

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять та самостійної роботи

з дисципліни

„ФІЗИЧНА ХІМІЯ“

для студентів спеціальностей:

175 „Інформаційно-вимірювальні технології“,
освітня програма: „Інформаційні системи моніторингу і контролю“;

176 „Мікро- та наносистемна техніка“,
освітня програма: „Мікро- та нанoeлектронні прилади і пристрої“
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
денної й заочної форм навчання

Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи з дисципліни „Фізична хімія” для студентів спеціальностей: 175 „Інформаційно-вимірювальні технології“, освітня програма: „Інформаційні системи моніторингу і контролю“; 176 „Мікро- та наносистемна техніка“, освітня програма: „Мікро- та нанoeлектронні прилади і пристрої“ першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної й заочної форм навчання/ Укл.: Валентин ПОГОСОВ, Андрій КОРОТУН, Ніна СМІРНОВА. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2025. – 63 с.

Укладачі: Валентин ПОГОСОВ, проф., д-р фіз.-мат. наук,
Андрій КОРОТУН, проф., канд. фіз.-мат. наук
Ніна СМІРНОВА, ст. викладач

Рецензент: Валерій КУРБАЦЬКИЙ, доц., канд. фіз.-мат. наук

Відповідальний за випуск: Андрій КОРОТУН проф., канд. фіз.-мат. наук

Затверджено
на засіданні кафедри
інформаційної безпеки
та нанoeлектроніки

Протокол № 6
від “19” лютого 2025 р.

Рекомендовано до видання
НМК ФІБЕК
Протокол № 6
від “29” січня 2025 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	12
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	25
3 Тепловий ефект хімічної реакції	29
3.1 Основні формули і визначення	29
3.2 Приклади розв'язування задач	31
3.3 Задачі для самостійного розв'язування	34
4 Другий закон термодинаміки	37
4.1 Основні формули і визначення	37
4.2 Приклади розв'язування задач	40
4.3 Задачі для самостійного розв'язування	41
5 Хімічна рівновага	43
5.1 Основні формули і визначення	43
5.2 Приклади розв'язування задач	46
5.3 Задачі для самостійного розв'язування	51
6 Хімічна кінетика	54
6.1 Основні формули і визначення	54
6.2 Приклади розв'язування задач	56
6.3 Задачі для самостійного розв'язування	59
Додаток А Сталі Ван-дер-Ваальса	61
Додаток Б Критичні параметри	62
Додаток В Залежність коефіцієнта стисливості z_c від зведених тиску і температури	63

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 ρ 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 ρ , 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 співударами 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 [м^3]; m – маса газу, M – маса молю газу, ν – кількість молів, R – універсальна газова стала (див. Додатки А і Б).

Маса молю 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:

$$V_i P = P_i V. \quad (1.3 \text{ а})$$

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 А)

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

де d – кінетичний діаметр атомів і молекул газів, N_A – число Авогадро, T_{κ} , P_{κ} – критичні температура і тиск газу відповідно.

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

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

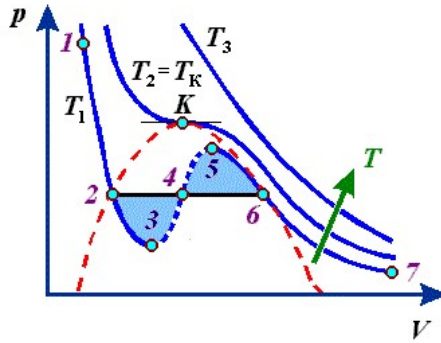


Рисунок 1.1 – Ізотерми ідеального та реального газу

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

Рівняння Ван-дер-Ваальса застосовується для реальних газів, коли температура вище критичної й один кіломоляр 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 В) як функцію зведеної температури ($\tilde{T}$) та зведеного тиску ($\tilde{P}$):

$$\tilde{P} = P/P_K, \quad \tilde{T} = T/T_K.$$

З молекулярно-кінетичної теорії впливає 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**

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

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. При $T_1 = 373$ К і $P_1 = 13,33 \cdot 10^2$ Па об'єм газу дорівнює $V_1 = 3 \cdot 10^{-2}$ м³. Привести до нормальних умов газ, тобто знайдіть об'єм V_2 , що займає газ при $T_2 = 273$ К і $P_2 = 1,0131 \cdot 10^5$ 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 $V_2 = \frac{13,33 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{373 \cdot 1,0131 \cdot 10^5} = 2,89 \cdot 10^{-4}$ м³.

Приклад 1.2.2. Знайдіть парціальні об'єми водяної пари, азоту й кисню та парціальні тиски азоту і кисню у вологому повітрі. Відомо, що у суміші об'єм $V = 2 \cdot 10^{-3}$ м³, а тиск $P = 1,0131 \cdot 10^5$ Па. Відомий також парціальний тиск парів води $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,233 \cdot 10^4$ Па. Спрощений склад повітря по об'єму 21% O₂ і 79% N₂.

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

$$V_{H_2O} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,233 \cdot 10^4}{1,0131 \cdot 10^5} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

Знаходимо парціальні об'єми O_2 і 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 1.2.3. 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), випаровуючись, 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 $C:H:O = 2,25:0,375:1$.

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 $C_x H_y O_z$ – загальна формула сполуки, закон збереження маси має вигляд

$$M_c = M_c x + M_H y + M_O z, \quad (1)$$

де $M_c = 12$, $M_H = 1$, $M_O = 16$ – атомні маси С, Н, і О відповідно.

З умови задачі складаємо співвідношення

$$\frac{M_c x}{M_H y} = \frac{2,25}{0,375} \equiv A, \quad \frac{M_H y}{M_O z} = 0,375, \quad \frac{M_c x}{M_O z} = 2,25. \quad (2)$$

Використовуючи (1) та (2), запишемо

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

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

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

Відповідь: $C_6 H_{12} O_2$.

Приклад 1.2.4. Знайти тиск $\nu = 10^3$ молю водню, що займає при 273 К об'єм $0,448 \text{ м}^3$.

