , знайти: а) склад за об'ємом; б) парціальні тиски компонентів; в) об'єм 1 кг суміші. Загальний тиск  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) і  $T = 373$  К .
- 1.3.31. З кисневого балону ємністю  $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  кисень під тиском  $1,216 \cdot 10^7$  Па витік в резервуар, заповнений повітрям під тис-

ком  $9,864 \cdot 10^4$  Па і  $T = 298$  К, об'єм резервуара  $75 \text{ м}^3$ . Знайти загальний тиск в резервуарі та парціальні об'єми азоту і кисню. (Склад повітря: 21 об. %  $\text{O}_2$  і 79 об. %  $\text{N}_2$ ).

- 1.3.32. Яку кількість  $\text{CO}_2$  може вмістити сталева посудина ємністю  $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-3}$  за температури  $T = 473$  К і тиску  $P = 1,621 \cdot 10^8$  Па.
- 1.3.33. Барометр показує невірні результати через присутність невеликої кількості повітря над стовпчиком ртуті. При тиску 755 мм рт.ст. барометр показує 748 мм рт.ст., а при 740 мм рт.ст. дійсного тиску – 736 мм рт.ст. Який дійсний тиск, якщо барометр показує 750 мм рт.ст., а  $T = \text{const}$ .
- 1.3.34. Для газоподібного  $\text{CCl}_4$ , що знаходиться в умовах, близьких до критичних, знайти об'єм та густину при  $T = 513$  К та зовнішньому тиску  $25 \cdot 10^6$  Па.
- 1.3.35. Знайти за рівнянням Ван-дер-Ваальса температуру, при якій об'єм 1 кг метану буде дорівнювати 100 л при  $p = 2,026 \cdot 10^6$  Па.
- 1.3.36. При 250 К і 15 атм мольний об'єм газу на 12 відсотків менший величини, розрахованої за рівнянням стану ідеального газу. Знайти: а) коефіцієнт стисливості  $z_c$  при цих умовах; б) мольний об'єм газу. Які сили переважають в цьому випадку – притягання чи відштовхування?

## 2 ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

### 2.1 Основні формули та визначення

Теплота  $Q$  і робота  $A$  є формами передачі енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки. Оскільки робота є функцією процесу, її зміна дорівнює:

$$\int_1^2 dA = \int_1^2 PdV. \quad (2.1)$$

В основі всіх термодинамічних висновків лежать перший, другий і третій закони термодинаміки.

Перший закон є наслідком закону збереження енергії. Він встановлює зв'язок між кількістю теплоти, отриманої ( $dQ > 0$ ) або виділеної ( $dQ < 0$ ), кількістю виконаної ( $dA > 0$ ) або витраченої ( $dA < 0$ ) роботи та зміною внутрішньої енергії ( $dU$ ).

*Внутрішня енергія* – сума всіх видів енергії, властивих даній ізольованій системі (енергії поступального, обертального і коливального руху молекул, атомів і атомних груп, енергії хімічних зв'язків та інші взаємодії молекул, атомів, ядер, електронів тощо). Абсолютне значення цієї величини визначити неможливо, але можна визначити її зміну при переході системи з початкового стану в кінцевий:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.2)$$

Звісні кілька формулювань першого закону термодинаміки:

1. *Енергія не виникає з нічого й не зникає безвісти, а переходить з однієї форми в іншу.*
2. *Вічний двигун першого роду неможливий.*
3. *Зміна внутрішньої енергії системи є кількість переданої теплоти  $Q$  мінус кількість виконаної роботи  $A$ , тобто:*

$$\Delta U = Q - A \text{ або в диференціальній формі } dU = dQ - dA. \quad (2.3)$$

Якщо при зміні стану системи не здійснюється робота, тоді  $dA = 0$  і  $dQ = dU$ .

Якщо внутрішня енергія системи не змінюється, що відбувається, наприклад, при рівноважному, *круговому* (циклічному) процесі, то  $dQ = dA$ .

Якщо в системі відбувається *адіабатна зміна*, тобто немає обміну теплотою з зовнішнім простором, то  $dQ = 0$  і  $dA = -dU$ .

Величина роботи, що здійснюється системою, залежить від умов, в яких відбувається зміна об'єму. При *ізобарному* процесі розширення системи ( $P = \text{const}$ )

$$A = P\Delta V = P(V_2 - V_1), \quad (2.4)$$

де  $V_2$  та  $V_1$  – об'єм системи у кінцевому та початковому стані, відповідно.

Якщо газ можна вважати ідеальним, то рівняння (2.4) для  $\nu$  моль газу для оборотного процесу буде таким:

$$A = \nu R \Delta T, \quad (2.5)$$

де  $\Delta T$  – зміна температури газу, що розширюється при постійному тиску.

При *ізотермічному* ( $T = \text{const}$ ) розширенні ідеального газу зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю ( $dU = 0$ ). Тому для  $\nu = 1$

$$A = Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (2.6)$$

де  $P_2$  та  $P_1$  – тиск газу у кінцевому та початковому стані, відповідно.

Для розрахунку теплоти використовують поняття *теплоємності*

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (2.7)$$

Якщо нагрівання відбувається при постійному об'ємі або тиску, то теплоємність позначають відповідним нижнім індексом:

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P; \quad (2.8)$$

$Q_p = \nu C_p (T_2 - T_1)$  і  $Q_v = \nu C_v (T_2 - T_1)$  Для ізобарних та ізохорних процесів.

*Середня мольна теплоємність* чисельно дорівнює кількості теплоти, яку необхідно передати одному молю речовини, щоб нагріти її на 1 К:

$$\bar{C}_m = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (2.9)$$

При постійному об'ємі механічна робота не здійснюється, і теплота дорівнює зміні внутрішньої енергії:  $dQ_v = dU$ ,

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (2.10)$$

При постійному тиску теплота дорівнює зміні *ентальпії*  $H = U + pV$ :

$$dQ_p = dU + PdV = d(U + PV) = dH, \quad (2.11)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.12)$$

Теорема Майера для  $\nu = 1$  ідеального газу

$$C_p - C_v = R. \quad (2.13)$$

В ізотермічних процесах за участю ідеального газу внутрішня енергія не змінюється, і робота розширення відбувається лише за рахунок теплоти, що поглинається. Але якщо в ході процесу відсутній теплообмін з оточуючим середовищем ( $\delta Q = 0$ ), то такий процес називають *адіабатичним*. В адіабатичному процесі робота може виконуватися лише за рахунок зменшення внутрішньої енергії. Робота оборотного адіабатичного розширення ідеального газу:

$$A = -\Delta U = \nu C_v (T_1 - T_2).$$

Цю роботу можна також виразити через початкові та кінцеві тиск і об'єм:

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (2.14)$$

При оборотному адіабатичному розширенні ідеального газу тиск і об'єм пов'язані співвідношенням (*рівняння адіабати*):

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (2.15)$$

В рівнянні (2.15) важливі два моменти: по-перше, це рівняння процесу, а не рівняння стану; по-друге, воно справедливе *лише для оборотного* адіабатного процесу. Це ж рівняння можна записати в еквівалентному вигляді:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}.$$

## 2.2 Приклади розв'язування задач

**Приклад 2.2.1.** Яка кількість теплоти виділиться при ізотермічному стисканні 10 л ідеального газу, взятого при  $27^\circ\text{C}$  і нормальному атмосферному тиску, якщо його об'єм зменшити в 10 разів?

*Розв'язок*

Виділена кількість теплоти розраховується за формулою першого закону термодинаміки у випадку ізотермічного процесу:

$$Q = A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

де  $\nu$  – кількість молей визначається з рівняння стану ідеального газу:

$$PV = \nu RT, \quad \nu = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 10}{8,314 \cdot 300} = 0,4061 \text{ моль}.$$

Отже,  $Q = 0,4061 \cdot 8,314 \cdot 300 \ln \frac{1}{10} = -2332,276 \text{ Дж}.$

*Відповідь:*  $Q = -2332,276 \text{ Дж}.$

**Приклад 2.2.2.** Знайти зміну внутрішньої енергії гелію (одноатомний ідеальний газ) при ізобарному розширенні від 5 до 10 л під тиском 196 кПа .

*Розв'язок*

При ізобарному процесі зміна внутрішньої енергії ідеального газу визначається лише початковою та кінцевою температурами:

$$\begin{aligned}\Delta U &= C_V (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = 1,5 (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \\ &= 1,5 \cdot 196 \cdot 10^3 \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

*Відповідь:*  $\Delta U = 1470$  Дж.

**Приклад 2.2.3.** Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 20 г спирту при температурі його кипіння, якщо питома теплота пароутворення спирту  $L = 858,95$  Дж/г, питомий об'єм пари  $v = 607$  см<sup>3</sup>/г (об'ємом рідини знехтувати).

*Розв'язок*

Використовуємо рівняння першого закону термодинаміки:

$$Q = \Delta U + A.$$

Теплота  $Q$ , що підводиться до системи, дорівнює теплоті пароутворення  $L$ . Спирт кипить, отже, тиск його пари дорівнює атмосферному тиску  $P = 101\,325$  Па. Процес протікає ізобарно ( $P = \text{const}$ ), тому

$$A = P \Delta v = 101\,325 \cdot 607 \cdot 10^{-3} = 61\,504 \text{ Дж/кг};$$

$$\Delta U = Q - A = Lm - A = 20 \cdot 10^{-3} \cdot (858,95 - 61,5) \cdot 10^3 = 15949 \text{ Дж.}$$

В цьому випадку  $\Delta U$  позитивне. Отже, при випаровуванні теплота, що поглинається, збільшує внутрішню енергію системи.

*Відповідь:*  $\Delta U = 15949$  Дж.

**Приклад 2.2.4.** Один моль водяної пари оборотно та ізотермічно сконденсували в рідину при  $100^\circ\text{C}$ . Знайти роботу, теплоту, зміну внутрішньої енергії та ентальпії в цьому процесі. Питома теплота випаровування води при  $100^\circ\text{C}$  дорівнює  $2260\text{ Дж/г}$ .

*Розв'язок*

В процесі  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(рід)}$  відбулося оборотне стискування газу при постійному тиску  $P = 1\text{ атм}$  від об'єму

$$V_1 = \frac{\nu RT}{P} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 373}{1} = 30,6\text{ л}$$
 до об'єму одного молю рідкої води

$V_2 \sim 0,018\text{ л}$ . Робота стискування при постійному тиску дорівнює:

$$A = p(V_2 - V_1) \approx -pV_1 = -101,3\text{ кПа} \cdot 30,6\text{ л} = -3100\text{ Дж}.$$

При випаровуванні одного молю води витрачається теплота  $2260\text{ Дж/г} \cdot 18\text{ г} = 40700\text{ Дж}$ , тому при конденсації одного молю води ця теплота, навпаки, виділяється в навколишнє середовище:

$$Q = -40700\text{ Дж}.$$

Зміна внутрішньої енергії розраховується за першим законом:

$$\Delta U = Q - A = -40700 - (-3100) = -37600\text{ Дж}.$$

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

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

**Приклад 2.2.5.** Один моль ксенону, що знаходиться при  $25^\circ\text{C}$  і  $2\text{ атм}$ , розширюється адіабатично: а) оборотно до  $1\text{ атм}$ ; б) проти тиску  $1\text{ атм}$ . Якою буде кінцева температура в кожному випадку?

