

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....	8
РОЗДІЛ 1. ВСТУП. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	9
1.1. Предмет, розділи та методи фізичної хімії.....	9
1.2. Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки.....	10
1.3. Форми обміну енергією: теплота та робота.....	15
1.4. Перший закон термодинаміки. Теплоємність	17
1.5. Розрахунок теплоти і роботи в основних термодинамічних процесах.....	20
РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ.....	24
2.1. Теплові ефекти хімічних реакцій	24
2.2. Закон Гесса.....	25
2.3. Термохімічні розрахунки	29
2.4. Залежність теплового ефекту реакції від температури	31
РОЗДІЛ 3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ	36
3.1. Зміст другого закону термодинаміки.....	36
3.2. Змінення ентропії в основних термодинамічних процесах.....	36
3.3. Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки.....	40
3.4. Залежність ентропії хімічної реакції від температури	44
РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ.....	47
4.1. Термодинамічні потенціали.....	47
4.2. Умови рівноваги системи.....	51
4.3. Рівняння Гіббса-Гельмгольца	53
4.4. Поняття про третій закон термодинаміки.....	55
РОЗДІЛ 5. ХІМІЧНА РІВНОВАГА	58
5.1. Поняття про хімічний потенціал	58
5.2. Константа хімічної рівноваги. Рівняння ізотерми хімічної реакції... ..	60
5.3. Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу	63
5.4. Хімічна рівновага у гетерогенних системах.....	67
РОЗДІЛ 6. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І ФАЗОВА РІВНОВАГА.....	70
6.1. Фазові переходи першого та другого роду.....	70
6.2. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса.....	71
6.3. Термодинамічні умови фазової рівноваги. Правило фаз	75
РОЗДІЛ 7. ФАЗОВА РІВНОВАГА В ОДНО- ТА ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ.....	81
7.1. Фазова рівновага в однокомпонентних системах. Діаграма стану води	81
7.2. Двокомпонентні системи. Поняття про фізико-хімічний аналіз	85
7.3. Діаграми стану найпростіших двокомпонентних систем	86

РОЗДІЛ 8. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	97
8.1. Закон Рауля й відхилення від нього	97
8.2. Діаграми станів. Перегонка рідин	102
8.3. Кріоскопія й ебуліоскопія	107
8.4. Розчинність газів у рідинах.....	109
РОЗДІЛ 9. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА	112
9.1. Поняття про енергію активації хімічної реакції	112
9.2. Основні поняття та визначення хімічної кінетики.....	114
9.3. Кінетична класифікація гомогенних хімічних реакцій	118
9.4. Способи визначення порядку реакції.....	127
РОЗДІЛ 10 ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ.....	131
10.1. Кінетика зворотних реакцій першого порядку.....	131
10.2. Кінетика паралельних реакцій першого порядку	134
10.3. Кінетика послідовних реакцій першого порядку.....	136
10.4. Елементи кінетики ланцюгових реакцій.....	138
10.5. Поняття про фотохімічні та радіаційно-хімічні реакції	142
10.6. Вплив температури на швидкість хімічної реакції	145
РОЗДІЛ 11. АДСОРБЦІЯ НА ОДНОРІДНІЙ ПОВЕРХНІ	150
11.1. Поняття про адсорбцію	150
11.2. Мономолекулярна адсорбція. Ізотерма адсорбції Ленгмюра	154
11.3. Полімолекулярна адсорбція. Рівняння BET.....	156
11.4. Енергетичні параметри адсорбції на однорідній поверхні	159
11.5. Взаємодія частинок в адсорбційному шарі та класифікація ізотерм адсорбції	160
РОЗДІЛ 12. КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ	164
12.1. Гетерогенні процеси: загальні уявлення.....	164
12.2. Поняття про дифузію. Закони дифузії	166
12.3. Кінетика гетерогенних реакцій за стаціонарною лінійною дифузією	168
12.4. Кінетика реакцій за нестаціонарною лінійною дифузією	171
12.5. Уявлення про топомічні реакції	173
12.6. Каталіз.....	177
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	182
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1. ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТАЛЬПІЇ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ	183
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2. ВИЗНАЧЕННЯ КРІОСКОПІЧНОЇ СТАЛОЇ ВОДИ.....	189
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3. ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ІНВЕРСІЇ САХАРОЗИ.....	194

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ЙОДИД-ІОНІВ ЙОНАМИ ФЕРУМУ(3+)	200
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5. ВИМІРЮВАННЯ ЕРС ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА	205
РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА	211
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	235
ДОДАТКИ.....	236

ВСТУП

Фізична хімія - наука, що вивчає і встановлює закономірності перебігу хімічних процесів. Основне її завдання - визначення напрямку хімічних процесів, характеру їх перебігу в часі та кінцевих результатів за різних умов проведення.

Встановлені нею закони дозволяють проводити кількісні розрахунки, які описують ті чи інші сторони хімічних реакцій, що відбуваються. Вивчення теоретичного матеріалу, безсумнівно, корисно для сучасного інженера, що працює як у галузі розробок електронної техніки та матеріалів для неї, так і у галузі конструювання і експлуатації хімічного і нафтохімічного обладнання.

Фізична хімія досить об'ємна дисципліна, вивчення розділів якої вимагає тривалого часу. Найявні навчальні плани дозволяють вивчати лише деякі основні її розділи. Структура курсу для різних спеціальностей неоднакова і, крім лекційних занять, може включати лабораторні та практичні роботи.

Лабораторний практикум із фізичної хімії є найважливішою частиною комплексного вивчення цієї фундаментальної хімічної дисципліни. Основною його складовою є можливість на власному досвіді перевірити дієвість теоретично обґрунтованих законів і правил, установити межі їх застосування. Крім того, робота в лабораторному практикумі сприяє формуванню навичок наукової діяльності.

Виконання кожної лабораторної роботи являє собою своєрідне наукове дослідження (на рівні, доступному студентові) з поставленням задачі, її теоретичним обґрунтуванням і експериментальною перевіркою.