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

$$P = \frac{10^3 \cdot 8,314 \cdot 273}{0,448 - \frac{0,023 \cdot 10^3}{10^3}} - \frac{10^6 \cdot 1,95 \cdot 10^4}{(0,448)^2} = 52,43 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

(з експерименту це $52,28 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Приклад 1.2.5. Знайти об'єм 1 кмоль хлору при $T = 473 \text{ К}$ і $P = 2,0264 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Розв'язок

З Додатку Б 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 В) величину $z_c = 2,7$:

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

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. Для повітря $\rho = 1,275 \text{ кг/м}^3$, $M = 29 \text{ кг/кмоль}$. Для молекулярного водню $M = 2 \text{ кг/кмоль}$. 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°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°C тиск у посудині дорівнює 700 мм рт. ст. Знайти ступінь дисоціації молекул йоду I_2 на атоми за таких умов. Маса одного кіломолю I_2 дорівнює 254 кг. Ступінь дисоціації $\alpha = N_{\text{I}_2} / N$, де N – число молекул I_2 , коли дисоціація відсутня і усі атоми об'єднані у молекули; N_{I_2} – число молекул I_2 , коли дисоціація присутня, $N_{\text{I}_2} < N$.

Відповідь: 10,5 % .

- 1.3.5. Скільки молекул буде знаходитись в 1 см^3 за температури 10°C , якщо у посудині досягнуто найвище розрідження, яке може бути створене сучасними лабораторними засобами (10^{-11} мм рт. ст.)?

Відповідь: $3,4 \cdot 10^5$.

- 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 молекули перейдуть зі стінок у посудину? Площа поперечного перерізу молекул 10^{-19} м^2 . Температура газу у посудині 300°C . 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?

кул повітря? Маса пилинки 10^{-8} г. Повітря вважати однорідним газом, молярна маса якого 0,029 кг/моль.

Відповідь: $7 \cdot 10^{-8}$.

- 1.3.8. Знайти внутрішню енергію 20 г кисню при температурі 10°C . Яка частина цієї енергії приходить на поступальний рух молекул і яка на обертальний рух?

Відповідь: 3,7 кДж ; 2,2 кДж ; 1,5 кДж.

- 1.3.9. У момент вибуху атомної бомби температура досягає 10^7 K . 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 K ; 900 K.

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

Відповідь: 576 м/с, 628 м/с, 513 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 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: $1,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

- 1.3.17. Знайти коефіцієнт дифузії гелію за нормальних умов.

Відповідь: $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

- 1.3.18. Знайти кількість азоту, яка пройшла внаслідок дифузії крізь ділянку площею 100 см^2 за 10 с , якщо градієнт густини у напрямку, перпендикулярному до ділянки, дорівнює $1,26 \text{ кг}/\text{м}^4$. 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°C .

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^2 , відстань між ними 30 см. Температура приміщення 18° С , температура повітря зовні – 20° С . Діаметр молекул повітря $0,3 \text{ нм}$. Температуру повітря між рамами вважати рівною середньому арифметичному температур приміщення і зовнішнього повітря. Тиск дорівнює $101,3 \text{ кПа}$.

Відповідь: 5,7 ккал .

- 1.3.22. Знайти об'єм 3 кмоль хлору при $T = 573 \text{ К}$ і $P = 2,0264 \cdot 10^8 \text{ Па}$.
- 1.3.23. Привести до нормальних умов газ (знайдіть об'єм за нормальних умов), якщо відомо, що при $T = 400 \text{ К}$ і $P = 15 \cdot 10^3 \text{ Па}$ його об'єм дорівнює $V = 20 \text{ л}$.
- 1.3.24. В посудині об'ємом 2 л змішуються N_2 , O_2 і H_2 , маси яких відповідно дорівнюють 10^{-6} кг , $2 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$ і $3 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$ 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 $T = 373 \text{ К}$ і $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм) дорівнює $2,55 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Вагове співвідношення елементів у цій сполуці $\text{C} : \text{H} = 12 : 1$.
- 1.3.26. Яка кількість двооксиду вуглецю CO_2 при $P = 5,066 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і $T = 323 \text{ К}$ займає однаковий об'єм з 1 г гелію при $1,013 \cdot 10^4 \text{ Па}$ і $273,1 \text{ К}$? Чому дорівнюють густини цих газів?

- 1.3.27. Знайти за рівнянням Ван-дер-Ваальса тиск, при якому об'єм $14,2 \text{ кг}$ молекулярного хлору Cl_2 буде дорівнювати 200 л при $T = 400 \text{ К}$.
- 1.3.28. До якої температури можна нагріти сталеву посудину ємністю 10^{-2} м^3 , що містить 5 кг CO_2 , якщо гранично допустимий тиск $1,55 \cdot 10^7 \text{ Па}$ (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 м^3 взимку, ніж влітку, якщо тиск постійний і дорівнює $1,04 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ($1,03 \text{ атм}$) (змінюючи 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 $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм) і $T = 373 \text{ К}$.
- 1.3.31. З кисневого балону ємністю $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ кисень під тиском $1,216 \cdot 10^7 \text{ Па}$ витік в резервуар, заповнений повітрям під тиском $9,864 \cdot 10^4 \text{ Па}$ і $T = 298 \text{ К}$, об'єм резервуара 75 м^3 . Знайти загальний тиск в резервуарі та парціальні об'єми азоту і кисню. (Склад повітря: $21 \text{ об. \% O}_2$ і $79 \text{ об. \% N}_2$).
- 1.3.32. Яку кількість CO_2 може вмістити сталева посудина ємністю $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ за температури $T = 473 \text{ К}$ і тиску $P = 1,621 \cdot 10^8 \text{ Па}$.
- 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 CCl_4 , що знаходиться в умовах, близьких до критичних, знайти об'єм та густину при $T = 513 \text{ K}$ та зовнішньому тиску $25 \cdot 10^6 \text{ Па}$.
- 1.3.35. Знайти за рівнянням Ван-дер-Ваальса температуру, при якій об'єм 1 кг метану буде дорівнювати 100 л при $p = 2,026 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

2 ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

2.1 Основні формули і 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, обертового 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 ν моль газу для оборотного процесу буде таким:

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

де ΔT – 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*

$$C = dQ/dT. \quad (2.7)$$

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

$$C_V = (dQ/dT)_V, \quad C_P = (dQ/dT)_P; \quad (2.8)$$

$Q_P = \nu C_P (T_2 - T_1)$ 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: $dQ_V = dU$,