*Розв'язок*

а) Початковий об'єм ксенону ( $\nu = 1$ ):



$$V_1 = \frac{\nu RT_1}{P_1} = \frac{0,082 \cdot 298}{2} = 12,2 \text{ л.}$$

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

$$P_1 V_1^{5/3} = P_2 V_2^{5/3},$$

$$V_2 = V_1 (P_1/P_2)^{3/5} = 12,2 \cdot 2^{3/5} = 18,5 \text{ л.}$$

Кінцеву температуру знаходимо з рівняння стану ідеального газу ( $P_2 = 1 \text{ атм}$ ):

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{\nu RT} = \frac{18,5}{0,082} = 225 \text{ К.}$$

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

$$A = -\Delta U = \nu C_V (T_1 - T_2),$$

де  $C_V = 3R/2$  (одноатомний ідеальний газ). Робота розширення проти постійного зовнішнього тиску  $p_2$  дорівнює:

$$A = P_2 (V_2 - V_1) = \nu RT - P_2 V_1.$$

Прирівнюючи останні два вирази, знаходимо температуру  $T_2$ :

$$T_2 = \frac{\nu C_V T_1 + P_2 V_1}{\nu (C_V + R)} = 238 \text{ К.}$$

Температура вища, ніж при оборотному розширенні, тому що в оборотному випадку виконується більша робота, втрачається більше внутрішньої енергії і температура знижується на більшу величину.

*Відповідь:* а)  $T_2 = 225 \text{ К}$ ; б)  $T_2 = 238 \text{ К}$ .

### 2.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 2.3.1. Молярна маса деякого газу  $0,03 \text{ кг/моль}$ , відношення  $c_p / c_v = 1,4$ . Знайти питомі теплоємності  $c_v$  та  $c_p$  цього газу.  
*Відповідь:*  $693 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ,  $970 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .
- 2.3.2. Знайти питому теплоємність  $c_p$  газової суміші, яка складається з 3 кмоль аргону та 2 кмоль азоту.  
*Відповідь:*  $685 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .
- 2.3.3. Кисень масою 10 г знаходиться при тиску  $0,3 \text{ МПа}$  і температурі  $10^\circ \text{C}$ . Після нагрівання при сталому тиску газ мав об'єм 10 л. Знайти кількість теплоти, отриману газом, та енергію теплового руху молекул газу до і після нагрівання.  
*Відповідь:*  $7,9 \text{ кДж}$ ;  $1,8 \text{ кДж}$ ;  $7,6 \text{ кДж}$ .
- 2.3.4. В закритій посудині об'єму 2 л знаходиться однакова маса азоту і аргону при нормальних умовах. Яку кількість теплоти треба надати, щоб нагріти газову суміш на  $100^\circ \text{C}$ ?  
*Відповідь:*  $155 \text{ Дж}$ .
- 2.3.5. Кисень масою 10 г знаходиться при тиску  $300 \text{ кПа}$  і температурі  $10^\circ \text{C}$ . Після нагрівання при сталому тиску газ зайняв об'єм 10 л. Знайти кількість тепла, отримане газом, зміну внутрішньої енергії газу та роботу, яку виконав газ під час розширення.  
*Відповідь:*  $7,92 \text{ кДж}$ ;  $5,66 \text{ кДж}$ ;  $2,26 \text{ кДж}$ .
- 2.3.6. У закритій посудині знаходиться 20 г азоту та 32 г кисню. Знайти зміну внутрішньої енергії суміші газів при її охолодженні на  $28 \text{ К}$ .  
*Відповідь:*  $1 \text{ кДж}$ .

2.3.7. Азот масою 10,5 г ізотермічно розширюється при температурі  $23^{\circ}\text{C}$ , причому його тиск змінюється від 250 кПа до 100 кПа. Знайти роботу, яку виконав газ при розширенні.

*Відповідь:* 720 Дж.

2.3.8. Гелій, який спочатку знаходився за нормальних умов, ізотермічно розширюється від об'єму 1 л до 2 л. Знайти роботу, яку виконав газ при розширенні, та кількість тепла, надана газу.

*Відповідь:* 70 Дж ; 70 Дж.

2.3.9. Два різних гази, один з яких одноатомний, а другий – двоатомний, знаходяться при однаковій температурі і займають однаковий об'єм. Гази стискаються адіабатично так, що їх об'єм зменшується у два рази. Який з газів нагріється більше і у скільки разів?

*Відповідь:* Одноатомний газ нагріється більше у 1,2 рази.

2.3.10. Молярна теплоємність срібла в інтервалі 273–1234 К виражається рівнянням

$$C_p = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^{-3} T^{-2}.$$

Знайти середню молярну теплоємність  $\bar{C}_p$  в інтервалі від 298 К до 700 К.

2.3.11. Знайти роботу розширення 0,5 моль етилену  $\text{C}_2\text{H}_4$  при 273 К від 1 л до 10 л, якщо: а) розширення відбувалося проти постійного зовнішнього тиску, рівного 1 атм; б) розширення відбувалося оборотно до 1 атм. Вважати, що етилен підкорюється рівнянню Ван-дер-Ваальса (1.4) (див. Додаток В).

2.3.12. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 90 г води при температурі її кипіння. Прихована теплота пароутворення води 40714 Дж/моль, питомий об'єм водяної пари 1,699 л/г. Тиск нормальний, об'ємом рідини знехтувати.

- 2.3.13. Яка робота буде зроблена, якщо 50 г аміаку, що займав при 27 °С об'єм 25 л, розширюється при постійній температурі до 75 л?
- 2.3.14. Один моль ксенона, що знаходиться при 25 °С і 2 атм, розширюється адіабатично: а) оборотно до 1 атм; б) проти тиску 1 атм. Якою буде кінцева температура в кожному випадку?
- 2.3.15. Газ, розширюючись від 10 до 16 л при постійному тиску 101,3 кПа, поглинає 126 Дж теплоти. Визначити зміну внутрішньої енергії газу.
- 2.3.16. Визначити зміну внутрішньої енергії, кількість тепла і роботу, що здійснюється при оборотному ізотермічному розширенні азоту від 0,5 до 4 м<sup>3</sup> (початкові умови: температура 26,8 °С, тиск 93,2 кПа).
- 2.3.17. Визначити різницю між  $Q_p$  та  $Q_V$  при 25 °С для реакції горіння водню з утворенням води в рідкому стані.
- 2.3.18. Визначити різницю між  $Q_p$  та  $Q_V$  при 25 °С для реакцій:
- $$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3,$$
- $$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{газ})},$$
- $$2\text{C}_{(\text{графіт})} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2,$$
- $$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кристал})} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}_{(\text{газ})}.$$
- 2.3.19. Визначити різницю між  $Q_p$  та  $Q_V$  при 25 °С в реакціях повного згорання з утворенням двооксиду вуглецю і води (у рідкому стані) бензолу C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, нафталіну C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> і етилену C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.
- 2.3.20. Один моль ідеального газу, взятого при 25 °С і 100 атм, розширюється оборотно та ізотермічно до 5 атм. Знайти  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , а також роботу і теплоту, що поглинулася.

- 2.3.21. Знайти зміну ентальпії кисню (ідеальний газ) при ізобарному розширенні від 80 до 200 л при нормальному атмосферному тиску.
- 2.3.22. Яка кількість теплоти необхідна для збільшення температури 16 г кисню від 300 до 500 К при тиску 1 атм? Як при цьому зміниться внутрішня енергія?
- 2.3.23. Чайник, що містить 1 кг киплячої води, нагрівають до повного випаровування при нормальному тиску. Визначити  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  для цього процесу. Мольна теплота випаровування води 40,6 кДж/моль.
- 2.3.24. Визначити кінцеву температуру і роботу, необхідну для адіабатичного стискування азоту від 10 л до 1 л, якщо початкові температура і тиск дорівнюють 26,8 °С і 101,3 кПа, відповідно.

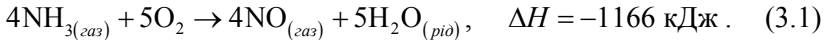
## 3 ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

### 3.1 Основні формули та визначення

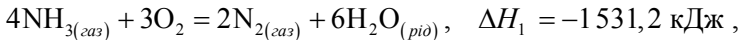
При хімічних перетвореннях відбувається зміна внутрішньої енергії (ентальпії) системи. Як правило,  $\Delta U$  і  $\Delta H$  речовини до реакції відрізняються від  $\Delta U$  і  $\Delta H$  речовини після реакції.

Основний закон термохімії – *закон Гесса*: тепловий ефект хімічної реакції  $\Delta H$  визначається тільки природою, складом і агрегатним станом вихідних речовин і продуктів реакції, і не залежить від можливих проміжних хімічних стадій, тобто від способу переходу від вихідного стану до кінцевого.

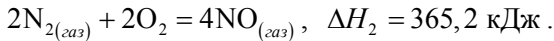
Наприклад, процес окислення аміаку до оксиду азоту може відбуватися в одну стадію:



Цю ж реакцію можна провести в дві стадії: окислити аміак в кисні з утворенням газоподібного азоту і рідкої води (некаталітичне горіння):



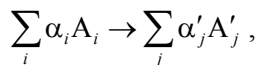
а потім азот окислити до оксиду азоту:



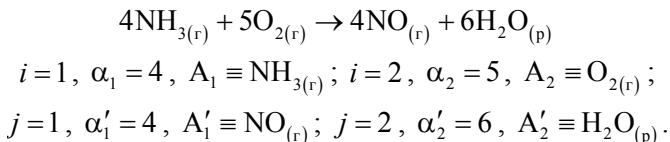
За законом Гесса:  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ .

*Теплотою утворення* сполуки називається кількість теплоти, виділеної або поглинутої при утворенні *1 моль* цієї сполуки з простих речовин. Теплоти (ентальпії) утворення простих речовин ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  та ін.) дорівнюють нулю.

Загальний вигляд необоротної хімічної реакції:



де  $\alpha_i$  та  $\alpha'_j$  – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин  $A_i$  і продуктів реакції  $A'_j$ , відповідно ( $i, j$  - кількість речовин). Наприклад, для реакції (3.1):



За наслідком з закону Гесса: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між добутками теплот (ентальпій) утворення *продуктів*  $\Delta H_j$  і *вихідних* речовин  $\Delta H_i$  з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H = \alpha_i \Delta H_i - \sum \alpha'_j \Delta H_j. \quad (3.2)$$

Інколи вигідно знаходити тепловий ефект реакції за теплотами згоряння. *Теплота згоряння* – це теплота, що виділяється при повному згорянні 1 молю речовини в кисні.

Із закону Гесса випливає, що теплові ефекти двох взаємно обернених реакцій рівні за модулем і обернені за знаком:



$$\Delta H_1 = -\Delta H_2.$$

За відомим значенням теплового ефекту реакції  $\Delta H$  при постійному тиску можна розрахувати тепловий ефект реакції  $\Delta U$  при постійному об'ємі:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu_{(\text{r})} RT, \quad (3.3)$$

де  $\Delta \nu_{(\text{r})}$  – зміна числа молів газоподібних продуктів реакції і вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

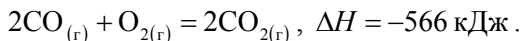
$$\Delta \nu_{(\text{r})} = \sum \nu_{\text{прод}(\text{r})} - \sum \nu_{\text{вих}(\text{r})}. \quad (3.4)$$

Найбільш важливе практичне значення закону Гесса полягає в можливості розрахунку на його основі теплового ефекту реакції, екс-

периментальне проведення якої в чистому вигляді ускладнене або неможливе.