Обробка експериментальних результатів повинна обов'язково проводитися сучасними математичними методами з використанням обчислювальної техніки. Варто зрозуміти основи використовуваних методів обробки експериментальних даних, вникнути в їх суть, намагатися зробити узагальнення і

застосувати отримані навички під час роботи в інших лабораторних практикумах.

Перед виконанням лабораторної роботи необхідно ознайомитися з загальними правилами техніки безпеки. Будь-яку лабораторну роботу можна розпочинати лише тоді, коли всі етапи її відомі і не викликають сумнівів, послідовність дій зрозуміла, усі реактиви і обладнання підготовлені.

При виконанні розрахункових завдань студентам слід користуватися наявними теоретичними розробками, вказівками до розв'язання, що є в кожній задачі, та сучасними засобами електронної техніки. Так, необхідні для виконання завдання графіки необхідно будувати за допомогою комп'ютера з виведенням на площину графіка рівняння побудованої кривої. Схвалюється повне розв'язання задачі на ЕОМ, однак обов'язково повинен бути відображений хід розв'язання.

Слід бути уважними при проведенні розрахунків: правильно виписувати дані з таблиць, слідкувати за тим, щоб в одній формулі містилися дані з однаковими розмірностями, грамотно проводити округлення отриманих результатів до оптимальної кількості знаків.

Комплексний підхід до вивчення основ фізичної хімії, безсумнівно, важливий для формування світогляду сучасного інженера.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 1. ВСТУП. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Питання

- 1.1. Предмет, розділи та методи фізичної хімії
- 1.2. Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки
- 1.3. Форми обміну енергією: теплота та робота
- 1.4. Перший закон термодинаміки. Теплоємність
- 1.5. Розрахунок теплоти і роботи в основних термодинамічних процесах

1.1 Предмет, розділи та методи фізичної хімії

Хімічні реакції пов'язані з різними фізичними процесами: теплопередачею, поглинанням або виділенням теплоти, поглинанням або випромінюванням світла, електричними явищами, зміною об'єму тощо. У хімічних реакціях пов'язані фізичні та хімічні явища, вивчення цього взаємозв'язку – основне завдання фізичної хімії. Головна увага у фізичній хімії приділяється дослідженню законів перебігу хімічних процесів, стану хімічної рівноваги, вивченню будови та властивостей молекул, що дозволяє вирішувати основне завдання фізичної хімії – передбачати проходження хімічного процесу і його кінцевий результат. Це дає можливість керувати хімічним процесом, тобто забезпечити більш швидке та повне проходження реакції. Такі найважливіші виробничі процеси, як синтез та окиснення аміаку, одержання сірчаної кислоти, виробництво етанолу з природного газу, крекінг нафти, одержання чавуну в доменних печах, виробництво металів, напівпровідників і композиційних матеріалів та багато інших, ґрунтуються на результатах фізико-хімічного дослідження реакцій, які є основою цих процесів.

Найбільш важливими розділами фізичної хімії є: хімічна термодинаміка і хімічна кінетика. Кожен розділ має свою

внутрішню структуру і досить часто розглядається окремо. Наприклад, у хімічній термодинаміці виділяють такі підрозділи: основні закони, термохімія, вчення про розчини, хімічну та фазову рівновагу тощо. Як окремі науки від фізичної хімії відокремилися колоїдна хімія і електрохімія.

Сьогодні фізична хімія – дисципліна зі своїми методами дослідження, яка є теоретичною базою прикладних хіміко-технологічних дисциплін. Вона ґрунтується на застосуванні методів квантової хімії, хімічної термодинаміки та хімічної кінетики.

1.2 Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки

Термодинаміка історично виникла як учення про теплові машини. У подальшому, коли з'ясувалося, що її основні положення мають принципове значення, термодинаміка сформувалася в окрему фундаментальну наукову дисципліну, яка вивчає взаємні перетворення теплоти, роботи і різних видів енергії. Термодинаміка базується на експериментально встановлених законах – принципах термодинаміки.

Хімічна термодинаміка застосовує положення та закони загальної термодинаміки для вивчення хімічних явищ. Сьогодні застосування термодинамічних методів для дослідження хімічних реакцій допомагає виявити реакції у системі, що розглядаються, при заданих температурі, тиску та концентраціях, які можуть проходити самочинно (тобто без затрат роботи ззовні), яка межа спонтанного їх проходження і як належить змінювати умови, щоб процес проходив у потрібному напрямку. На основі термодинамічних методів можна визначити також максимальну кількість роботи, яка може бути одержана від системи, або мінімальну кількість роботи, яку необхідно затратити ззовні для здійснення процесу. Разом з тим термодинамічні методи дозволяють визначити теплові ефекти різних процесів.

Все це має велике значення і для теоретичного дослідження, і для розв'язання задач прикладного характеру.

Одним із основних понять хімічної термодинаміки є поняття термодинамічної системи. **Система** – це тіло або група тіл, які взаємодіють енергетично і уявно або фізично відділені від тіл, що їх оточують. Тіла, які оточують термодинамічну систему, називаються **зовнішнім, або навколишнім середовищем**.

Системи за обміном із навколишнім середовищем речовиною та енергією поділяються на ізольовані, закриті та відкриті. **Ізольована система** не обмінюється з навколишнім середовищем ані речовиною, ані енергією. **Закрита система** обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією. **Відкрита система** обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією.

Системи за фазовим складом поділяються на гомогенні та гетерогенні. **Гомогенна система** – це система, всередині якої немає поверхонь, що відокремлюють одні частини системи від інших (суміші газів).

Гетерогенна система – це система, яка складається з двох або декількох частин, різних за фізичними властивостями або за хімічним складом та відмежованих поверхнями розподілу (лід та вода, рідина та її пара, дві рідини, які не змішуються).

Фаза – це гомогенна частина гетерогенної системи, яка має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відокремлена від інших частин поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібна зміна її властивостей. Фази бувають тверді, рідкі та газоподібні.