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V. \quad (2.10)$$

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

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

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p. \quad (2.12)$$

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°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 ν – кількість молей визначається з рівняння стану ідеального газу:

$$PV = \nu RT , \quad \nu = \frac{pV}{RT} = \frac{101\,325 \cdot 10}{8,314 \cdot 300} = 0,4061 \text{ моль} .$$

Отже, $Q = 0,4061 \cdot 8,314 \cdot 300 \ln \frac{1}{10} = -2\,332,276 \text{ Дж} .$

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:

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = 1,5 (P_2 V_2 - P_1 V_1) =$$

$$= 1,5 \cdot 196 \cdot 10^3 \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

Приклад 2.2.3. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 20 г спирту при температурі його кипіння, якщо питома теплота пароутворення спирту $L = 858,95 \text{ Дж/г}$, питомий об'єм пари $v = 607 \text{ см}^3/\text{г}$ (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 $P = 101\,325 \text{ Па}$. Процес протікає ізобарно ($P = \text{const}$), тому $A = P \Delta v = 101\,325 \cdot 607 \cdot 10^{-3} = 61\,504 \text{ Дж/кг}$;

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

При випаровуванні теплота, що поглинається, збільшує внутрішню енергію системи ($\Delta U > 0$).

Приклад 2.2.4. Один моль водяної пари оборотно та ізотермічно сконденсували в рідину при 100°C . Знайти роботу, теплоту, зміну внутрішньої енергії та ентальпії в цьому процесі. Питома теплота випаровування води при 100°C дорівнює 2260 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:

$$A = p(V_2 - V_1) \approx -pV_1 = -101,3 \text{ кПа} \cdot 30,6 \text{ л} = -3\,100 \text{ Дж.}$$

При випаровуванні одного молю води витрачається теплота $2\,260 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г} = 40\,700 \text{ Дж}$, тому при конденсації одного молю води ця теплота, навпаки, виділяється в навколишнє середовище:

$$Q = -40\,700 \text{ Дж}.$$

Зміна внутрішньої енергії розраховується за першим законом:

$$\Delta U = Q - A = -40\,700 - (-3\,100) = -37\,600 \text{ Дж}.$$

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

Приклад 2.2.5. Один моль ксенону, що знаходиться при 25°C і 2 атм, розширюється адіабатично: а) оборотно до 1 атм; б) проти тиску 1 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.

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: $693 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$, $970 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$.

2.3.2. Знайти питому теплоємність c_p газової суміші, яка складається з 3 кмоль аргону та 2 кмоль азоту.

Відповідь: $685 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$.

2.3.3. Кисень масою 10 г знаходиться при тиску $0,3 \text{ МПа}$ і температурі 10°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.

2.3.4. В закритій посудині об'єму 2 л знаходиться однакова маса ($m = 1,55 \text{ г}$) азоту і аргону при нормальних умовах. Яку кількість теплоти треба надати, щоб нагріти газову суміш на 100°C ?

Відповідь: 155 Дж .

- 2.3.5. Кисень масою 10 г знаходиться при тиску 300 кПа і температурі 10°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 кДж ; 5,66 кДж ; 2,26 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 К .

Відповідь: 1 кДж .

- 2.3.7. Азот масою 10,5 г ізотермічно розширюється при температурі 23°C , причому його тиск змінюється від 250 кПа до 100 кПа . Знайти роботу, яку виконав газ при розширенні.

Відповідь: 846 Дж .

- 2.3.8. Гелій ($m = 0,16$ г), 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.

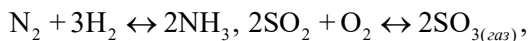
Відповідь: 69,1 Дж ; 69,1 Дж .

- 2.3.9. Два різних газу, один з яких одноатомний, а другий – двоатомний, знаходяться при однаковій температурі і займають однаковий об'єм. Газу 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 . *Відповідь:* 2,7 кДж/(К·моль) .

- 2.3.11. Знайти роботу розширення 0,5 моль етилену C_2H_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 40 714 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 до 1 атм. Якою буде кінцева температура?
- 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 ($\nu = 1$ моль) від 0,5 до 4 м³ (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:



- 2.3.19. Визначити різницю між Q_p та Q_v при 25°C в реакціях повного згоряння з утворенням двооксиду вуглецю і води (у рідкому стані) бензолу C_6H_6 , нафталіну C_{10}H_8 і етилену C_2H_4 .
- 2.3.20. Один моль ідеального газу, взятого при 25°C і 100 атм, розширюється оборотно та ізотермічно до 5 атм. Знайти ΔU , ΔH , 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 , ΔU , ΔH для цього процесу. Мольна теплота випаровування води $40,6 \text{ кДж/моль}$.
- 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 $26,8^\circ\text{C}$ і 101,3 кПа, відповідно.

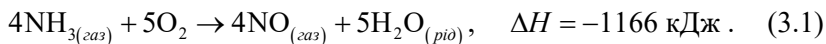
3 ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

3.1 Основні формули і визначення

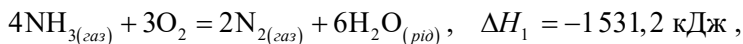
При хімічних перетвореннях відбувається зміна внутрішньої енергії (ентальпії) системи.

Основний закон термохімії – *закон Гесса*: тепловий ефект хімічної реакції ΔH визначається тільки природою, складом і агрегатним станом вихідних речовин і продуктів реакції, і не залежить від можливих проміжних хімічних стадій.

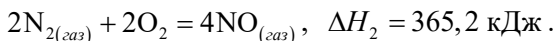
Наприклад, процес окислення аміаку до оксиду азоту може відбуватися в одну стадію:



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



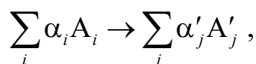
а потім азот окислити до оксиду азоту:



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 (N_2 , O_2 , H_2 та ін.) дорівнюють нулю.