### 3.2 Приклади розв'язування задач

**Приклад 3.2.1.** Дано термохімічне рівняння реакції горіння оксиду вуглецю:



Обчислити кількість теплоти, що виділиться при спалюванні: а) 4 моль ; б) 4 г ; в) 4 л (н. у.) оксиду вуглецю.

*Розв'язок*

а) Оскільки кількість теплоти прямо пропорційна кількості речовини реагенту, що вступає в реакцію, то складаємо пропорцію: при згорянні 2 моль  $\text{CO}$  виділяється 566 кДж теплоти, При згорянні 4 моль  $\text{CO}$  –  $x$  кДж теплоти,

$$\frac{2}{4} = \frac{566}{x}, \quad x = 1132 \text{ кДж}.$$

б) Маса (2 моль  $\text{CO}$ ) =  $2 \cdot 28 \text{ г} = 56 \text{ г}$ . Складаємо пропорцію: при згорянні 56 г  $\text{CO}$  виділяється 566 кДж теплоти, при згорянні 4 г  $\text{CO}$  –  $y$  кДж теплоти,

$$56/4 = 566/y, \quad y = 40,4 \text{ кДж}.$$

в) Об'єм (2 моль  $\text{CO}$ ) =  $2 \cdot 22,4 \text{ л} = 44,8 \text{ л}$ . Складаємо пропорцію: при згорянні 44,8 л  $\text{CO}$  виділяється 566 кДж теплоти, при згорянні 4 л  $\text{CO}$  –  $z$  кДж теплоти,

$$44,8/4 = 566/z, \quad z = 50,5 \text{ кДж}.$$

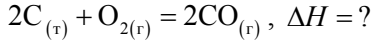
*Відповідь:* а) 1132 кДж ; б) 40,4 кДж ; в) 50,5 кДж .

**Приклад 3.2.2.** За певних умов вуглець масою 120 г окислюють до оксиду вуглецю. При цьому виділяється 1105 кДж теплоти. Написати термохімічне рівняння реакції.



*Розв'язок*

Запишемо термохімічне рівняння реакції в загальному вигляді:

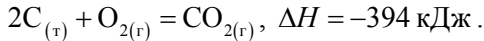


Кількість речовини (моль) вуглецю у 120 г дорівнює  $\nu = 120/12 = 10$  моль. Складаємо пропорцію: 10 моль вуглецю відповідають 1105 кДж теплоти, а 2 молям вуглецю відповідають  $x$  кДж теплоти,

$$10/2 = 1105/x, \quad x = 221 \text{ кДж}.$$

*Відповідь:*  $\Delta H = -221 \text{ кДж}.$

**Приклад 3.2.3.** Дано термохімічне рівняння горіння вуглецю:



Обчислити об'єм вуглекислого газу (н. у.), що утворився під час реакції, якщо виділилося 985 кДж теплоти.

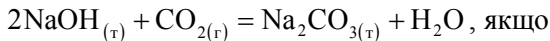
*Розв'язок*

За рівнянням реакції виділився вуглекислий газ об'ємом 22,4 л. Складаємо пропорцію: 394 кДж теплоти відповідають 22,4 л  $\text{CO}_{2(г)}$ , 985 кДж теплоти відповідають  $x$  л  $\text{CO}_{2(г)}$ ,

$$394/985 = 22,4/x, \quad x = 56 \text{ л}.$$

*Відповідь:* 56 л.

**Приклад 3.2.4.** Розрахувати тепловий ефект реакції



$$\Delta H_{(гтв)}(\text{NaOH}) = -426,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{(гтв)}(\text{CO}_{2(г)}) = -393,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{(гтв)}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -1129,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{(гтв)}(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

*Розв'язок*

Тепловий ефект хімічної реакції обчислюється за стандартними теплотами утворення за формулою (3.2), тобто:

$$\Delta H = (-1129,3 - 285,8) - (2 \cdot 426,6 - 393,6) = -168,3 \text{ кДж}.$$

*Відповідь:* реакція екзотермічна оскільки  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta H = -168,3 \text{ кДж}$ .

**Приклад 3.2.5.** Знайти  $H_{\text{Al}}$  – ентальпію  $m = 100 \text{ кг}$  рідкого алюмінію при  $800^\circ \text{C}$ , якщо: прихована теплота плавлення алюмінію  $\lambda_{\text{плав}} = 361 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ , питома теплоємність рідкого алюмінію  $C_{(р)} = 1,19 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ , температура плавлення алюмінію  $659^\circ \text{C}$ ; дійсна теплоємність твердого алюмінію в інтервалі температур від  $0$  до  $659^\circ \text{C}$  виражається рівнянням  $C_{(т)} = 0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4} T$ .

*Розв'язок*

Характеристики рідкого алюмінію знаходимо з урахуванням кілограмів алюмінію.

Зміна ентальпії  $\Delta H_1$  при нагріванні твердого алюмінію від  $0$  до температури плавлення  $659^\circ \text{C}$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 100 \int_0^{659} (0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4} T) dT = \\ &= 100 \cdot \left( 0,887 \cdot 659 + \frac{5,18 \cdot 10^{-4}}{2} 659^2 \right) = 69\,700 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

Теплота плавлення  $Q_{\text{плав}} = \lambda_{\text{плав}} m = 361 \cdot 100 = 36\,100 \text{ Дж}$ .

Зміна ентальпії  $\Delta H_2$  при нагріванні твердого алюмінію від температури плавлення до  $800^\circ \text{C}$ :

$$\Delta H_2 = C_p \Delta T = 100 \cdot 1,19 \cdot (800 - 659) = 16\,779 \text{ кДж},$$

тобто

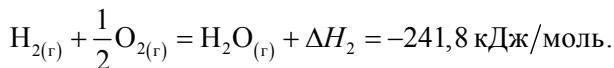
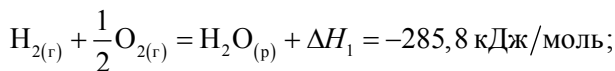
$$H_{\text{Al}} = \Delta H_1 + Q_{\text{плав}} + \Delta H_2 = 69\,700 + 36\,100 + 16\,779 = 122\,579 \text{ кДж}.$$

Відповідь:  $H_{\text{Al}} = 122\,579 \text{ кДж}$ .

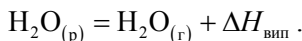
**Приклад 3.2.6.** Стандартні ентальпії утворення рідкої і газоподібної води при 298 К дорівнюють  $-285,8$  і  $-241,8$  кДж/моль, відповідно. Знайти ентальпію  $\Delta H_{\text{вип}}$  випаровування води при цій температурі.

*Розв'язання*

Ентальпії утворення відповідають наступним реакціям:



Другу реакцію можна провести в дві стадії: спочатку спалити водень з утворенням рідкої води за першою реакцією, а потім випарити воду:



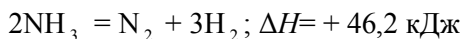
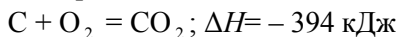
Тоді, згідно закону Гесса,  $\Delta H_1 + \Delta H_{\text{вип}} = \Delta H_2$ , звідки

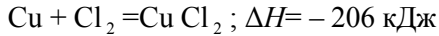
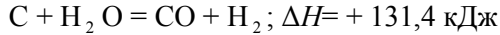
$$\Delta H_{\text{вип}} = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж/моль}.$$

Відповідь:  $\Delta H_{\text{вип}} = 44,0 \text{ кДж/моль}$ .

### 3.3 Задачі для самостійного розв'язування

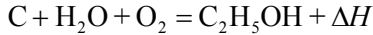
3.3.1 За термохімічними рівняннями





визначити, екзотермічні або ендотермічні ці реакції.

### 3.3.2 Знайти теплоту утворення етилового спирту



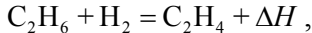
при  $18^\circ\text{C}$  і нормальному тиску, якщо відомі теплоти згоряння речовин:

$$\Delta_c H_{\text{C}} = 395,23 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_c H_{\text{H}_2} = 285,95 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_c H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1368 \text{ кДж/моль}.$$

### 3.3.3 Знайти тепловий ефект реакції:

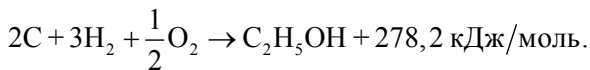
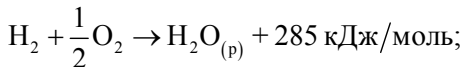
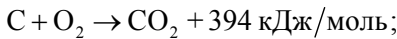


якщо теплоти згоряння етану, метану і водню відповідно дорівнюють (кДж/моль) 1562; 891,2; 268,3.

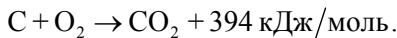
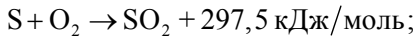
### 3.3.4 Знайти теплоту згоряння спирту



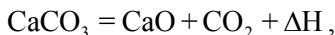
якщо відомо, що



### 3.3.5 Знайти теплоту утворення сірковуглецю, якщо відомо, що

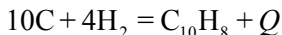


### 3.3.6 Знайти тепловий ефект реакції розкладання карбонату кальцію

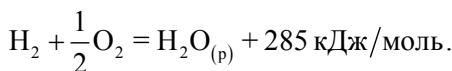
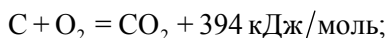
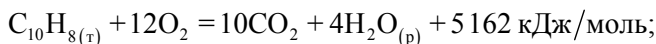


якщо теплоти утворення  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{CaCO}_3$  з простих речовин відповідно дорівнюють (кДж/моль) 636,6; 394; 1208,6.

### 3.3.7 Знайти теплоту утворення нафталіну

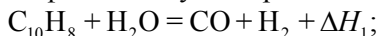


при постійному тиску і  $18^\circ\text{C}$ , якщо

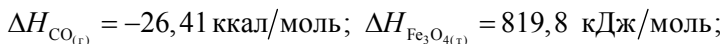


Теплота згоряння нафталіну дана при постійному об'ємі і  $18^\circ\text{C}$ , теплоти утворення  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  при постійному тиску і такій же температурі.

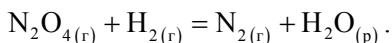
### 3.3.8 Обчислити теплові ефекти наступних реакцій:



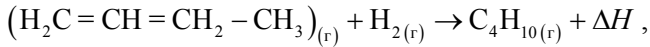
якщо відомі наступні теплоти утворення:



### 3.3.9 Стандартні теплоти утворення оксиду азоту $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ і води дорівнюють 9,677 кДж/моль і $-286,04$ кДж/моль, відповідно. Чому дорівнює тепловий ефект реакції в стандартних умовах, рівняння якої має вид:



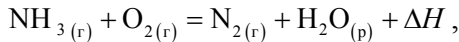
3.3.10 Стандартні теплоти згоряння бутену-1 і бутану дорівнюють відповідно  $-2\,719$  кДж/моль і  $-2\,879,2$  кДж/моль. Знайти тепловий ефект реакції гідрування бутену



якщо стандартна теплота утворення води дорівнює  $-286,04$  кДж/моль.

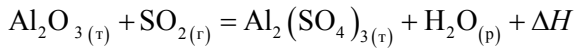
3.3.11 Для реакції  $\text{A}_{2(r)} + \text{B}_{2(r)} = \text{A}_2\text{B}_{5(r)}$   $\Delta U = 63$  кДж/моль. Знайти  $\Delta H$  для цієї реакції ( $T = 298$  К).