Компонент термодинамічної системи – це деяка речовина, що входить до системи, яку можна виділити із системи і яка може існувати у вільному стані.

Стан термодинамічної системи може визначатися сукупністю її фізичних та хімічних властивостей. Усі величини, які

характеризують будь-яку властивість системи, що розглядається, називаються **термодинамічними параметрами**. Стан термодинамічної системи, яка складається з чистої речовини і перебуває в рівновазі, визначається параметрами P , V , T . Зв'язок між цими параметрами за відсутності силових полів у загальному вигляді описується рівнянням $f(P, V, T) = 0$. Це рівняння називається **рівнянням стану**. Для визначення стану термодинамічної системи за відсутності будь-якої дії з боку навколишнього середовища достатньо задати два параметри. Третій параметр може визначитися з рівняння стану. Задані параметри називаються **незалежними параметрами**.

Найпростішим рівнянням стану є рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона):

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

де P – тиск; T – температура; V – молярний об'єм; n – кількість моль ідеального газу; R – універсальна газова стала. Розраховуємо R . Відповідно до закону Авогадро 1 моль будь-якого газу при $T = 273 \text{ K}$ і $P^0 = 101325 \text{ Па}$ займає об'єм $V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, тоді

$$R = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{101325 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Універсальна газова стала за фізичним змістом є роботою, яку здійснює один моль газу при нагріванні його на один градус при постійному тиску.

У реальному газі при збільшенні його густини, значному підвищенні тиску та зниженні температури параметри газу змінюються більш складним способом. Рівняння Ван-дер-Ваальса є найпростішим, що якісно та правильно відбиває різницю між реальним та ідеальним газом:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT. \quad (1.2)$$

На відміну від рівняння Менделєєва-Клапейрона в цьому рівнянні враховуються міжмолекулярна взаємодія a/V^2 та об'єм молекул b .

Найбільш теоретично обґрунтованим рівнянням стану реального газу є рівняння з віріальними (силовими) коефіцієнтами

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots), \quad (1.3)$$

де B, C, D, \dots - віріальні коефіцієнти, що обумовлені відповідно парними (B), потрійними (C), четвереними (D) тощо зіткненнями молекул, які є для даного реального газу функціями однієї лише температури.

Термодинамічна система за визначених умов може перейти у стан, який характеризується постійністю її параметрів за часом. Такий стан системи називається станом **рівноваги**. Стан системи, у якому відсутня рівновага, називається **нерівноважним**.

Зміна стану термодинамічної системи, що пов'язана зі змінами її параметрів, називається **термодинамічним процесом**. Процес зміни стану системи може бути рівноважним і нерівноважним. **Рівноважним** називається процес, який розглядається як безперервний ряд рівноважних станів системи. В усіх частинах такої системи тиск, температура, питомий об'єм та інші фізичні властивості однакові. Процес, в якому система проходить через нерівноважні стани, називається **нерівноважним процесом** (рис. 1.1).

Термодинамічні процеси бувають **оборотними** та **необоротними**. **Оборотним** є рівноважний процес, якщо при проходженні його у зворотному напрямку система приходить у початковий стан і у навколишньому середовищі при цьому не відбувається ніяких змін. Процеси, які не задовольняють цю умову, є **необоротними**. До них належать всі нерівноважні

процеси, а також рівноважні процеси, які допускають оборотність, але зі зміною навколишнього середовища.

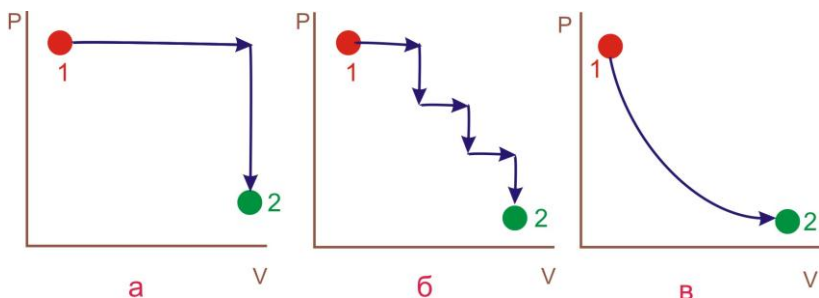


Рисунок 1.1 – Схеми ізотермічних процесів розширення газу: а, б – нерівноважні; в – рівноважні

У термодинаміці розрізняють чотири типи процесів у залежності від умов їх проходження (рис.1.2):

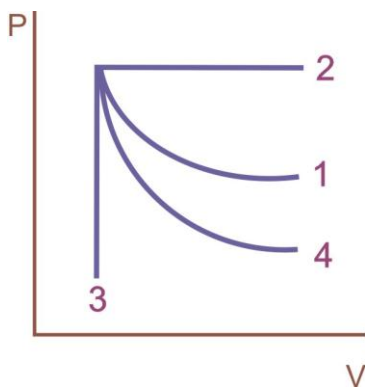


Рисунок 1.2 – Графіки основних термодинамічних процесів: 1 – ізотермічний ($T = \text{const}$, а тому $RT = PV = \text{const}$); 2 – ізобаричний ($P = \text{const}$); 3 – ізохоричний ($V = \text{const}$); 4 – адіабатичний ($\Delta Q = 0$).

У хімічній термодинаміці важливе значення мають ізобарно-ізотермічний ($P, T = \text{const}$) і ізохорно-ізотермічний ($V, T = \text{const}$) процеси.

Найважливішою характеристикою термодинамічної системи є її внутрішня енергія U , яка являє собою суму енергій поступального, обертального та коливального руху молекул, потенційної енергії сил взаємодії між молекулами, енергії внутрішньомолекулярної, внутрішньоатомної, внутрішньоядерної та інших видів енергії. Однак у поняття внутрішньої енергії не входять кінетична та потенційна енергія системи як цілого.

Внутрішня енергія є функцією стану системи. **Функція стану системи** – це функція, зміна якої не залежить від шляху проходження процесу, а залежить лише від початкового та кінцевого станів системи, тобто

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

Інша термодинамічна функція, яка так само є функцією стану системи і має велике значення, - це ентальпія H , що пов'язана із внутрішньою енергією співвідношенням $H=U+PV$.