Загальний вигляд необоротної хімічної реакції:



де α_i та α'_j – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин A_i і продуктів реакції A'_j , відповідно (i, j – кількість речовин). Наприклад, для реакції (3.1): $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$

$$i=1, \alpha_1=4, A_1 \equiv \text{NH}_{3(\text{r})}; i=2, \alpha_2=5, A_2 \equiv \text{O}_{2(\text{r})};$$

$$j=1, \alpha'_1=4, A'_1 \equiv \text{NO}_{(\text{r})}; j=2, \alpha'_2=6, A'_2 \equiv \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}.$$

За наслідком з закону Гесса: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між добутками теплот (ентальпій) утворення *продуктів* ΔH_j і *вихідних* речовин ΔH_i з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

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

Іноколи 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 ΔH при постійному тиску можна розрахувати тепловий ефект реакції ΔU при постійному об'ємі:

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

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

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

Найбільш важливе практичне значення закону Гесса полягає в можливості розрахунку на його основі теплового ефекту реакції, експериментальне 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: $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H = -566 \text{ кДж}$.

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

Розв'язок

1. Оскільки кількість теплоти прямо пропорційна кількості речовини реагенту, що вступає в реакцію, то складаємо пропорцію: при згорянні 2 моль CO виділяється 566 кДж теплоти, При згорянні 4 моль CO – x кДж теплоти,

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

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

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

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

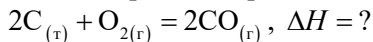
$$44,8/4 = 566/z, \quad z = 50,5 \text{ кДж}.$$

Відповідь: 1. 1132 кДж ; 2. 40,4 кДж ; 3. 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

Записуємо термохімічне рівняння реакції в загальному вигляді:

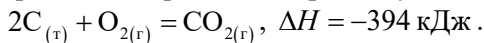


Кількість речовини (молів) вуглецю у 120 г дорівнює $\nu = 120/12 = 10$ моль . Складаємо пропорцію: 10 молів вуглецю відпо-

відають 1105 кДж теплоти, а 2 молям вуглецю відповідають x кДж теплоти,

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

Приклад 3.2.3. Дано термохімічне рівняння горіння вуглецю:



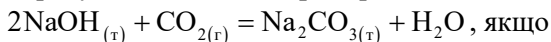
Обчислити об'єм вуглекислого газу (н. у.), що утворився під час реакції, якщо виділилося 985 кДж теплоти.

Розв'язок

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

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

Приклад 3.2.4. Розрахувати тепловий ефект реакції



$$\Delta H(NaOH) = -426,6 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H(CO_{2(г)}) = -393,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H(Na_2CO_3) = -1129,3 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{(утв)}(H_2O) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Розв'язок

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

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

Приклад 3.2.5. Знайти H_{Al} – ентальпію $m=100$ кг рідкого алюмінію

при 800°C , якщо: прихована теплота плавлення алюмінію $\lambda_{\text{плав}} = 361 \text{ Дж/кг}$, питома теплоємність рідкого алюмінію $C_{(р)} = 1,19 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$, температура плавлення алюмінію 659°C ; питома теплоємність твердого алюмінію в інтервалі температур від 0 до 659°C виражається рівнянням $C_{(т)}(T) = 0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4} T \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$.

Розв'язок

Зміна ентальпії ΔH_1 при нагріванні твердого алюмінію від 0 до температури плавлення 659°C

$$\Delta H_1 = m \int_{0+273}^{659+273} C_{(т)}(T) dT;$$

теплота плавлення $Q_{\text{плав}} = \lambda_{\text{плав}} m$. Зміна ентальпії ΔH_2 при нагріванні твердого алюмінію від температури плавлення до 800°C :

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

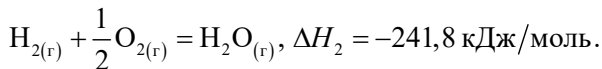
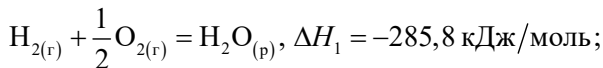
Характеристики рідкого алюмінію знаходимо з урахуванням кілограмів алюмінію:

$$H_{\text{Al}} = \Delta H_1 + Q_{\text{плав}} + \Delta H_2.$$

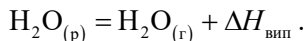
Приклад 3.2.6. Стандартні ентальпії утворення рідкої і газоподібної води при 298 K дорівнюють $-285,8$ і $-241,8 \text{ кДж/моль}$, відповідно. Знайти ентальпію $\Delta H_{\text{вип}}$ випаровування води при цій температурі.

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:

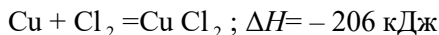
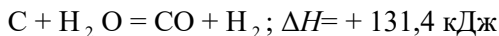
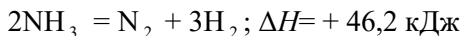
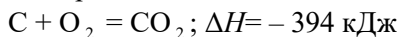


Тоді, згідно закону Гесса, $\Delta H_1 + \Delta H_{\text{вип}} = \Delta H_2$, звідки

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

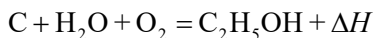
3.3 Задачі для самостійного розв'язування

3.3.1 За термохімічними рівняннями



визначити, екзотермічні або ендотермічні ці реакції.

3.3.2 Знайти теплоту утворення етилового спирту

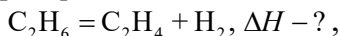


при 18°C і нормальному тиску, якщо відомі теплоти згоряння речовин:

$$\Delta_c H_{\text{C}} = 395,23 \text{ кДж/моль}; \Delta_c H_{\text{H}_2} = 285,95 \text{ кДж/моль};$$

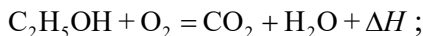
$$\Delta_c H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1368 \text{ кДж/моль}.$$

3.3.3 Знайти тепловий ефект реакції:

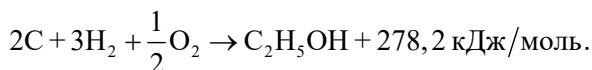
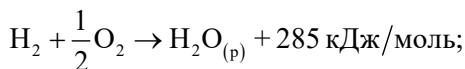
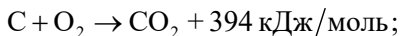


якщо теплоти згоряння етану (C_2H_6), етилену (C_2H_4) і водню (H_2) відповідно дорівнюють 1562; 1306; 268,3 (кДж/моль).