3.3.12 Реакція згоряння аміаку виражається термохімічним рівнянням виду



$\Delta H = -1\,530,28$  кДж/моль. Знайти теплоту утворення  $\text{NH}_{3(r)}$ .

3.3.13 Знайти тепловий ефект реакції



при  $298$  К і  $1,013 \cdot 10^5$  Па, якщо відомі теплові ефекти утворення вихідних речовин і продуктів реакції з простих речовин:

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1\,675 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{SO}_3} = -3\,952 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -3\,434 \text{ кДж/моль}.$$

3.3.14 Знайти тепловий ефект попередньої задачі при умові, що вона проходить в автоклаві при постійному об'ємі і  $298$  К.

## 4 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

### 4.1 Основні формули та визначення

Всі процеси, що спонтанно відбуваються в природі, мають певний напрям – тепло переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, рідина тече зверху вниз, тощо. Першого закону термодинамі-

ки недостатньо для визначення напрямку процесу.

Саме другий закон термодинаміки встановлює критерії необоротності термодинамічних процесів і формулюється так: існує функція стану – *ентропія*  $S$ , яка володіє наступною властивістю

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (4.1)$$

де знак рівності відноситься до оборотних процесів, а знак “більше” – до необоротних. Нерівність (4.1) називають *нерівністю Клаузіуса*.

Ентропія – це міра невпорядкованості системи. При переході системи з менш імовірного стану в більш імовірний ентропія зростає, так як міра безпорядку системи збільшується, тобто ентропія має статистичний характер.

Для ізольованих систем  $dS \geq 0$ , тобто ентропія ізольованих систем в необоротних процесах може тільки зростати, а в стані термодинамічної рівноваги вона досягає максимуму ( $dS = 0$ ,  $d^2S < 0$ ).

Ентропію можна визначити за допомогою двох еквівалентних підходів – статистичного і термодинамічного. *Статистичне визначення* засновано на тому, що необоротні процеси в термодинаміці викликані переходом в більш вірогідний стан, тому ентропію можна пов’язати з ймовірністю:

$$S = k_B \ln W, \quad (4.2)$$

Де  $W$  – термодинамічна ймовірність, тобто число мікростанів, що відповідають даному макростану системи. Формулу (4.2) називають *формулою Больцмана*. На практиці користуються не абсолютним значенням ентропії  $S$ , а її зміною  $\Delta S$  при переході системи з одного стану в інший.

*Термодинамічне визначення* ентропії засноване на розгляді оборотних процесів:

$$dS = \frac{dQ_{\text{обор}}}{T}. \quad (4.3)$$

При нагріванні або охолодженні при постійному тиску кількість теплоти, що необхідна для зміни температури системи, виражається за допомогою теплоємності:  $\delta Q_{\text{обор}} = C_p T$ , тоді

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{обор}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT . \quad (4.4)$$

Якщо теплоємність не залежить від температури в інтервалі від  $T_1$  до  $T_2$ , тоді рівняння (4.4) можна проінтегрувати:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad (4.5)$$

Якщо зміна температури відбувається при постійному об'ємі, тоді в формулах (4.4) і (4.5)  $C_p$  потрібно замінити на  $C_V$ .

При *ізотермічному розширенні або стискуванні* потрібно знати рівняння стану системи ( $P = \nu RT/V$ ):

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{або} \quad \Delta S = \nu R \ln \frac{P_1}{P_2} . \quad (4.6)$$

Якщо змінюються одночасно декілька параметрів системи, то зміну ентропії слід знаходити за рівняннями:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} , \quad (4.7)$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} , \quad (4.8)$$

або

$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} .$$

При *плавленні і кипінні* теплота поглинається, тому ентропія системи в цих процесах зростає:

$$S_{\text{мс}} < S_{\text{під}} < S_{\text{газ}} .$$

При цьому ентропія оточуючого середовища зменшується на величину  $\Delta S_{\text{ф.н}}$ , тому зміна ентропії Всесвіту дорівнює нулю, як і буває для оборотного процесу в ізолюваній системі.



Якщо  $n_1$  молей одного газу, що займає об'єм  $V_1$ , змішуються з  $n_2$  молями іншого газу, що займає об'єм  $V_2$ , то загальний об'єм буде дорівнювати  $V_1 + V_2$ , причому гази розширюються незалежно один від одного і загальна зміна ентропії дорівнює сумі змін ентропії кожного газу:

$$\begin{aligned}\Delta S &= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \\ &= -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),\end{aligned}\quad (4.9)$$

де  $x_i$  – мольна частка  $i$ -го газу в отриманій газовій суміші. Зміна ентропії (4.9) завжди додатна, так як  $\ln x_i < 0$ , тому ідеальні гази завжди змішуються необоротно.

Якщо при тих же умовах змішуються дві порції *одного* газу, то ніяких змін в системі при змішуванні не відбувається, і  $\Delta S = 0$ . Однак, формула (4.9) не містить ніяких індивідуальних параметрів газів, тому, повинна була б використовуватися для змішуванні однакових газів. Це протиріччя називають *парадоксом Гіббса*.

На відміну від багатьох інших термодинамічних функцій, ентропія має точку відліку, що задається *постулатом Планка (третій закон термодинаміки)*: при абсолютному нулю температури всі ідеальні кристали мають однакову ентропію, що дорівнює нулю:

$$S = k_B \ln 1 = 0.$$

Постулат Планка дозволяє ввести поняття *абсолютної ентропії* речовини, тобто ентропії, що рахується від нульового значення при  $T = 0$ . Для розрахунку абсолютної ентропії речовин в стандартному стані потрібно знати залежності теплоємності  $C_p$  від температури для кожної фази, а також температури та ентальпії фазових переходів.

## 4.2 Приклади розв'язування задач

**Приклад 4.2.1.** Знайти зміну ентропії газу та навколишнього середовища, якщо  $n$  молів ідеального газу розширюються ізотермічно від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ :

а) оборотно; б) проти зовнішнього тиску  $P$ .

*Розв'язок*

а) Зміна ентропії газу при оборотному ізотермічному розширенні можна знайти з допомогою (4.6).

б) Зміна ентропії системи не залежить від того, як відбувався процес – оборотно або необоротно. Зміна ентропії газу при необоротному розширенні проти зовнішнього тиску буде такою ж, як і при оборотному розширенні.

Інша справа – ентропія навколишнього середовища, яку можна знайти, розрахувавши з допомогою першого закону теплоту, передану системі:

$$\Delta S_{\text{навк}} = \frac{Q_{\text{навк}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{P(V_1 - V_2)}{T}.$$

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

$$-A = P(V_2 - V_1),$$

а теплота, прийнята навколишнім середовищем, дорівнює роботі, що здійснена системою, з оберненим знаком. Загальна зміна ентропії газу та навколишнього середовища більше 0:

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

як і потрібно бути для незворотного процесу.

**Приклад 4.2.2.** При охолодженні 12 л кисню від  $200^\circ\text{C}$  до  $-40^\circ\text{C}$  тиск підвищується від  $10^5$  до  $6 \cdot 10^6$  Па. Знайти зміну ентропії, якщо  $C_p$  кисню дорівнює  $29,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Вважати кисень ідеальним газом.

*Розв'язок*

Знаходимо кількість молей кисню з рівняння стану ідеального газу:

$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 12 \text{ л}}{0,0821 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 473 \text{ К}} = 0,309 \text{ моль}.$$

Тоді за формулою (4.8) знаходимо

$$\Delta S = 0,309 \left( 29,2 \cdot \ln \frac{233}{473_1} - 8,31 \cdot \ln \frac{10^5}{6 \cdot 10^6} \right) = -16,902 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

При охолодженні газу ентропія зменшується.

*Відповідь:*  $\Delta S = -16,902 \text{ Дж/К}$ .

### 4.3 Задачі для самостійного розв'язування

4.3.1 Знайти різницю ентропій 1 г води при  $0^\circ\text{C}$  і  $100^\circ\text{C}$  (тиск нормальний), вважати теплоємність води сталою і рівною  $4,19 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$ .

4.3.2 Знайти сумарну зміну ентропії при нагріванні 1 моль бензолу від температури плавлення  $5,49^\circ\text{C}$  до повного випаровування при температурі кипіння  $80,2^\circ\text{C}$ . Теплота плавлення бензолу  $126,54 \text{ Дж/г}$ , теплота пароутворення  $396 \text{ Дж/г}$ , питома теплоємність бензолу  $1,94 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$ .

4.3.3 В одній з судин однакової ємності  $3 \text{ м}^3$  знаходиться  $28 \text{ кг}$  азоту, а в іншій  $32 \text{ кг}$  кисню при однаковій температурі. Знайти зміну ентропії при дифузії в результаті контактування вмісту цих судин. Вважати, що кисень і азот є ідеальними газами.

4.3.4 Знайти зміну ентропії при змішуванні 1 кмоль аргону, взятого при  $T_{\text{Ar}} = 293 \text{ К}$  і  $P_{\text{Ar}} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , з 2 кмоль азоту, що знаходиться при  $T_{\text{N}_2} = 323 \text{ К}$  і  $P_{\text{N}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Тиск суміші до-

рівнює  $1,0133 \cdot 10^5$  Па. Вважати аргон і азот ідеальними газами, а теплоємність для азоту і аргону  $C_V = 20,935 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$  і  $C_V = 12,561 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$ , відповідно.

4.3.5 Знайти сумарну зміну ентропії  $\Delta S$  при нагріванні 30 г льодової оцтової кислоти від температури плавлення  $16,6^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$ , якщо теплота плавлення оцтової кислоти дорівнює  $194 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ , а питома теплоємність в межах від 0 до  $80^\circ\text{C}$  виражається формулою:  $c = \frac{C_V}{m} = 1,96 + 0,0039 \cdot T \left( \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \right)$ .

4.3.6 Знайти зміну ентропії 1 000 г води в результаті її замерзання при  $-5^\circ\text{C}$ . Теплота плавлення льоду при  $0^\circ\text{C}$  дорівнює  $6\,008 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ . Теплоємності льоду і води дорівнюють  $34,7$  і  $75,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ , відповідно. Пояснити, чому ентропія при замерзанні зменшується, хоча процес самовільний.

4.3.7 Знайти мольну ентропію неону при  $500\text{ К}$ , якщо при  $298\text{ К}$  і такому ж об'ємі ентропія неону дорівнює  $146,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

## 5 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

### 5.1 Основні формули та визначення

Для відкритої системи можливий обмін з навколишнім середовищем не лише енергією, але й речовиною:  $m \neq \text{const}$ . Отже, внутрішня енергія цієї системи може змінюватися за рахунок передачі теплоти ( $\Delta Q$ ), здійснення роботи розширення ( $PdV$ ) і переносу деякої

кількості речовини  $dv_i$  із системи в навколишнє середовище або назад. У відкритій системі склад утворюючих її речовин змінюється, тому енергія Гіббса

$$G = f(P, T, v_i), \quad (5.1)$$

де  $v_i$  – кількість речовини  $i$ -ої компоненти, [моль].

Вираз (5.1) справедливий також для закритих систем, у яких відбуваються хімічні реакції. Маса системи при цьому постійна, але її склад змінюється: у ході прямої реакції (йде зліва направо) кількість вихідних речовин зменшується, а кількість продуктів реакції збільшується.