Слід відзначити, що абсолютні величини внутрішньої енергії і ентальпії систем не можуть бути знайдені, але для застосування хімічної термодинаміки для вивчення хімічних явищ важливо знати тільки їх зміну при переході системи з одного стану в інший. Очевидно, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Враховуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона $PV=nRT$, при $T=\text{const}$ одержуємо $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$.

1.3 Форми обміну енергією: теплота та робота

У хімічній термодинаміці розглядаються два основних способи обміну енергією між системою і навколишнім середовищем: обмін енергією у вигляді теплоти і обмін енергією у вигляді роботи. Перший спосіб обміну енергією здійснюється при безпосередньому контакті тіл, які мають різну температуру. При цьому енергія передається від тіл з більшою температурою до тіл з меншою температурою.

Теплота процесу – це енергія, яка передається одним тілом іншому при їх взаємодії, що залежить тільки від темпе-

ратур цих тіл і яка не пов'язана з перенесенням речовини. У термодинаміці прийнято енергію, одержану системою у формі теплоти, називати **підведеною теплотою** і мати за **позитивну**, а віддану – називати **відведеною** і мати за **негативну**. Це правило знаків для теплоти.

Другий спосіб обміну енергією обумовлений наявністю силових полів або зовнішнього тиску. При такому обміні термодинамічне тіло повинно рухатися в силовому полі або під дією зовнішнього тиску змінювати свій об'єм. Такий спосіб обміну енергією називається передачею енергії у **вигляді роботи**, а енергія, яка передається одним тілом іншому при їх взаємодії, що не залежить від температури цих тіл і не пов'язана безпосередньо з перенесенням тепла від одного тіла до іншого, називається **роботою процесу**. Правило знаків для роботи: роботу вважають за **позитивною**, якщо вона здійснюється системою щодо навколишнього середовища, і **негативною**, якщо її здійснює навколишнє середовище щодо системи.

Робота визначається добутком шляху, який проходить система під дією будь-якої сили, на цю силу. Уявимо собі циліндр із рухомим поршнем площею S (рис.1.3). Поршень навантажений і утворює тиск P . Очевидно, що сила, яка діє на поршень, буде дорівнювати PS . Якщо поршень перемістився на елементарну відстань dh , то при цьому виконується елементарна робота $\delta A = PSdh$. Але $S \cdot dh = dV$, тому $\delta A = PdV$. Остаточна робота визначається інтегруванням цього рівняння:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV , \quad (1.4)$$

де V_1 і V_2 – об'єми відповідно початкового та кінцевого станів.

У діаграмі $P - V$ робота характеризується площею, розміщеною під кривою, яка описує шлях процесу (рис.1.4). З рисунка видно, що **робота не є функцією стану системи**, оскільки залежить від шляху процесу. **Те саме можна сказати і про теплоту**. Таким чином, елементарна теплота δQ та елеме-

нтарна робота δA не являють собою повних диференціалів параметрів стану і є лише нескінченно малими кількостями теплоти і роботи. В хімічній термодинаміці теплоту і роботу виражають у Дж/моль.

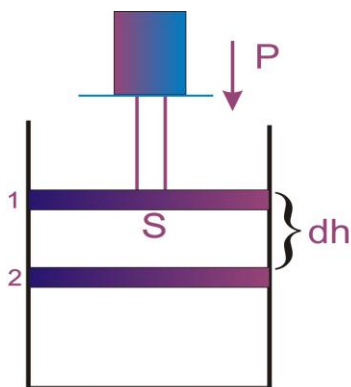


Рисунок 1.3 – Робота сил стиснення (розширення)

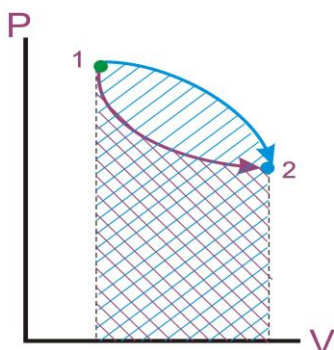


Рисунок 1.4 – Графічне подання роботи

1.4 Перший закон термодинаміки. Теплоємність

Перший закон термодинаміки являє собою постулат, який випливає з багатовікового досвіду людства. Існує декілька формулювань першого закону термодинаміки, які рівноцінні одне одному і впливають одне з одного. Перший закон термодинаміки безпосередньо пов'язаний із законом збереження енергії: в будь-якій ізольованій системі запас енергії залишається постійним. Звідси випливає закон еквівалентності різних форм енергії: різні форми енергії переходять одна в одну в строго еквівалентній кількості.

Перший закон термодинаміки можна сформулювати так: **вічний двигун першого роду неможливий, тобто немо-**

жливо побудувати машину, яка виконувала б механічну роботу, не витрачаючи на це відповідної кількості енергії.

Як уже зазначалося, система може обмінюватися енергією з навколишнім середовищем у формі теплоти і роботи. Досвід показує, що зміна внутрішньої енергії системи дорівнює алгебраїчній сумі цих двох величин, тобто для нескінченно малих змін

$$dU = \delta Q - \delta A . \quad (1.5)$$

Знак “мінус” перед величиною роботи відповідає розглянутому правилу знаків. Вираз часто записують у вигляді

$$\delta Q = dU + \delta A . \quad (1.6)$$

Ці обидва вирази є математичними формами першого закону термодинаміки, який можна сформулювати так:

теплота, яка поглинається системою, витрачається на зміну внутрішньої енергії та здійснення системою роботи.