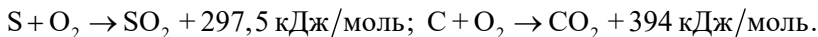
3.3.4 Знайти теплоту згоряння спирту



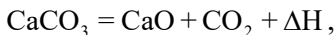
якщо відомо, що



3.3.5 Знайти теплоту утворення сірковуглецю, якщо відомо, що

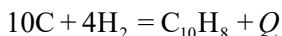


3.3.6 Знайти тепловий ефект реакції розкладання карбонату кальцію

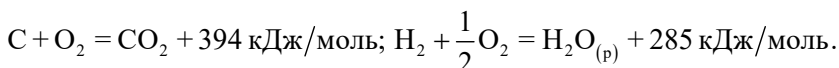
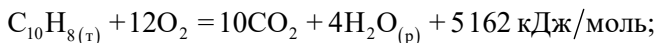


якщо теплоти утворення CaO , CO_2 і CaCO_3 з простих речовин відповідно дорівнюють (кДж/моль) 636,6; 394; 1 208,6.

3.3.7 Знайти теплоту утворення нафталіну

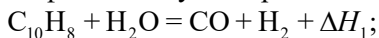


при постійному тиску і 18°C , якщо

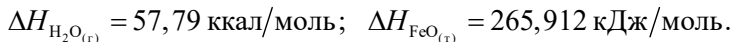
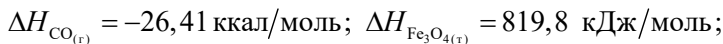


Теплота згоряння нафталіну дана при постійному об'ємі і 18°C , теплоти утворення CO_2 і H_2O при постійному тиску і такій же температурі.

3.3.8 Обчислити теплові ефекти наступних реакцій:

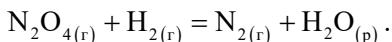


якщо відомі наступні теплоти утворення:

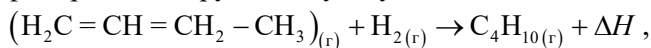


3.3.9 Стандартні теплоти утворення оксиду азоту $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ і води дорівнюють

9,677 кДж/моль і $-286,04$ кДж/моль, відповідно. Чому дорівнює тепловий ефект реакції в стандартних умовах, рівняння якої має вид:



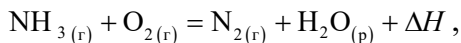
- 3.3.10 Стандартні теплоти згоряння бутену-1 і бутану дорівнюють відповідно $-2\,719$ кДж/моль і $-2\,879,2$ кДж/моль. Знайти тепловий ефект реакції гідрування бутену



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

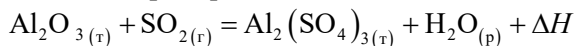
- 3.3.11 Для реакції $\text{A}_{2(\text{r})} + \text{B}_{2(\text{r})} = \text{A}_2\text{B}_{5(\text{r})}$ $\Delta U = 63$ кДж/моль. Знайти ΔH для цієї реакції ($T = 298$ К).

- 3.3.12 Реакція згоряння аміаку виражається термохімічним рівнянням виду



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

- 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 і 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.

Саме другий закон термодинаміки встановлює критерії необоротності термодинамічних процесів і формулюється так: існує функція стану – *ентропія* S , властивості якої у нерівності

$$dS \geq dQ/T, \quad (4.1)$$

де знак рівності відноситься до оборотних процесів, а знак “більше” – до необоротних. Нерівність (4.1) називають *нерівністю Клаузіуса*. Ентропія – це міра неупорядкованості 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 ізолюваних систем $dS \geq 0$, тобто ентропія ізолюваних 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 ΔS при переході системи з одного стану в інший.

Термодинамічне визначення ентропії засноване на розгляді оборотних процесів:

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

При нагріванні або охолодженні при постійному тиску кількість

теплоти, що необхідна для зміни температури системи, виражається за допомогою теплоємності: $dQ_{\text{обор}} = C_p dT$, 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 ($P = \nu RT/V$):

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

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

$$\Delta S = \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.7)$$

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (4.8)$$

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: $S_{\text{мв}} < S_{\text{рід}} < S_{\text{газ}}$.

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 ізольованій системі.

Якщо v_1 молей одного газу, що займає об'єм V_1 , змішуються з v_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:

$$\Delta S = v_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + v_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(v_1 + v_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (4.9)$$

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 ν 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 теплоту за допомогою першого закону, передачу 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:

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

як і потрібно бути для незворотного процесу.

Приклад 4.2.2. При охолодженні 12 л кисню від 200°C до -40°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:

$$v = \frac{PV}{RT} = 0,309 \text{ моль}.$$

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.

4.3 Задачі для самостійного розв'язування

4.3.1 Знайти різницю ентропії 1 г води при 0°C і 100°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 (C_6H_6 , $M = 78 \text{ г/моль}$) 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 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 м^3 знаходиться 28 кг азоту, а в іншій 32 кг кисню при однаковій температурі. Знайти зміну ентропії при дифузії в результаті контактування вмісту цих судів. Вважати, що кисень і азот є ідеальними газами.

4.3.4 Знайти зміну ентропії при змішуванні 1 кмоль аргону, взятого при $T_{\text{Ar}} = 293 \text{ K}$ і $P_{\text{Ar}} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$, з 2 кмоль азоту, що знаходиться при $T_{\text{N}_2} = 323 \text{ K}$ і $P_{\text{N}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Тиск суміші дорівнює $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вважати аргон і азот ідеальними газами, а теплоємність для азоту і аргону $C_V = 20,935 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ і $C_V = 12,561 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, відповідно.

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

4.3.6 Знайти зміну ентропії $m = 1\,000 \text{ г}$ води в результаті її замерзання при нормальному тиску від $t_1 = +5^\circ \text{C}$ до $t_2 = -5^\circ \text{C}$. Теплота плавлення льоду при $t_{\text{ф}} = 0^\circ \text{C}$ дорівнює $\lambda_{\text{ф}} = 6\,008 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$. Теплоємності льоду і води при нормальному тиску дорівнюють $C_{P(\text{льод})} = 34,7$ і $C_{P(\text{вода})} = 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, відповідно. Пояснити, чому ентропія при замерзанні зменшується, хоча процес самовільний.