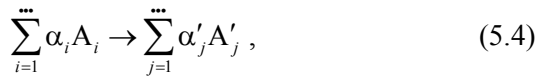
Тепер

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dv_i, \quad (5.2)$$

де введено **хімічний потенціал**  $\mu_i$   $i$ -ої компоненти

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial v_i} \right)_{P,T}. \quad (5.3)$$

Хімічна реакція проходить від моменту змішування реагентів (момент відліку часу  $t = 0$ ) до моменту встановлення хімічної рівноваги. Отже, для загального вигляду необоротної хімічної реакції:



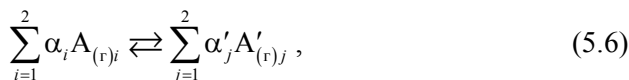
де  $\alpha_i$  та  $\alpha'_j$  – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин  $A_i$  і продуктів реакції  $A'_j$ , відповідно ( $i, j$  - кількість речовин).

$$\sum_j \alpha'_j \mu'_j - \sum_i \alpha_i \mu_i \leq 0. \quad (5.5)$$

Рівняння в (5.5) виражає загальні умови хімічної рівноваги й самочинного протікання реакції, що йде в закритій системі при  $P, T = const$ . В (5.5) реакції, що складаються для продуктів, повинні мати знак «+», а для вихідних речовин – знак «-».

*Рівноважним* називають склад реакційної суміші, що відповідає стану рівноваги. Його зазвичай виражають через *рівноважні молярні (мольні) частки* ( $X_{\text{рівн } i}$ ) речовин-учасників рівноваги.

Нехай у закритій системі в ізобарно-ізотермічних умовах ( $P, T = const$ ) протікає оборотна гомогенна реакція, що описується рівнянням



де реагенти  $A_{(r)1}$ ,  $A_{(r)2}$  і продукти  $A'_{(r)1}$ ,  $A'_{(r)2}$ .

Введемо позначення

$$X_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} = \frac{P_i}{\sum_i P_i} = \frac{[i]}{\sum [i]}, \quad (5.7)$$

де  $P_i$  – парціальний тиск,  $\sum_i P_i = P$  – загальний тиск,  $[i] = v_i/V$  – молярна концентрація  $i$ -го учасника відповідно,  $V$  – об'єм всієї суміші.

Використовуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$P_i = v_i \frac{RT}{V} = [i] RT$$

і закон Дальтона для суміші ідеальних газів

$$P_i = X_i P,$$

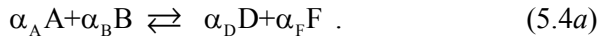
отримуємо співвідношення

$$[i] = X_i \frac{P}{RT}. \quad (5.8)$$

Одна з найважливіших кількісних характеристик хімічної рівноваги – константа рівноваги, що дозволяє судити про повноту протікання реакції за тих чи інших умов.

Константа  $K_{\text{рівн}}$  – кількісна характеристика хімічної рівноваги, що описує ймовірність перебігу реакції. Для гомогенних хімічних рівноваг, що встановлюються в ідеальних рідких і газоподібних (газових сумішах) розчинах, константу рівноваги можна виразити й через рівноважні молярні концентрації й рівноважні молярні частки, а для рівноваги у газових сумішах – через рівноважні парціальні тиски.

Використаємо спрощений запис реакції (5.4)



Тоді

$$K_c = \frac{[D]^{\alpha_D} [F]^{\alpha_F}}{[A]^{\alpha_A} [B]^{\alpha_B}} ; \quad (5.9)$$

$$K_X = \frac{X_D^{\alpha_D} X_F^{\alpha_F}}{X_A^{\alpha_A} X_B^{\alpha_B}} ; \quad (5.10)$$

$$K_p = \frac{P_D^{\alpha_D} P_F^{\alpha_F}}{P_A^{\alpha_A} P_B^{\alpha_B}} , \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} . \quad (5.11)$$

Якщо  $K > 1$ , то положення рівноваги зміщене вправо ( $dN$ ), при  $K < 1$  зміщене вліво ( $\leftarrow$ ), а у рівновазі  $K \equiv K_{\text{рівн}} = 1$ .

Для реакцій, що проходять без зміни об'єму, чисельні значення констант рівноваги при будь-якому способі виразу концентрації однакові

$$K_p = K_c = K_X . \quad (5.12)$$

Залежність константи рівноваги від температури  $K_p(T)$  описується рівнянням *ізобари хімічної рівноваги (ізобари Вант-Гоффа)*:

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} . \quad (5.13)$$

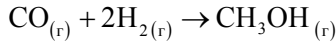
Інтегрування рівняння (5.13) в припущенні, що  $\Delta H$  реакції не залежить від температури (що справедливе у вузьких інтервалах температур), дає:

$$\ln \left[ \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right] = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.14)$$

Згідно з *принципом Ле Шательє*, якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, здійснити зовнішній вплив, то рівновага зміститься так, щоб зменшити ефект зовнішнього впливу. Так, підвищення тиску зсуває рівновагу в бік зменшення кількості молекул газу. Додавання в рівноважну суміш якого-небудь компонента зсуває рівновагу в бік зменшення кількості цього компонента. Підвищення (або зниження) температури зсуває рівновагу в бік реакції, що протікає з поглинанням (виділенням) теплоти.

## 5.2 Приклади розв'язування задач

**Приклад 5.2.1.** Розрахувати константу рівноваги для реакції



при 500 К. Значення  $\Delta G$  для  $\text{CO}_{(r)}$  і  $\text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$  при 500 К дорівнює  $-155,41 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  і  $-134,20 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , відповідно.

*Розв'язок*

Значення  $\Delta G$  реакції дорівнюватиме:

$$\Delta G = -134,20 - (-155,41) = 1,21 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Константу рівноваги даної реакції знайдемо за допомогою виразу (5.11):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT},$$

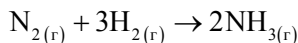
звідки



$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{21210}{8,31 \cdot 500}} = 6,09 \cdot 10^{-3}.$$

Відповідь:  $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$ .

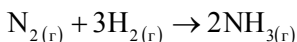
### Приклад 5.2.2. Константа рівноваги реакції



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

*Розв'язок*

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



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

Отже,

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

і

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

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

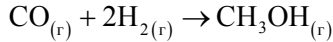
$$1,64 \cdot 10^{-4} = \frac{4 \cdot 0,1^2 \cdot 1,8^2}{0,9 \cdot 0,7^3 P^2},$$

звідки

$$P = 50,6 \text{ бар} .$$

Відповідь:  $P = 50,6 \text{ бар} .$

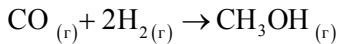
### Приклад 5.2.3. Константа рівноваги реакції



при 500 К дорівнює  $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$ . Реакційна суміш, що складається з 1 моль CO, 2 моль  $\text{H}_2$  і 1 моль інертного газу  $\text{N}_2$  нагріта до 500 К і загального тиску 100 бар. Розрахувати склад рівноважної суміші.

*Розв'язок*

Нехай прореагувало  $\alpha$  моль CO. Тоді



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

Отже,

$$K_X = \frac{X_{\text{CH}_3\text{OH}}}{X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2}^2} = \frac{\alpha(3 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)(2 - 2\alpha)^2}$$

і

$$K_p = \frac{K_X}{P^2} = \frac{\alpha(3 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)(2 - 2\alpha)^2 P^2} .$$

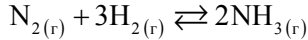
Підставляючи чисельні дані, отримаємо:

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

Розв'язуючи отримане рівняння, знайдемо  $\alpha = 0,732$ . Відповідно мольні частки речовин у рівноважній суміші дорівнюють:

*Відповідь:*  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,288$ ;  $X_{\text{CO}} = 0,106$ ;  $X_{\text{H}_2} = 0,212$ ;  $X_{\text{N}_2} = 0,394$ .

**Приклад 5.2.4.** Для реакції



при 298 К  $K_p = 6,0 \cdot 10^5$ , а  $\Delta H_{\text{NH}_3} = -46,1$  кДж/моль.

Оцінити значення константи рівноваги за 500 К.

*Розв'язок*

Стандартна мольна ентальпія реакції дорівнює

$$\Delta H = 2\Delta H_{\text{NH}_3} = -92,2 \text{ кДж/моль.}$$

Згідно з рівнянням (5.14),

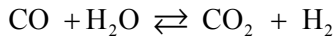
$$\begin{aligned} \ln K_p(T_2) &= \ln K_p(T_1) + \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln 6,0 \cdot 10^5 + \frac{-92200}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) = \\ &= -1,73, \end{aligned}$$

тобто  $K_p(T_2) = 0,18$ .

Відмітимо, що константа рівноваги екзотермічної реакції зменшується з ростом температури, що узгоджується з принципом Ле Шательє.

*Відповідь:*  $K_p(T_2) = 0,18$ .

**Приклад 5.2.5.** Константа рівноваги реакції



При 1080 К дорівнює 1. Знайти склад рівноважної суміші (в мольних відсотках), яка утворюється з двох об'ємів CO і трьох об'ємів H<sub>2</sub>O.

*Примітка.* Мольний відсоток газу в суміші дорівнює відношенню числа грам-молів даного компонента до загальної кількості грам-молів, помноженому на 100. Поняття «мольний відсоток» і «об'ємний відсоток» ідентичні.

*Розв'язок*

При заданій температурі всі речовини знаходяться в газоподібному стані і реакція проходить при постійній температурі без зміни об'єму і тиску суміші. Тому у виразі (5.9)

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

можна підставити величини, пропорційні концентраціям, наприклад, кількості молів, які в свою чергу пропорційні об'ємам.

Позначимо число об'ємів  $\text{CO}_2$  в рівноважній суміші через  $x$ .

Тоді число об'ємів	$\text{CO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}_2$
у вихідній суміші:	2		3		0		0
у рівноважній суміші:	$2-x$		$3-x$		$x$		$x$

Отже, підставляючи знайдені значення рівноважних об'ємів в формулу для  $K_c$ , отримуємо:

$$K_c = 1 = \frac{x^2}{(2-x)(3-x)}$$

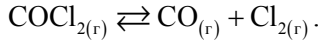
Вирішуючи це рівняння, знаходимо  $x = 1,2$ . Тобто в рівноважній суміші знаходиться по 1,2 об'єму  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$ , а  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  відповідно 0,8 і 1,8 об'єму. В молярних і об'ємних відсотках отримуємо: 24%  $\text{CO}_2$ , 16%  $\text{CO}$ , 36%  $\text{H}_2\text{O}$  і 24%  $\text{H}_2$ .

*Відповідь:* 24%  $\text{CO}_2$ , 16%  $\text{CO}$ , 36%  $\text{H}_2\text{O}$  і 24%  $\text{H}_2$ .

**Приклад 5.2.6.** При  $T = 823 \text{ K}$  і  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  ступінь дисоціації фосгену на оксид вуглецю і хлор дорівнює 77%. Визначити  $K_p$  і  $K_c$ .

*Розв'язок*

Процес дисоціації можна записати



Константа рівноваги, що виражається через парціальні тиски, матиме вигляд:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}}.$$

Парціальний тиск дорівнює загальному тиску, помноженому на мольну частку даного компоненту:

$$P_{\text{CO}} = X_{\text{CO}} P, \quad P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} P, \quad P_{\text{COCl}_2} = X_{\text{COCl}_2} P,$$

де  $P$  – загальний тиск у суміші;  $X_i$  – мольна частка.