Для випадку, коли єдиним видом роботи, яку здійснює система, є робота сил розширення,

$$\delta Q = dU + PdV . \quad (1.7)$$

У термодинаміці важливе значення має властивість системи, яка одержала назву – теплоємність. **Теплоємність** – це кількість наданої системі теплоти, віднесена до спостережуваного при цьому підвищення температури. Розрізняють середню \bar{C} та істинну C теплоємності:

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{і} \quad C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} . \quad (1.8)$$

Знайдемо зв’язок між ними:

$$\delta Q = CdT \quad \text{і} \quad \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} CdT . \quad (1.9)$$

Підставляючи значення ΔQ у вираз для \bar{C} , отримаємо

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} C dT . \quad (1.10)$$

Теплоємність, як правило, розраховують або на 1 кг речовини (питома теплоємність), або – на 1 моль (молярна). У фізичній хімії використовують переважно молярні величини.

Для газів істотне значення мають теплоємності при постійному об'ємі C_V та при постійному тиску C_P .

При $V = \text{const}$ $\delta Q = dU$ і

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT} . \quad (1.11)$$

При $P = \text{const}$ та $H = U + PV$, або $U = H - PV$, знаходимо $dU = dH - PdV$ і підставляємо це значення у формулу для першого закону термодинаміки. Отримуємо

$$\delta Q = dH - PdV + PdV = dH. \quad (1.12)$$

Отже,

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \frac{dH}{dT} . \quad (1.13)$$

Щоб знайти зв'язок між C_P та C_V , слід продиференціювати за температурою вираз $H = U + PV$:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} . \quad (1.14)$$

Для одного моля ідеального газу $\frac{d(PV)}{dT} = R$ і $C_P = C_V + R$

або

$$C_P - C_V = R. \quad (1.15)$$

Теплоємність підлягає **правилу адитивності**:

теплоємність складних термодинамічних систем дорівнює сумі теплоємностей їх складових частин:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_k.$$

Залежність теплоємності індивідуальних речовин від температури, як правило, описують емпіричним степеневим рядом:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.16)$$

Для багатьох речовин коефіцієнти цього ряду наведені у таблицях (див. табл. 2.1).

1.5 Розрахунок теплоти і роботи в основних термодинамічних процесах.

1. Ізотермічний процес ($T = \text{const}$).

При $T = \text{const}$ $dT = 0$ і $dU = C_v dT = 0$, тобто $\delta Q_T = \delta A_T = PdV$.

Отже, вся підведена теплота витрачається на виконання роботи:

$$Q_T = A_T = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.17)$$

Для ідеального газу при $T = \text{const}$ $P_1 V_1 = P_2 V_2$, тобто

$$Q_T = A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.18)$$

2. Ізохоричний процес ($V = \text{const}$).

При $V = \text{const}$ $dV = 0$. Отже, $\delta A_V = PdV = 0$. Рівняння першого закону термодинаміки набуде такого вигляду: $\delta Q_V = dU = C_v dT$. Звідки

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (1.19)$$

Для знаходження цього інтеграла треба знати конкретний вид функції $C_V = f(T)$. Для ідеального газу $C_V = \text{const}$ і

$$Q_V = C_V(T_2 - T_1). \quad (1.20)$$

3. Ізобаричний процес ($P = \text{const}$).

У цьому випадку $\delta A_P = PdV$ і з урахуванням рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$A_P = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1). \quad (1.21)$$

Далі $\delta Q_P = dU + \delta A_P = C_V dT + R dT = (C_V + R)dT = C_P dT$ і

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT. \quad (1.22)$$

Для знаходження цього інтеграла потрібно знати конкретний вид функції $C_P = f(T)$. Для ідеального газу $C_P = \text{const}$ і

$$Q_P = C_P(T_2 - T_1). \quad (1.23)$$

4. Адіабатичний процес ($\Delta Q=0$).

Оскільки газ не отримує теплоти ззовні, робота при адіабатичному процесі виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії і газ охолоджується: $dU + \delta A = 0$ і $\delta A = -dU = -C_V dT$.

Для ідеального газу теплоємність не залежить від температури, тому для одного моля газу

$$A = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_V(T_2 - T_1) = C_V(T_1 - T_2). \quad (1.24)$$

Але із рівняння Менделєєва-Клапейрона $T_1 = P_1 V_1 / R$ і $T_2 = P_2 V_2 / R$.

Отже,

$$A = \frac{C_V}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2). \quad (1.25)$$

І оскільки $C_P - C_V = R$, то $A = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$, або

$$A = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1), \quad (1.26)$$

де $\gamma = C_P / C_V$.

5) Ізобарно-ізотермічний процес ($P, T = \text{const}$).

Як і у випадку ізотермічного процесу (див. п. 1):

$$\delta Q = dU + PdV = PdV = \delta A.$$

Звідки

$$Q_{P,T} = A_{P,T} = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = \Delta nRT. \quad (1.27)$$

Таким чином, виведені в цьому розділі співвідношення дозволяють розрахувати теплоту і роботу в різних процесах з використанням основних термодинамічних параметрів.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення понять: "система", "фаза", "компонент".
2. Наведіть класифікацію систем.
3. Напишіть рівняння стану ідеального і реального газів.

4. Дайте визначення поняття «термодинамічний процес». Наведіть класифікацію процесів.
5. Дайте визначення функції стану системи.
6. Дайте визначення теплоти і роботи. Сформулюйте правило знаків для теплоти і роботи.
7. Сформулюйте перший закон термодинаміки і запишіть його математичну формулу.
8. Дайте визначення теплоємності.
9. Виведіть вирази для ізобарної та ізохорної теплоємності і співвідношення, що їх зв'язує.
10. Запишіть вираз для температурної залежності теплоємності.

РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

Питання

- 2.1 Теплові ефекти хімічних реакцій
- 2.2 Закон Гесса
- 2.3 Термохімічні розрахунки
- 2.4 Залежність теплового ефекту реакції від температури

2.1. Теплові ефекти хімічних реакцій

Термохімією називається розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого закону для обчислення теплових ефектів різних фізико-хімічних процесів: хімічних реакцій, фазових переходів, процесів кристалізації, розчинення тощо. У практиці найбільш вимогливими є термохімічні розрахунки теплового ефекту хімічної реакції.