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

5 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

5.1 Основні формули і 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 (ΔQ), 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].

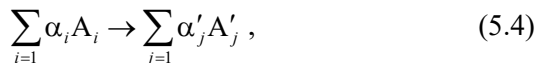
Вираз (5.1) справедливий також для закритих систем, у яких відбуваються хімічні реакції. Маса системи при цьому постійна, але її склад змінюється: у ході прямої реакції (йде зліва направо) кількість вихідних речовин зменшується, а кількість продуктів реакції збільшується. Тепер

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

де введено **хімічний потенціал** μ_i i -ої компоненти

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

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 α_i та α'_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 $P, T = \text{const}$. 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 ($P, T = \text{const}$) протікає оборотна гомогенна реакція, що описується рівнянням

$$\sum_{i=1}^2 \alpha_i A_{(r)i} \leftrightarrow \sum_{j=1}^2 \alpha'_j A'_{(r)j}, \quad (5.6)$$

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

Введемо позначення

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

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

$$P_i = X_i P,$$

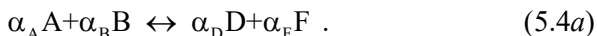
отримуємо співвідношення

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

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)*:

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

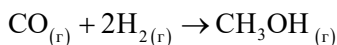
Інтегрування рівняння (5.13) в припущенні, що ΔH реакції не залежить від температури (що справедливе у вузьких інтервалах температур), дає:

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

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 ΔG 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

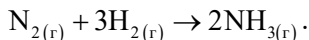
Значення ΔG реакції дорівнюватиме:

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

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

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

Приклад 5.2.2. Константа рівноваги $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 400°C реакції



Який загальний тиск потрібно прикласти до **еквімолярної** суміші N_2 і H_2 , щоб 10 % N_2 перетворилося в NH_3 ? Гази вважати ідеальними.

Розв'язок

Нехай прореагувало α моль N_2 . Тоді

	$\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})}$			
Вихідна кількість молів:	1	1	0	Усього: $2 - 2\alpha$
Рівноважна кількість молів:	$1 - \alpha$	$1 - 3\alpha$	2α	
Рівноважна мольна частка (X):	$\frac{1 - \alpha}{2 - 2\alpha}$	$\frac{1 - 3\alpha}{2 - 2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2 - 2\alpha}$	

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

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

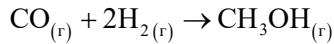
Підставляючи $\alpha = 0,1$ в останню формулу, отримуємо

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

звідки

$$P = 50,6 \text{ бар} .$$

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 H_2 і 1 моль інертного газу N_2 нагріта до 500 К і загального тиску 100 бар. Розрахувати склад рівноважної суміші.

Розв'язок

Нехай прореагувало α моль CO. Тоді

	$\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$			
Вихідна кількість молів:	1	2	0	Усього: $3 - 2\alpha$
Рівноважна кількість молів:	$1 - \alpha$	$2 - 2\alpha$	α	
Рівноважна мольна частка (X):	$\frac{1 - \alpha}{3 - 2\alpha}$	$\frac{2 - 2\alpha}{3 - 2\alpha}$	$\frac{\alpha}{3 - 2\alpha}$	

Отже,

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

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

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 чисельно (Mathcad) отримане рівняння, знайдемо $\alpha = 0,816$.

Далі, використовуємо рівняння Дальтона для тиску $P_i = X_i P$ і просумуємо його зліва і справа: $\sum_i P_i = \sum_i X_i P$. Отримаємо $\sum_i P_i = P \sum_i X_i$, $\sum_i P_i = P$, $P = P \sum_i X_i$, тобто

$$1 = X_{\text{CO}} + X_{\text{H}_2} + X_{\text{CH}_3\text{OH}} + X_{\text{N}_2} = \frac{1-\alpha}{3-2\alpha} + \frac{2-2\alpha}{3-2\alpha} + \frac{\alpha}{3-2\alpha} + X_{\text{N}_2}.$$

Звідкіля знаходимо відповідні мольні частки речовин у рівноважній суміші при $\alpha = 0,816$:

Відповідь: $X_{\text{CO}} = 0,135$; $X_{\text{H}_2} = 0,269$; $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,596$; $X_{\text{N}_2} = 0$.

Приклад 5.2.4. Для реакції $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ при $T_1 = 298 \text{ K}$ $K_p = 6,0 \cdot 10^5$, а $\Delta H_{\text{NH}_3} = -46,1 \text{ кДж/моль}$. Знайти K_p при $T_2 = 500 \text{ K}$.

Розв'язок

Стандартна мольна ентальпія реакції дорівнює

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

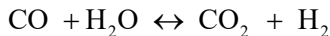
Згідно з рівнянням (5.14)

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

тобто $K_p(T_2) = 0,18$.

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

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 H₂O.

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 CO₂ в рівноважній суміші через x . Тоді

число об'ємів	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + 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 CO₂ і H₂, а CO і H₂O відповідно 0,8 і 1,8 об'єму. В молярних і об'ємних відсотках отримуємо: 24 % CO₂, 16 % CO, 36 % H₂O і 24 % H₂.

Приклад 5.2.7. Для реакції $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$ константа рівноваги 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 ($A = 2,3026$ – експериментально виміряний коефіцієнт):

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

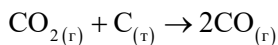
Для визначення теплового ефекту необхідно продиференціювати рівняння $\lg K_p = f(T)$ за температурою і отриману похідну помножити на $A \cdot RT^2$:

$$\frac{\partial \lg K_p}{\partial T} = -\frac{9411,7}{T^2} - \frac{1,312}{2,3026T} + 0,128 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^3};$$

$$\Delta H = 2,3026RT^2 \frac{\partial \lg K_p}{\partial T} = -189,07 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

5.3 Задачі для самостійного розв'язування

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

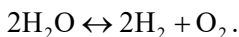


міститься 17 % (за об'ємом) CO_2 . Скільки відсотків CO_2 буде міститься в газі при загальному тиску 20 атм? При якому тиску в газі буде міститися 25 % CO_2 ?