Оскільки з 1 кмоль  $\text{COCl}_2$  утворюється  $\alpha$  кмоль  $\text{CO}$  і  $\text{Cl}_2$  ( $\alpha$  – ступінь дисоціації), то кількість  $\text{COCl}_2$ , який залишився в рівноважній суміші дорівнюватиме  $(1-\alpha)$  кмоль. Всього у рівноважній суміші буде

$$\alpha + \alpha + (1-\alpha) = 1 + \alpha \text{ кмоль.}$$

звідси

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P, \quad P_{\text{COCl}_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P;$$

$$K_p = \frac{P^2 \alpha^2 (1+\alpha)}{(1+\alpha)^2 p (1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P = \frac{0,77^2}{1-0,77^2} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,48 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{1,48 \cdot 10^5}{8314,3 \cdot 823} = 0,02162 \text{ кмоль/м}^3.$$

*Відповідь:*  $K_p = 1,48 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $K_c = 0,02162 \text{ кмоль/м}^3$ .

**Приклад 5.2.7.** Константа рівноваги реакції  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$

може бути виражена рівнянням

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

Визначити тепловий ефект цієї реакції при 1 000 К .

*Розв'язок*

Залежність константи рівноваги описується рівнянням ізобари Вант-Гоффа (5.13) або для нашого випадку:

$$\left( \frac{\partial \lg K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{2,3026RT^2}.$$

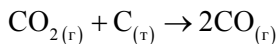
Для визначення теплового ефекту необхідно продиференціювати рівняння  $\lg K_p = f(T)$  за температурою і отриману похідну помножити на  $2,3026RT^2$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lg K_p}{\partial T} &= -\frac{9411,7}{T^2} - \frac{1,312}{2,3026T} + 0,128 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^3}; \\ \Delta H &= 2,3026RT^2 \frac{\partial \lg K_p}{\partial T} = 2,3026RT^2 \left( -\frac{9411,7}{T^2} - \frac{1,312}{2,3026T} + \right. \\ &\quad \left. + 0,128 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^3} \right) = -180,19 \cdot 10^3 - 10,91T + \\ &\quad + 2,45 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,21 \cdot 10^5}{T}; \\ \Delta H &= -180,19 \cdot 10^3 - 10,91 \cdot 10^3 + 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot (10^3)^2 - \frac{4,21 \cdot 10^5}{10^3} = \\ &= -189,07 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -189,07 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

Відповідь:  $\Delta H = -189,07 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  .

### 5.3 Задачі для самостійного розв'язування

5.3.1 При 273 К і загальному тиску 30 атм в рівноважній суміші

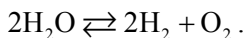


міститься 17% (за об'ємом)  $\text{CO}_2$ . Скільки відсотків  $\text{CO}_2$  буде міститься в газі при загальному тиску 20 атм? При якому тиску в газі буде міститися 25%  $\text{CO}_2$ ?

5.3.2 Константа рівноваги реакції утворення  $\text{HCl}$  при деякій температурі дорівнює 1. Визначити склад в мольних відсотках рівноважної реакційної суміші, отриманої з 5 л  $\text{H}_2$  і 2 л  $\text{Cl}_2$ .

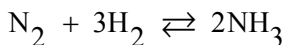
5.3.3 Якщо нагріти 2,94 моль  $\text{I}_2$  і 8,1 моль  $\text{H}_2$  в закритій ємності до 444 °С, то при досягненні рівноваги утвориться 5,64 моль  $\text{HI}$ . Скільки утвориться йодистого водню, виходячи з 5,3 моль йоду і 7,94 моль водню?

5.3.4 1 моль водяної пари дисоціює з утворенням водню і кисню. Загальний об'єм рівноважної суміші дорівнює  $V$ . Визначити  $K_c$  для реакції



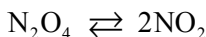
5.3.5 Вихідна суміш містить 0,4 моль  $\text{H}_2$  і 0,6 моль  $\text{CO}_2$ . Визначити ступінь перетворення  $\text{H}_2$  при 1000 К, якщо  $K_p = 1,37$ .

5.3.6 Константа рівноваги для реакції



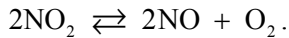
при 350 °С  $K_p = 1,365 \cdot 10^3 \text{ атм}^2$ . Яким буде відсотковий склад рівноважної суміші, якщо при цій температурі змішати один об'єм азоту з трьома об'ємами водню при умові, що кінцевий тиск встановиться рівним 110 атм?

5.3.7 Константа рівноваги  $K_p$  для реакції



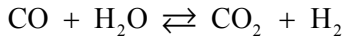
при  $68^\circ\text{C}$  дорівнює  $1,27$  атм. Визначити склад рівноважної суміші у мольних відсотках: а) під загальним тиском  $1$  атм; б) під загальним тиском  $10$  атм.

5.3.8 Під загальним тиском  $1$  атм  $\text{NO}_2$  розкладається на  $5\%$  за рівнянням



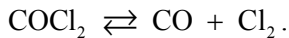
Визначити  $K_p$ .

5.3.9 Константа рівноваги для реакції

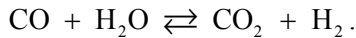


при  $1080\text{ K}$  дорівнює  $1$ . Скільки мольних відсотків  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  повинна містити вихідна суміш, щоб в стані рівноваги отримати по  $20\%$   $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$ ? Продуктів у вихідній суміші не було.

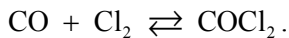
5.3.10 При  $550^\circ\text{C}$  і тиску  $1$  атм ступінь дисоціації фосгену на оксид вуглецю і хлор дорівнює  $80\%$ . Визначити  $K_p$  і  $K_c$  реакції



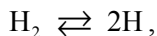
5.3.11 Вихідна газова суміш містила  $1$  моль  $\text{CO}$ ,  $1$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $1$  моль  $\text{H}_2$  і  $1$  моль  $\text{CO}_2$ . В рівноважній суміші утворилося  $0,16$  моль  $\text{CO}$ . Знайти константу рівноваги реакції



5.3.12 При  $550^\circ\text{C}$  і тиску  $1$  атм рівноважна суміш містить  $0,8$  моль  $\text{CO}$ ,  $0,8$  моль  $\text{Cl}_2$  і  $0,2$  моль  $\text{COCl}_2$ . Визначити  $K_p$  і  $K_c$  реакції



5.3.13 Визначити ступінь дисоціації одного молю водню для реакції



якщо відома константа рівноваги  $K_p$  і тиск  $P$ .



## 6 ХІМІЧНА КІНЕТИКА

### 6.1 Основні формули і визначення

*Хімічна кінетика* – розділ фізичної хімії, що вивчає швидкість, механізм та закони протікання хімічних реакцій.

Важливим кінетичним параметром при вивченні хімічних реакцій є швидкість. Визначення швидкості реакції: число елементарних актів або зміна кількості речовин за одиницю часу:

$$\frac{dc_0}{dt} = v; \quad \frac{dc}{dt} = v, \quad (6.1)$$

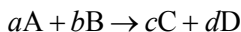
де  $c_0$  і  $c$  – початкова і кінцева кількості речовини. Швидкість реакції має розмірність,  $[v] = \frac{\text{моль}}{\text{с}}$ .

Швидкість реакції, виміряна за заміною концентрації речовини за деякий проміжок часу, називається *середньою швидкістю* ( $v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$ ).

*Істинна швидкість* дорівнює похідній від концентрації за часом:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Швидкість реакції визначається кількістю зіткнень частинок. Не кожне зіткнення призводить до реакції. Істотну роль відіграють час контакту та енергія, якою володіють частинки. За сталої температури швидкість реакції повинна бути прямо пропорційна добутку концентрації реагуючих речовин, взятих у степені, показник якої дорівнює стехіометричному коефіцієнту(закон діючих мас). Для довільної реакції



рівнянням для розрахунку прямої реакції буде :

$$v = kc_A^a c_B^b, \quad (6.2)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції не залежить від концентрації реагуючих речовин, але залежить від їх природи, температури процесу та наявності каталізатора. *Порядком реакції* називають суму усіх показників степенів при концентраціях в рівнянні для швидкості реакції (9.2), тобто  $n = a + b$ . Молекулярність і порядок реакції чисельно співпадає лише для найпростіших реакцій. Для складних процесів перетворення молекул реагентів у молекули продуктів через декілька послідовних проміжних стадій молекулярність і порядок реакції будуть відрізнятися (порядок реакції менше її молекулярності). Швидкість реакції для складного механізму визначається швидкістю найбільш повільної стадії багатосходинкового процесу – лімітуюча стадія. Отже, якщо реакція протікає в одну стадію, то порядок дорівнює молекулярності; якщо реакція протікає в декілька стадій, то порядок кожної зі стадій дорівнює молекулярності лише цієї стадії. Отже, експериментальне визначення порядку реакції може служити методом вивчення її механізму.

Якщо для здійснення елементарного акта необхідна всього лише одна частинка (молекула)  $A \rightarrow B$ , то реакція називається *мономолекулярною*, а для неї  $v = kc$ . Якщо для утворення продукту реагують дві молекули, наприклад,  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ , то реакція буде називатися *бімолекулярною* ( $c_{H_2} = c_{I_2} = c_i, v = kc_i^2$ ) тощо.

Існують реакції нульового, першого, другого, третього порядків.

*Реакції нульового порядку*

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \quad \text{або} \quad -dc = kdt .$$

Швидкість реакції постійна і не залежить від концентрації реагуючих речовин. Після інтегрування отримаємо:

$$-c = kt + B ,$$

де  $B$  – стала інтегрування.

При  $t = 0$   $B = c_0$ . Тоді  $c = c_0 - kt$ , звідки

$$k = \frac{1}{t}(c_0 - c), \quad (6.3)$$

де  $c_0$ ,  $c$  – початкова концентрація вихідної речовини та концентрація в момент часу  $t$  від початку реакції.

Константу швидкості реакції нульового порядку вимірюють у  $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$ .

Якщо  $c = \frac{c_0}{2}$ , то  $t = \tau_{\frac{1}{2}}$ . Тоді

$$k = \frac{c_0}{2\tau_{\frac{1}{2}}}, \quad \text{або} \quad \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2k}, \quad (6.4)$$

де  $\tau_{\frac{1}{2}}$  – період напівперетворення.

*Період напівперетворення* – час, протягом якого в реакцію вступає половина вихідної кількості речовини.

*Реакції першого порядку.* До них належать реакції ізомеризації, розкладання сполук у газовій фазі, а також процеси радіоактивного розпаду.

Схема реакції відповідно до рівняння:  $A \rightarrow B + \dots$

У загальному вигляді кінетичне рівняння реакції першого порядку має вигляд:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{або} \quad -\frac{dc}{c} = kdt.$$

Після інтегрування отримаємо:

$$\ln c = \ln c_0 - kt,$$

звідки

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (6.5)$$

Константу швидкості реакції першого порядку вимірюють у  $\text{с}^{-1}$ .

**Період напівперетворення:**

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (6.6)$$

Період напівперетворення реакції першого порядку не залежить від початкової концентрації речовини.

*Реакції другого порядку.* До них належать багато гомогенних реакцій у газовій та рідкій фазах, наприклад, розкладання та утворення йодоводню, омилення етилацетату лугом, димеризація циклопентадієну, а також більшість груп бімолекулярних реакцій за участю атомів та вільних радикалів.

Схема реакції:  $A + B \rightarrow C + D$ .

При рівних початкових концентраціях реагентів у загальному вигляді кінетичне рівняння реакції другого порядку має вигляд:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad \text{або} \quad -\frac{dc}{c^2} = kdt.$$

Після інтегрування отримаємо:

$$\frac{1}{c} = kt + B,$$

де  $B$  – стала інтегрування.