Тепловим ефектом хімічної реакції називається кількість теплоти, яка виділяється (екзотермічні реакції) або поглинається (ендотермічні реакції) при незворотному проходженні реакції, коли єдиною роботою є тільки робота розширення газу.

Отже, для хімічних реакцій справедливе співвідношення першого закону термодинаміки:

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

де Q – тепловий ефект хімічної реакції; $\delta A = PdV$ – робота, що здійснюється системою в ході реакції.

Тепловий ефект хімічної реакції, яка проходить при постійному об'ємі, називається ізохорним тепловим ефектом та позначається Q_V . Оскільки в цьому випадку $PdV=0$, то

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.2)$$

Отже, тепловий ефект хімічної реакції, яка проходить при постійному об'ємі, дорівнює зміні внутрішньої енергії системи.

Ізобарний тепловий ефект реакції (Q_p) можна отримати, проінтегрувавши рівняння (2.1):

$$Q_p = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} PdV = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = H_2 - H_1$$
$$Q_p = \Delta H. \quad (2.3)$$

Ізобарний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює зміні ентальпії системи.

Таким чином, ізохорний та ізобарний теплові ефекти дорівнюють змінам функцій стану. Отже, не залежать від шляху процесу, а визначаються тільки початковим та кінцевим станами системи. Незалежність теплових ефектів реакції від їхнього шляху встановлена російським ученим академіком Г. І. Гессом у 1840 році на підставі експериментальних даних.

2.2. Закон Гесса

Закон Гесса доводить, якщо із даних вихідних речовин можна різними шляхами отримати задані кінцеві продукти, то незалежно від шляху одержання, тобто від кількості та виду проміжних реакцій, сумарний тепловий ефект для всіх шляхів буде той самий.

Іншими словами, тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від виду і стану вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від шляху переходу.

Перевіримо зміст закону Гесса на прикладах. Оскільки найчастіше хімічні реакції проходять при постійному тиску, будемо їх тепловий ефект характеризувати зміною ентальпії ΔH . Уявимо процес перетворення вихідних речовин $A_1, A_2, A_3 \dots$ у продукти $B_1, B_2, B_3 \dots$, причому це перетворення може бути здійснене різними шляхами:

1. Прямою реакцією перетворення речовин A в речовини B із тепловим ефектом ΔH_1 .
2. Реакцією, яка складається з двох стадій з тепловими ефектами ΔH_2 і ΔH_3 .

3. Сукупністю реакцій із тепловими ефектами ΔH_4 , ΔH_5 , ΔH_6 , ΔH_7 .

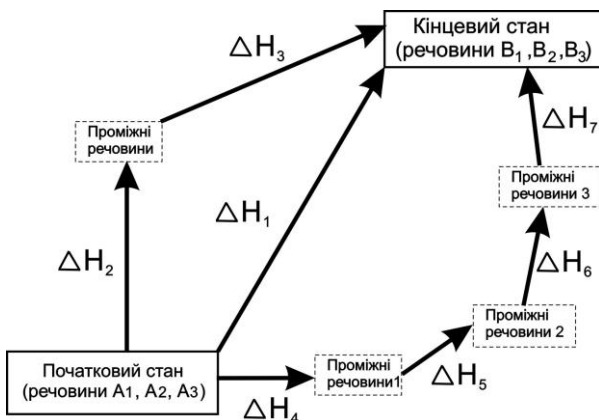


Рисунок 2.1. – Ілюстрація закону Гесса

Закон Гесса стверджує, що ці теплові ефекти зв'язані між собою співвідношенням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7.$$

Практичне значення закону Гесса полягає у тому, що він дозволяє обчислити теплові ефекти таких реакцій, для яких вони безпосередньо не можуть бути виміряні. Наприклад, тепловий ефект ΔH_X реакції $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ неможливо обчислити безпосереднім вимірюванням, оскільки одночасно з цією реакцією завжди проходить реакція утворення CO_2 . Для визначення ΔH_X використовуємо теплові ефекти таких реакцій:

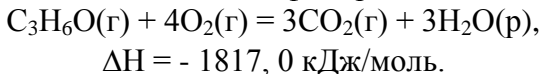


Відповідно до закону Гесса $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_X$ або $\Delta H_X = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -394,0 - (-284,0) = -110,0 \text{ кДж/моль}$.

Теплові ефекти хімічних реакції можуть бути виміряні й експериментально спеціальними приладами, які називаються **калориметрами**. Точні калориметричні вимірювання достат-

ньо трудомісткі та потребують багато часу. Тому їх проводять тільки у випадках неможливості використання закону Гесса.

При написанні термохімічних рівнянь зазначають агрегатний стан реагентів і тепловий ефект реакції:



Такий запис означає, що в результаті реакції 1 моль газоподібного ацетону $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ з 4 моль газоподібного кисню одержують 3 моль газоподібного CO_2 і 3 моль рідкої води. При цьому виділяється 1817,0 кДж теплоти на 1 моль ацетону.

Оскільки теплові ефекти залежать від фізичного стану речовин, що реагують, та умов, за якими проходить реакція, то для виконання термохімічних розрахунків теплові ефекти, обчислювані в термохімічних рівняннях, повинні бути одержані за будь-яких однакових умов, у протилежному разі не можуть бути порівнянні. Тобто такими умовами вважаються умови, за яких реакція проходить між речовинами, що перебувають у стандартних станах.

За стандартний стан окремих рідких та твердих речовин беруть їх сталий стан при температурі 298,15 К (25 °С) і тиску 101325 Па (1 атм), а для газів – такий їх стан, коли при тиску 101325 Па й температурі 298,15 К вони підпорядковуються рівнянню стану ідеального газу. Тому теплові ефекти реакцій за стандартних умов позначають ΔH^0_{298} .

Із закону Гесса випливають **висновки**, які мають велике практичне значення.

1. Тепловий ефект прямої реакції ΔH_1 дорівнює за величиною та протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції ΔH_2 , тобто $\Delta\text{H}_1 = - \Delta\text{H}_2$ (рис. 2.2 а).