5.3.2 Константа рівноваги реакції утворення HCl при деякій температурі дорівнює 1. Визначити склад в мольних відсотках рівноважної реакційної суміші, отриманої з 5 л H_2 і 2 л Cl_2 .

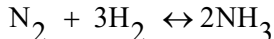
5.3.3 Якщо нагріти 2,94 моль I_2 і 8,1 моль H_2 в закритій ємності до 444°C , то при досягненні рівноваги утвориться 5,64 моль HI . Скільки утвориться йодистого водню, виходячи з 5,3 моль йоду і 7,94 моль водню?

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



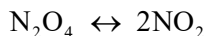
5.3.5 Вихідна суміш містить 0,4 моль H_2 і 0,6 моль CO_2 . Визначити ступінь перетворення H_2 при 1000 К, якщо $K_p = 1,37$.

5.3.6 Константа рівноваги для реакції



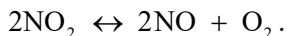
при 350°C $K_p = 1,365 \cdot 10^3 \text{ атм}^2$. Яким буде відсотковий склад рівноважної суміші, якщо при цій температурі змішати один об'єм азоту з трьома об'ємами водню при умові, що кінцевий тиск встановиться рівним 110 атм?

5.3.7 Константа рівноваги K_p для реакції



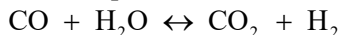
при 68°C дорівнює 1,27 атм. Визначити склад рівноважної суміші у мольних відсотках: а) під загальним тиском 1 атм; б) під загальним тиском 10 атм.

5.3.8 Під загальним тиском 1 атм NO_2 розкладається на 5 % за рівнянням

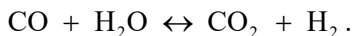
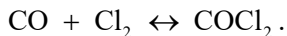


Визначити K_p .

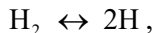
5.3.9 Константа рівноваги для реакції



при 1080 К дорівнює 1. Скільки мольних відсотків CO і H₂O повинна містити вихідна суміш, щоб в стані рівноваги отримати по 20 % CO₂ і H₂? Продуктів у вихідній суміші не було.

5.3.10 Вихідна газова суміш містила 1 моль CO, 1 моль H₂O, 1 моль H₂ і 1 моль CO₂. В рівноважній суміші утворилося 0,16 моль CO. Знайти константу рівноваги реакції5.3.11 При 550 °С і тиску 1 атм рівноважна суміш містить 0,8 моль CO, 0,8 моль Cl₂ і 0,2 моль COCl₂. Визначити K_p і K_c реакції

5.3.12 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.

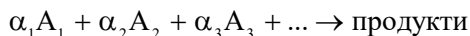
Швидкістю реакції ν називають кількість молекул речовини, що реагують за одиницю часу і одиниці об'єму (об'єми реагентів однакові):

$$\nu = \mp \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \equiv \mp \frac{dc}{dt}, \quad (6.1)$$

де V – об'єм системи, dN – число молекул речовини, що прореагували за час dt , c – концентрація молекул («плюс» відноситься до речовини, що утворюється в реакції, «мінус» – до вихідної речовини). Оскільки під час реакції концентрації речовин змінюються, швидкість є функцією часу.

Основний постулат хімічної кінетики: *У кожний момент часу швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, зведених у деякі ступені.*

Так, для деякої реакції між речовинами $A_1, A_2, A_3, \dots$



швидкість

$$\nu = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} c_{A_3}^{n_3} \cdot \dots \quad (6.2)$$

Показники ступенів $n_1, n_2, n_3, \dots$ називаються *порядком реакції за речовинами* $A_1, A_2, A_3, \dots$ (частковий порядок), а їх сумарне значення $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ називається *загальним порядком реакції*.

Коефіцієнт пропорційності k у кінетичному рівнянні (2) називається *константою швидкості* реакції. Величина k чисельно дорівнює швидкості реакції, коли концентрації всіх реагуючих речовин до-

рівнюють одиниці: $c_{A_1} = c_{A_2} = c_{A_3} = \dots = 1$. Константи швидкості різні для різних реакцій і залежать від температури.

Основний вплив температура спричиняє на константу швидкості. Спираючись на дослідні дані, Вант-Гофф встановив, що з підвищенням температури на 10 К швидкість реакції збільшується в 2 – 4 рази (правило Вант-Гоффа).

Температурний коефіцієнт швидкості реакції Вант-Гоффа

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \in (2, 4), \quad (6.3)$$

де γ – температурний коефіцієнт реакції.

Правило Вант-Гоффа є наближеним і було встановлено для реакцій в розчинах, що протікають при порівняно низьких температурах (0...120 °С). Воно добре виконується для таких реакцій, які йдуть із зручною для вимірювання швидкістю, тобто не дуже швидко і не дуже повільно. З підвищенням температури γ не залишається постійним, а зменшується і прагне до одиниці. Якщо відомі швидкість реакції при температурі T_1 , і температурний коефіцієнт, то швидкість реакції за температури T_2 можна визначити за рівнянням

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6.4)$$

де τ_1 і τ_2 – час протікання реакції.

Більш строго залежність константи швидкості реакції від температури встановлює рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.5)$$

де E_a – енергія активації Арреніуса; k_0 – передекспоненційний множник, який слабко залежить від температури.

Рівняння Арреніуса часто представляють у логарифмічній формі:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (6.6)$$

зручній для графічного визначення енергії активації. Енергію активації (ентальпію активації) можна обчислити за значенням константи швидкості, виміряним за декількома різними температурами. За експериментальними даними будують графік залежності $\ln k$ від $1/T$ (рис.). Тангенс кута нахилу отриманої прямої лінії рівний $(-E_a/RT)$.