При  $t = 0$   $B = \frac{1}{c_0}$ . Тоді

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt,$$

звідки

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right]. \quad (6.7)$$

Константу швидкості реакції другого порядку вимірюють у  $\frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ .

Період напівперетворення:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kc_0}. \quad (9.8)$$

Для реакції другого порядку період напівперетворення зменшується зі збільшенням початкової концентрації реагентів.

*Реакції третього порядку.* До них належать реакції оксиду азоту (II) з галогенами, воднем та киснем, також велика група процесів рекомбінації вільних атомів та радикалів за участю третьої частинки.

Схема реакції:  $A + B + C \rightarrow \text{продукти}$ .

При рівних початкових концентраціях реагентів у загальному вигляді кінетичне рівняння реакції третього порядку

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad \text{або} \quad -\frac{dc}{c^3} = kdt.$$

Після інтегрування отримуємо:

$$\frac{1}{2c^2} = kt + B,$$

де  $B$  – стала інтегрування.

При  $t = 0$   $B = \frac{1}{c_0^2}$ . Тоді

$$\frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2};$$

$$k = \frac{1}{2t} \left[ \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right]. \quad (6.9)$$

Константу швидкості реакції другого порядку вимірюють у  $\frac{\text{м}^6}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$ .

Період напівперетворення:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (6.10)$$

Для реакції третього порядку період напівперетворення обернено пропорційний квадрату початкової концентрації реагентів.

Хоча швидкість реакції пропорційна частоті зіткнень між молекулами, до реакції призводять лише зіткнення між активними молекулами, середня енергія яких перевищує середню енергію учасників реакції. При наданні молекулам деякої енергії активації  $E_a$  (надлишкова

над середньою енергією) зменшується потенціальна енергія взаємодії атомів у молекулах, зв'язки всередині молекул ослаблюються, молекули стають реакційно здатними. Енергія активації не обов'язково підводиться зовні, вона може бути надана деякій частині молекул шляхом перерозподілу енергії при їх зіткненнях. За Больцманом, серед  $N$  молекул, що володіють підвищеною енергією:

$$N^* = N e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.11)$$

де  $E_a$  – енергія активації, що показує надлишок енергії порівняно з середнім рівнем, яким мають володіти молекули, щоб реакція стала можливою.

При термічній активації для двох температур  $T_1$  і  $T_2$  відношення констант швидкостей буде дорівнювати:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (6.12)$$

звідки

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,3 RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (6.13)$$

що дозволяє визначати енергію активації за вимірюванням швидкості реакції при двох різних температурах  $T_1$  і  $T_2$ . Рівняння (6.12) і (6.13) дозволяють пояснити й **правило Вант-Гоффа** про те, що *підвищення температури на 10 градусів збільшує швидкість реакції в 2 – 4 рази в ендотермічних реакціях*:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4, \quad \text{або} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6.14)$$

де  $\gamma$  – температурний коефіцієнт реакції;  $\tau_1$  і  $\tau_2$  – час протікання реакції.

Правило Вант-Гоффа може бути застосовано для реакцій, що протікають при порівняно невисоких температурах і для досить вузького інтервалу температур. Різке зростання швидкості реакції при під-

вищенні температури пояснюється тим, що кількість активних молекул при цьому зростає у геометричній прогресії.

Залежність константи швидкості реакції від температури встановив Арреніус, і на честь нього її називають **рівнянням Арреніуса**:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B, \text{ або } k = e^{\frac{B-A}{T}}, \quad (6.15)$$

де  $A$  і  $B$  – константи.

Константа  $A$  пов'язана з енергією активації й дорівнює  $A = \frac{E_a}{R}$ ; константа  $B = \ln k_0$ . Отже, рівняння (6.15) можна переписати у вигляді:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0, \quad \text{або } k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.16)$$

Рівняння Арреніуса справедливе для більш широкого інтервалу температур, ніж температурний інтервал застосовності правила Вант-Гоффа.

Сталі  $E_a$  і  $k_0$  в рівнянні (6.16) можна знайти графічним шляхом за експериментальними значеннями константи швидкості при різних температурах (тангенс кута нахилу такої залежності  $\ln k$  від  $\frac{1}{T}$  є величина  $\frac{E_a}{R}$ , а відрізок, що відтинається на осі  $\ln k$ , дозволяє знайти величину  $k_0$ ).

## 6.2 Приклади розв'язування задач

**Приклад 6.2.1.** Константа швидкості реакції першого порядку в газовій фазі  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  за температури  $T = 856 \text{ K}$  дорівнює  $k = 4,83 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Визначити, який відсоток етану розкладеться за температури  $T = 856 \text{ K}$  за час  $t = 120 \text{ хв}$ .

*Розв'язок*

Реакція першого порядку описується рівнянням (6.5)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c},$$

що в експоненційній формі має вигляд:

$$c = c_0 e^{-kt}.$$

Кількість етану, що розпався

$$x = c_0 - c.$$

Підставляючи в рівняння  $c = c_0 - x$ , отримуємо

$$c_0 - x = c_0 e^{-kt},$$

звідки

$$x = c_0 - c_0 e^{-kt} = c_0 (1 - e^{-kt}).$$

Частка етану, що розпався,

$$\beta = \frac{x}{c_0} = 1 - e^{-kt} = 1 - e^{-4,83 \cdot 10^{-4} \cdot 7200} = 1 - e^{-3,478} \approx 0,969.$$

*Відповідь:*  $\beta = 0,969$ .

**Приклад 6.2.2.** Реакція перетворення речовини А протікає за такою схемою:  $3A \rightarrow 2B + D$  і описується кінетичним рівнянням реакції другого порядку з константою швидкості, що дорівнює  $k = 9,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ . Вихідна концентрація речовини А  $c_{0A} = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ . За який час прореагує 30 % вихідної кількості речовини А?

*Розв'язок*

Відповідно до рівняння (6.7)



$$kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}},$$

для знаходження часу необхідно попередньо визначити поточну концентрацію речовини А  $c_A$ . За умовою задачі  $c_A = 0,7c_{0A}$ . Отже,

$$\frac{1}{0,7c_{0A}} - \frac{1}{c_{0A}} = kt;$$

$$t = \frac{0,3}{0,7c_{0A}k} = \frac{0,3}{0,7 \cdot 0,1 \cdot 9,3 \cdot 10^{-4}} = 4,61 \cdot 10^3 \text{ с.}$$

*Відповідь:*  $t = 4,61 \cdot 10^3 \text{ с.}$

**Приклад 6.2.3.** Для елементарної реакції  $A + B \rightarrow D + F$  при початкових концентраціях реагентів  $c_{0A} = c_{0B} = 0,6 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  через 20 хв після початку реакції концентрація речовини А зменшилася до значення  $c_{1A} = 0,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ . Визначити концентрацію речовини А через 60 хв після початку реакції.

*Розв'язок*

Оскільки дана реакція елементарна, то це реакція другого порядку. Отже, скористаємось рівнянням (6.7)

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c_{1A}} - \frac{1}{c_{0A}} \right] = \frac{1}{t} \frac{c_{0A} - c_{1A}}{c_{0A}c_{1A}};$$

$$k = \frac{1}{20} \cdot \frac{0,6 - 0,4}{0,6 \cdot 0,4} = 0,0417 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}}.$$

Далі знайдемо концентрацію речовини А через 60 хв після початку реакції. Для цього ще раз скористаємось рівнянням (6.7):

$$c_{2A} = \frac{c_{0A}}{1 + c_{0A}kt} = \frac{0,6}{1 + 0,6 \cdot 0,0417 \cdot 60} = 0,24 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Відповідь:  $c_{2A} = 0,24 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ .

**Приклад 6.2.4.** Використовуючи правило Вант-Гоффа, обчислити, на скільки градусів потрібно підвищити температуру, щоб швидкість реакції зросла у 80 разів? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

*Розв'язок*

Використовуючи рівняння (6.14), запишемо:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Логарифмуючи обидві його частини, отримаємо:

$$\lg \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma,$$

звідки

$$T_2 - T_1 = \frac{10 \lg \frac{v_2}{v_1}}{\lg \gamma} = \frac{10 \cdot \lg 80}{\lg 3} = 39,9^\circ.$$

Отже, для того, щоб швидкість реакції зросла у 80 разів, потрібно підвищити температуру приблизно на  $39,9^\circ$ .

Відповідь:  $T_2 - T_1 = 39,9^\circ$ .

**Приклад 6.2.5.** Скориставшись правилом Вант-Гоффа, обчислити, за якої температури реакція закінчиться за 25 хв, якщо при  $t = 20^\circ\text{C}$  на це потрібно 2 год. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

*Розв'язок*

Використовуючи рівняння (6.14), запишемо:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

звідки

$$\lg \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma;$$

$$t_2 = \frac{10 \lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\lg \gamma} + t_1 = \frac{10 \cdot \lg \frac{120}{25}}{\lg 3} + 20 = 34,4^\circ \text{C}.$$

Відповідь:  $t_2 = 34,4^\circ \text{C}$ .

**Приклад 6.2.6.** Реакція першого порядку за температури  $t = 70^\circ \text{C}$  завершується на 40 % за 60 хв. За якої температури реакція завершиться на 80 % за 120 хв, якщо енергія активації дорівнює  $60 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  ?

*Розв'язок*

Для реакції першого порядку константа швидкості виражається через ступінь перетворення так:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha),$$

де  $\alpha = \frac{x}{c_0}$  – ступінь перетворення. Запишемо це рівняння при двох температурах з урахуванням рівняння Арреніуса (6.16):

$$k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_1}} = -\frac{1}{t_1} \ln(1 - \alpha_1); \quad k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}} = -\frac{1}{t_2} \ln(1 - \alpha_2).$$

Поділивши одне рівняння на інше та прологарифмувавши, отримаємо:

$$\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{t_2 \ln(1 - \alpha_1)}{t_1 \ln(1 - \alpha_2)},$$

звідки

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{E_a T_1}{E_a - RT_1 \ln \frac{t_2 \ln(1 - \alpha_1)}{t_1 \ln(1 - \alpha_2)}} = \frac{6 \cdot 10^4 \cdot 343}{6 \cdot 10^4 - 8,31 \cdot 343 \cdot \ln \frac{120 \cdot \ln(1 - 0,4)}{60 \cdot \ln(1 - 0,8)}} = \\ &= 351 \text{ К.} \end{aligned}$$

Відповідь:  $T_2 = 351 \text{ К.}$

**Приклад 6.2.7.** Користуючись рівнянням Арреніуса, оцінити, за яких температур та енергій активації справедливе правило Вант-Гоффа.

*Розв'язок*

Представимо правило Вант-Гоффа як степеневу залежність константи швидкості

$$k_2 = k_1 \gamma^{\frac{T}{10}}.$$

Порівняємо цей вираз з рівнянням Арреніуса (6.16), прийнявши для температурного коефіцієнту швидкості значення  $\gamma \sim e = 2,718$ :

$$k_1 e^{\frac{T}{10}} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Візьмемо натуральний логарифм від обох частин цієї наближеної рівності:

$$\ln k_1 + \frac{T}{10} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}.$$

Продиференціювавши отримане співвідношення за температурою, знайдемо шуканий зв'язок між енергією активації й температурою:

$$E_a \approx \frac{RT^2}{10}.$$

Якщо енергія активації й температура приблизно задовольняють цьому співвідношенню, то для оцінки впливу температури на швидкість реакції можна користуватися правилом Вант-Гоффа.