2. Якщо проходять дві реакції з різними початковими станами, результатом яких є однаковий кінцевий стан, то різниця між їх тепловими ефектами являє собою тепловий ефект переходу з одного початкового стану в інший (рис. 2.2 б).

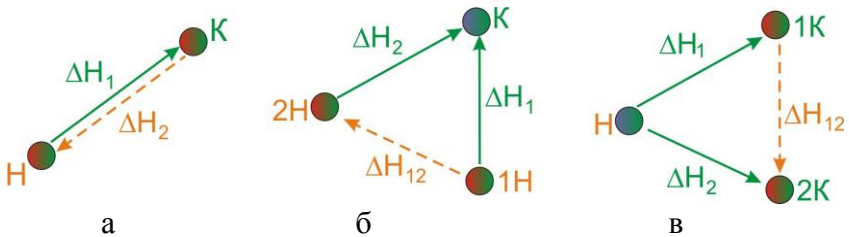
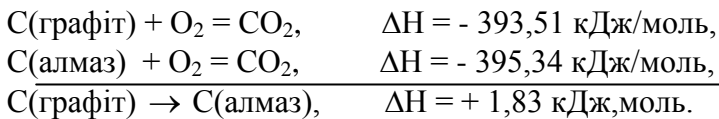


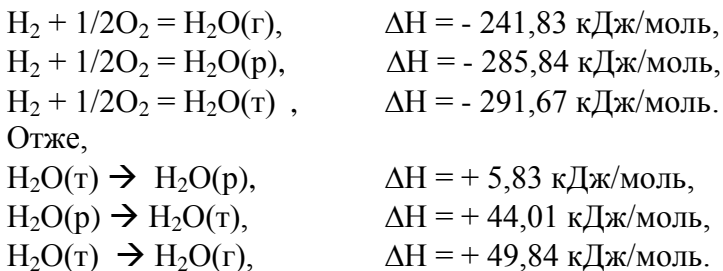
Рисунок 2.2 – Ілюстрація першого (а), другого (б) та третього (в) висновків із закону Гесса

Розглянемо класичний приклад визначення теплового ефекту перетворення графіту в алмаз за стандартних умов шляхом аналізу реакцій їх горіння:



3. Якщо проходять дві реакції, які приводять із одного початкового стану до різних кінцевих станів, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу із одного кінцевого стану в інший (рис. 2.2 в).

Наприклад, реакція горіння водню з утворенням одного моля води:

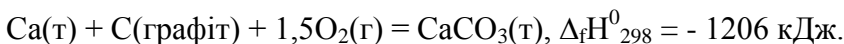


Ми отримуємо значення ентальпій плавлення, випарювання та сублімації води.

2.3. Термохімічні розрахунки

Закон Гесса дозволяє обчислити теплові ефекти процесів, для яких відсутні експериментальні дані. Це стосується не тільки хімічних реакцій, але й процесів розчинення, випарювання, сублімації, кристалізації та ін. При термохімічних розрахунках особливо значущі два види теплових ефектів: **ентальпія утворення та ентальпія згоряння сполук.**

Ентальпія утворення сполуки є тепловим ефектом реакції утворення одного моля даної сполуки із простих речовин за стандартних умов. Наприклад, стандартна ентальпія утворення $\Delta_f H$ карбонату кальцію – це тепловий ефект реакції



При цьому ентальпія утворення простих речовин (H_2 , O_2 , Ca , C та ін.) дорівнює нулю, а ентальпії утворення більшості відомих речовин можна відшукати в довідниках.

За значною кількістю стандартних ентальпій утворення можна обчислити теплові ефекти багатьох хімічних реакцій. При цьому використовують правило, яке випливає із закону Гесса:

тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми ентальпій утворення кінцевих речовин та суми ентальпій утворення вихідних речовин із урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.

Нехай хімічна реакція проходить відповідно до рівняння

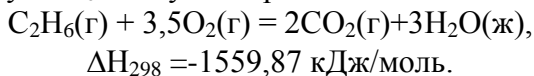


де a , b , c , d – коефіцієнти перед речовинами A , B , C , D .

Тоді

$$\Delta H = (c\Delta_f H_C + d\Delta_f H_D) - (a\Delta_f H_A + b\Delta_f H_B). \quad (2.4)$$

Для наочності розглянемо конкретний приклад. Реакція горіння етану C_2H_6 описується рівнянням



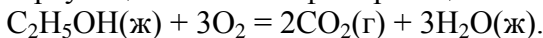
Обчислити ентальпію утворення етану, якщо відомі ентальпії утворення вуглекислого газу та води: $\Delta_f H_{298}(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}(H_2O) = -285,84 \text{ кДж/моль}$ (табл. 2.1).

Відповідно до закону Гесса маємо:

$$\Delta H_{298} = 2\Delta_f H(CO_2) + 3\Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(C_2H_6).$$

Звідси $\Delta_f H_{298}(C_2H_6) = 2\Delta_f H_{298}(CO_2) + 3\Delta_f H_{298}(H_2O) - \Delta H_{298} = 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-1559,87) = -84,67 \text{ кДж/моль}$.

Ентальпія згоряння сполуки – це тепловий ефект реакції окиснення даної сполуки киснем за стандартних умов із утворенням вищих оксидів елементів, що входять до складу цієї сполуки. Наприклад, стандартна ентальпія згоряння $\Delta_c H$ етилового спирту – це тепловий ефект реакції



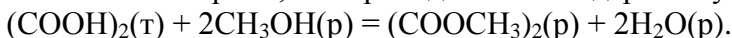
Продуктами згоряння є CO_2 , $H_2O(g)$ або $H_2O(ж)$, SO_3 та інші. Якщо серед продуктів реакції, крім оксидів, наявні інші речовини (наприклад, N_2 , HCl), то це спеціально обумовлюється. Ентальпії згоряння вищих оксидів та інших продуктів згоряння, а також кисню слід брати за нуль. За допомогою ентальпії згоряння можна також розрахувати теплові ефекти хімічних реакцій, використовуючи таке правило:

тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми ентальпій згоряння вихідних речовин та сумі ентальпій згоряння продуктів реакції з урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.