Енергію активації можна також оцінити, якщо відомі константи швидкості за двох температур T_1 і T_2 . Тоді для кожної температури можна записати

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}, \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}.$$

Віднімаючи з другого рівняння перше, отримаємо

$$E_a = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (6.7)$$

Якщо розглядати «експоненційно протікаючи» реакції, то відносна концентрація реагуючих речовин змінюється з часом як

$$\frac{c(t_2)}{c(t_1)} = e^{-k(t_2-t_1)}. \quad (6.8)$$

6.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 6.2.1. 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 (6.4), запишемо:

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

Логарифмуючи обидві його частини, отримаємо:

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

Приклад 6.2.2. 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 (6.4), запишемо:

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

звідки

$$\lg \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma; \quad T_2 - T_1 = t_2 - t_1, \quad t_2 = \frac{10 \lg(\tau_1/\tau_2)}{\lg \gamma} + t_1 = 34,4^\circ\text{C}.$$

Приклад 6.2.3. Користуючись рівнянням Арреніуса (6.5), 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, 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:

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

а потім продиференціюємо:

$$E_a \approx RT^2/10.$$

Приклад 6.2.4. Для реакції термічного розкладання N_2O_5 енергія активації дорівнює $103,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а передекспоненціальний множник в рівнянні Арреніуса дорівнює $4,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Розрахувати: а) період напіврозпаду реагенту за температури $T = 263 \text{ К}$; б) час, необхідний для завершення реакції на 90 % за $T = 323 \text{ К}$.

Розв'язок

Розрахуємо константи швидкості:

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

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

Використовуючи (6.8), де $t_2 - t_1 = \tau$, $1/2 = e^{-k_1 \tau/2}$, одержимо період напіврозпаду за температури $T = 263 \text{ К}$:

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

Аналогічно, час 90 %-ого завершення реакції за $T = 323 \text{ К}$:

$$\frac{1 - 0,9}{1} = e^{-k_2 \tau_{0,9}}, \quad \tau_{0,9} = \frac{\ln 10}{8,4 \cdot 10^{-4}} = 2740 \text{ с}.$$

6.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 6.3.1 За допомогою правила Вант-Гоффа обчисліть, за якої температури реакція закінчиться через 15 хв, якщо при 20°C на це потрібно 2 год. Температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 3.
- 6.3.2 Якою має бути енергія активації, щоб швидкість реакції збільшувалася в 3 рази зі зростанням температури на 10°C : а) при 300 K ; б) при 1000 K ?
- 6.3.3 В якому з випадків константа швидкості реакції збільшується в більшу кількість разів: при нагріванні від 0°C до 10°C або при нагріванні від 10°C до 20°C ? Відповідь обґрунтуйте за допомогою рівняння Арреніуса.
- 6.3.4 Використовуючи диференційну форму рівняння Арреніуса, вивести зв'язок між енергіями активації прямої та зворотної реакцій, в припущенні, що пряма та зворотна реакції – елементарні.
- 6.3.5 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 β разів. У скільки збільшилася константа швидкості першої реакції при нагріванні від T_1 до T_2 ?
- 6.3.6 Константа швидкості складної реакції виражається через константи швидкості елементарних стадій так: $k = k_1 k_2 / k_3$. Виразити енергію активації та передекспоненціальний множник складної реакції через відповідні величини, що відносяться до елементарних стадій.
- 6.3.7 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°C дорівнює $3,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$. Розрахувати константу швидкості при 310°C .

За якої температури константа швидкості дорівнюватиме

$$10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} ?$$

6.3.8 Для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа швидкості за температури

$$683 \text{ K} \text{ дорівнює } 0,0659 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}}, \text{ а за температури } 716 \text{ K} -$$

$$0,375 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}}. \text{ Знайти енергію активації цієї реакції та констан-}$$

ту швидкості за температури 700 K .

Додаток А:
Сталі Ван-дер-Ваальса

<i>Газ</i>	$a,$ $\frac{\text{л}^2 \cdot \text{бар}}{\text{моль}^2}$	$b,$ $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$
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 ₂	0,2476	26,61
N ₂	1,408	39,13
O ₂	1,378	31,83
Cl ₂	6,579	56,22
CO	1,505	39,85
CO ₂	3,640	42,67

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

Додаток Б:
Критичні параметри

<i>Газ</i>	T_{κ}, K	$P_{\kappa}, 10^5 \text{ Па}$
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 ₂	33,3	13,0

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

Додаток В:

Залежність коефіцієнта стисливості z_c від зведених тиску і температури

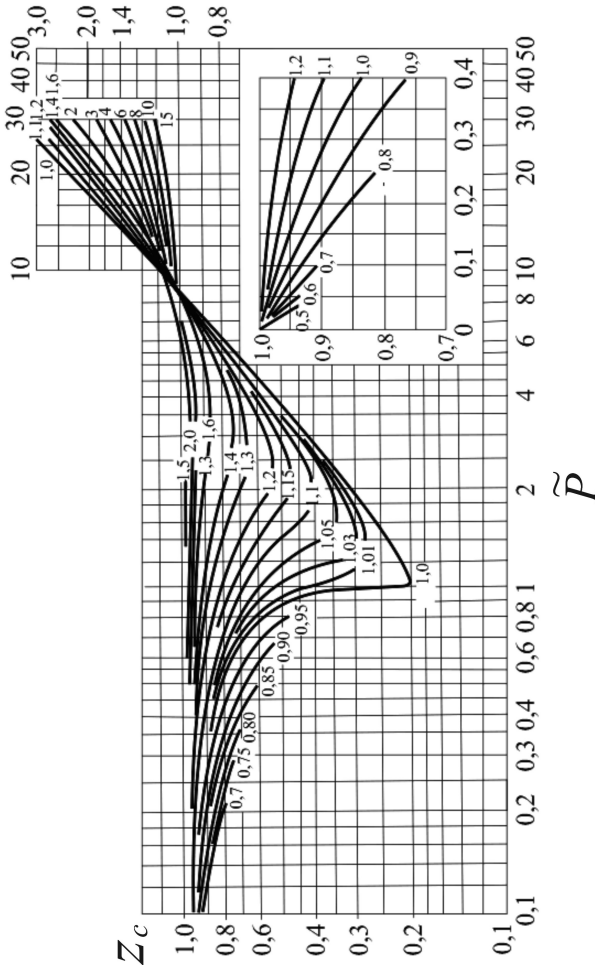


Рисунок В.1 – Універсальна експериментальна залежність коефіцієнта стисливості $z_c(\tilde{P})$ від зведеного тиску $\tilde{P} = P/P_k$ при заданій зведеній температурі $\tilde{T} = T/T_k$.