Відповідь:  $E_a \approx \frac{RT^2}{10}.$

**Приклад 6.2.8.** Для однієї з реакцій першого порядку були визначені дві константи швидкості:  $k_1 = 0,00670 \text{ с}^{-1}$  при  $443 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $k_2 = 0,06857 \text{ с}^{-1}$  при  $497 \text{ }^\circ\text{C}$ . Визначити константу швидкості цієї ж реакції за температури  $508 \text{ }^\circ\text{C}$

*Розв'язок*

Використовуючи рівняння (6.12), отримуємо:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,31 \cdot 716 \cdot 770}{770 - 716} \cdot \ln \frac{0,06857}{0,00670} = 197400 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Скориставшись співвідношенням (6.11) для  $T_2 = 770 \text{ К}$  і  $T_3 = 781 \text{ К}$ , знайдемо логарифм відношення констант швидкостей:

$$\ln \frac{k_3}{k_2} = \frac{E_a (T_3 - T_2)}{RT_2 T_3} = \frac{197400 \cdot 11}{8,31 \cdot 770 \cdot 781} = 0,434,$$

звідки

$$k_3 = k_2 e^{0,434} = 0,06857 \cdot 1,54 = 0,10560 \text{ с}^{-1}.$$

Відповідь:  $k_3 = 0,10560 \text{ с}^{-1}.$

**Приклад 6.2.9.** Для реакції термічного розкладання  $\text{N}_2\text{O}_5$  енергія активації дорівнює  $103,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , а передекспоненціальний множник в рівнянні Арреніуса дорівнює

$4,6 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ . Розрахувати: а) період напіврозпаду реагенту за температури  $t = -10^\circ \text{C}$ ; б) час, необхідний для завершення реакції на 90 % за  $t = 50^\circ \text{C}$ .

*Розв'язок*

Розрахуємо константи швидкості:

$$k_1 = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{103500}{8,31 \cdot 263}} = 1,28 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1},$$

$$k_2 = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{103500}{8,31 \cdot 323}} = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}.$$

Період напіврозпаду за температури  $t = -10^\circ \text{C}$ :

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{1,28 \cdot 10^{-7}} = 5,42 \cdot 10^6 \text{ c} = 62,7 \text{ сут.}$$

Час 90 %-ого завершення реакції за  $t = 50^\circ \text{C}$ :

$$\tau = \frac{\ln 10}{8,4 \cdot 10^{-4}} = 2740 \text{ c} = 45,7 \text{ хв.}$$

*Відповідь:*  $\tau_{\frac{1}{2}} = 62,7 \text{ сут.}$ ;  $\tau = 45,7 \text{ хв.}$

### 6.3 Задачі для самостійного розв'язування

6.3.1 В реакції другого порядку  $A + B \rightarrow 2D$  початкові концентрації речовин А і В дорівнюють, відповідно, 0,5 і  $2,5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ . У скільки разів швидкість реакції при  $c_A = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  менше початкової швидкості?

- 6.3.2 За допомогою правила Вант-Гоффа обчисліть, за якої температури реакція закінчиться через 15 хв, якщо при  $20^{\circ}\text{C}$  на це потрібно 2 год. Температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 3.
- 6.3.3 Час напіврозпаду за температури 323 К дорівнює 100 хв, а за 353 К – 15 хв. Визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції.
- 6.3.4 Якою має бути енергія активації, щоб швидкість реакції збільшувалася в 3 рази зі зростанням температури на  $10^{\circ}\text{C}$ : а) при 300 К; б) при 1000 К?
- 6.3.5 Реакція першого порядку має енергію активації  $25 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  і перекспоненціальний множник  $5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ . За якої температури час напіврозпаду для даної реакції складатиме: а) 1 хв; б) 30 днів?
- 6.3.6 В якому з випадків константа швидкості реакції збільшується в більшу кількість разів: при нагріванні від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $10^{\circ}\text{C}$  або при нагріванні від  $10^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$ ? Відповідь обґрунтуйте за допомогою рівняння Арреніуса.
- 6.3.7 Використовуючи диференційну форму рівняння Арреніуса, вивести зв'язок між енергіями активації прямої та зворотної реакцій, в припущенні, що пряма та зворотна реакції – елементарні.
- 6.3.8 Енергія активації деякої реакції в 1,5 рази більше, ніж енергія активації іншої реакції. При нагріванні від  $T_1$  до  $T_2$  константа швидкості другої реакції збільшилася в  $\beta$  разів. У скільки збільшилася константа швидкості першої реакції при нагріванні від  $T_1$  до  $T_2$ ?
- 6.3.9 Константа швидкості складної реакції виражається через константи швидкості елементарних стадій так:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_3}.$$

Виразити енергію активації та передекспоненціальний множник складної реакції через відповідні величини, що відносяться до елементарних стадій.

- 6.3.10 У необоротній реакції 1-го порядку за 20 хв при 125 °С ступінь перетворення вихідної речовини склала 60 %, а при 145 °С такий же ступінь перетворення був досягнутий за 5,5 хв. Знайдіть константи швидкості та енергію активації даної реакції.
- 6.3.11 Реакція 1-го порядку за температури 25 °С завершується на 30 % за 30 хв. За якої температури реакція завершиться на 60 % за 40 хв, якщо енергія активації дорівнює  $30 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  ?
- 6.3.12 Реакція 1-го порядку за температури 25 °С завершується на 70 % за 15 хв. За якої температури реакція завершиться на 50 % за 15 хв, якщо енергія активації дорівнює  $50 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  ?
- 6.3.13 Константа швидкості реакції першого порядку дорівнює  $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 393 °С і  $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при 413 К. Розрахувати передекспоненціальний множник для цієї реакції.
- 6.3.14 Для газофазної реакції  $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$  енергія активації  $140 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ . Константа швидкості при 227 °С дорівнює  $3,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ . Розрахувати константу швидкості при 310 °С. За якої температури константа швидкості дорівнюватиме  $10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$  ?
- 6.3.15 Для реакції  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  константа швидкості за температурі 683 К дорівнює  $0,0659 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}}$ , а за температурі 716 К –  $0,375 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}}$ . Знайти енергію активації цієї реакції та константу швидкості за температурі 700 К.



## ДОДАТОК А: Одиниці вимірювання фізичних величин

<i>Величина</i>	<i>Одиниця в СІ</i>	<i>Зв'язок з іншими одиницями</i>
Маса	кілограм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Довжина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Об'єм	метр <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> )	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Тиск	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$
		$1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$
Енергія	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$
		$1 \text{ еВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96\,485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 23\,060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

## ДОДАТОК Б: Фундаментальні фізичні сталі

<i>Величина</i>	<i>Значення</i>
Заряд електрона $q$	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Маса покою електрона $m_0$	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Стала Планка $\hbar$	$1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6,5855 \cdot 10^{-16} \text{ еВ} \cdot \text{с}$
Стала Больцмана $k_B$	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} = 8,63 \cdot 10^{-5} \text{ еВ/К}$
Число Авогадро $N_A$	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Універсальна газова стала $R = N_A k_B$	$8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

## ДОДАТОК В: Сталі Ван-дер-Ваальса

Газ	$a,$ $\frac{\text{л}^2 \cdot \text{бар}}{\text{моль}^2}$	$b,$ $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$
He	0,03457	23,70
Ne	0,2135	17,09
Ar	1,363	32,19
Kr	2,349	39,78
Xe	4,250	51,05
H <sub>2</sub>	0,2476	26,61
N <sub>2</sub>	1,408	39,13
O <sub>2</sub>	1,378	31,83
Cl <sub>2</sub>	6,579	56,22
CO	1,505	39,85
CO <sub>2</sub>	3,640	42,67

Газ	$a,$ $\frac{\text{л}^2 \cdot \text{бар}}{\text{моль}^2}$	$b,$ $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$
NO	1,358	27,89
NO <sub>2</sub>	5,354	44,24
H <sub>2</sub> O	5,536	30,49
H <sub>2</sub> S	4,490	42,87
NH <sub>3</sub>	4,225	37,07
SO <sub>2</sub>	6,803	56,36
CH <sub>4</sub>	2,283	42,78
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,530	5,714
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,562	63,80
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8,779	84,45
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18,24	115,4

## ДОДАТОК Г: Критичні параметри

Газ	$T_k, \text{K}$	$P_k, 10^5 \text{ Па}$
He	5,21	2,27
Ne	44,44	26,9
Ar	150,72	48,0
Kr	209,4	54,3
Xe	298,75	58,0
H <sub>2</sub>	33,3	13,0

Газ	$T_k, \text{K}$	$P_k, 10^5 \text{ Па}$
N <sub>2</sub>	126,1	34,0
O <sub>2</sub>	154,4	50,5
CO <sub>2</sub>	304,2	78,3
CH <sub>4</sub>	190,7	46,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282,4	50,4
Cl <sub>2</sub>	417	77,1

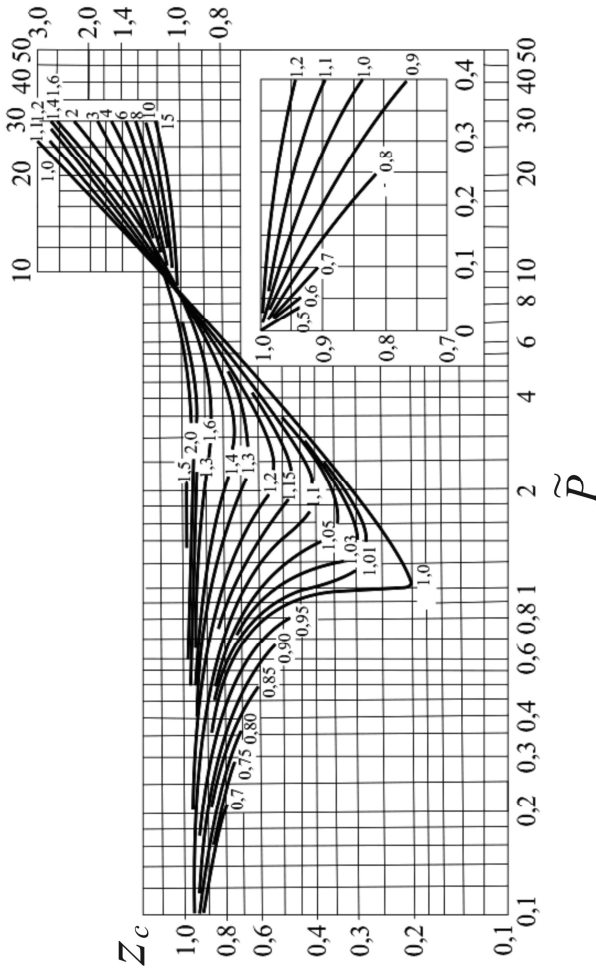
ДОДАТОК Д: Коефіцієнт стисливості  $z_c$ 

Рисунок Д.1 – Універсальна експериментальна залежність коефіцієнта стисливості  $z_c(\tilde{P})$  від зведеного тиску  $\tilde{P} = P/P_k$  при заданій зведеній температурі  $\tilde{T} = T/T_k$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. Т.V. Статистическая физика. Часть 1. – М.: Физматлит, 2001.– 592 с.
2. **Стромберг, А. Г.** Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2006. – 528 с.
3. Физическая химия: в 2 кн. / под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. – Кн. 1. – 512 с.; Кн. 2. – 320 с.
4. **Еремин, В. В.** Основы физической химии. Теория и задачи [Текст] / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1999. – 231 с.
6. **Кудряшов, И. В.** Сборник примеров и задач по физической химии [Текст] / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.