Для наведеної в цьому розділі абстрактної реакції

$$\Delta H = (a\Delta_c H_A + v\Delta_c H_B) - (c\Delta_c H_C + d\Delta_c H_D) \quad (2.5)$$

розрахуємо тепловий ефект реакції етерифікації щавлевої кислоти метиловим спиртом, яка проходить за стандартних умов:



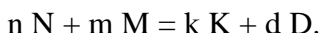
У довіднику знаходимо значення стандартних ентальпій згоряння речовин:

$$\begin{aligned}\Delta_c H[(\text{COOH})_2] &= -251,8 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_c H[(\text{CH}_3\text{OH})] &= -727,6 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_c H[(\text{COOCH}_3)_2] &= -1680,2 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_c H(\text{H}_2\text{O}) &= 0.\end{aligned}$$

Звідси $\Delta H_{298} = -251,8 + 2(-727,6) - (-1680,2) = -26,8 \text{ кДж/моль}$.

2.4. Залежність теплового ефекту реакції від температури

Розглянемо хімічну реакцію



Тепловий ефект цієї реакції при постійному тиску ΔH дорівнює різниці ентальпій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:

$$\Delta H = [k \Delta H(\text{K}) + d \Delta H(\text{D})] - [n \Delta H(\text{N}) + m \Delta H(\text{M})]. \quad (2.6)$$

Диференціюючи цю рівність за температурою T , отримуємо

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \left[k \frac{\partial \Delta H(\text{K})}{\partial T} + d \frac{\partial \Delta H(\text{D})}{\partial T} \right] - \left[n \frac{\partial \Delta H(\text{N})}{\partial T} + m \frac{\partial \Delta H(\text{M})}{\partial T} \right]. \quad (2.7)$$

Враховуючи, що

$$\partial H / \partial T = C_p, \quad (2.8)$$

маємо

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = [k C_p(\text{K}) + d C_p(\text{D})] - [n C_p(\text{N}) + m C_p(\text{M})]. \quad (2.9)$$

Позначаючи ΔC_p різницю теплоємностей кінцевих та вихідних речовин, що мають відповідні коефіцієнти, отримуємо

$$(\partial \Delta H / \partial T)_P = \Delta C_P. \quad (2.10)$$

Розглядаючи реакцію, що проходить при постійному об'ємі, можна аналогічним способом отримати:

$$(\partial \Delta U / \partial T)_V = \Delta C_V. \quad (2.11)$$

Знайдені співвідношення являють собою **рівняння Кірхгофа у диференціальному вигляді**. Розв'яжемо перше з цих рівнянь (розв'язок обох рівнянь однаковий). Розділяємо змінні й інтегруємо за температурою:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (2.12)$$

Отримуємо: $\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$ або

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (2.13)$$

Для розрахунку ΔH_{T_2} – теплового ефекту при температурі T_2 – необхідно знати ΔH_{T_1} й мати дані про теплоємності всіх учасників реакції в інтервалі температур від T_1 до T_2 .

За температуру T_1 зручно взяти 298К, оскільки для цієї температури є велика кількість довідкових даних. У цьому випадку можна записати

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT. \quad (2.14)$$

Отримане в інтегральному вигляді **рівняння Кірхгофа** дозволяє розраховувати теплові ефекти реакцій при різних температурах. Залежно від того, які дані про теплоємності є в до-

відкової літературі, отримане рівняння застосовують, використовуючи три наближення.

У **першому**, найгрубішому наближенні, припускають, що $\Delta C_p = 0$. У цьому випадку виявляється, що $\Delta H_T = \Delta H_{298}$, тобто тепловий ефект від температури не залежить.

У **другому**, більш точному наближенні, вважають, що різниця теплоємностей є постійна величина – $\Delta C_p = \text{const}$. Тому отримують:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298). \quad (2.15)$$

У **третьому**, найточнішому наближенні, враховують залежність теплоємностей від температури. Як уже зазначалося у цьому курсі, найточніше залежність теплоємності від температури можна описати степеневою функцією типу $C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$. Якщо відомі коефіцієнти цього рівняння для всіх учасників реакції, то

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2, \quad (2.16)$$

де

$$\Delta a = [k \cdot a(K) + d \cdot a(D)] - [n \cdot a(N) + m \cdot a(M)]. \quad (2.17)$$

Аналогічно розраховують Δb , Δc та $\Delta c'$. Розв'язок рівняння Кірхгофа приводить у цьому випадку до співвідношення:

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \\ - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Для термохімічних розрахунків необхідні табличні дані. У табл. 2.1 наведені деякі термодинамічні властивості невеликої кількості хімічних речовин.

Таблиця 2.1 – Термодинамічні властивості речовин

Речовина	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК	C_p^0 , Дж/мольК	$C_p = f(T)$, Дж/мольК			
				a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	c·10 ⁶
Br ₂ (р)	0	152,21	75,69	75,69	0	0	0
Br ₂ (г)	30,91	245,37	36,07	37,32	0,50	-1,26	0
C(алмаз)	1,83	2,37	6,11	9,12	13,22	-6,19	0
C(графіт)	0	5,74	8,54	16,86	4,77	-8,54	0
Cl ₂ (г)	0	222,98	33,93	37,03	0,67	-2,85	0
H ₂ (г)	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	0
N ₂ (г)	0	191,50	29,12	27,88	4,27	0	0
O ₂ (г)	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	0
S(монокл)	0,38	32,55	23,64	23,64	0	0	0
S(ромбіч)	0	31,92	22,68	22,68	0	0	0
S ₂ (г)	128,37	228,03	32,51	36,11	1,09	-3,51	0
CO(г)	-110,53	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	0
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	37,11	44,14	9,04	-8,54	0
COCl ₂ (г)	-219,50	283,64	57,76	67,15	12,03	-9,04	0
CaCO ₃ (г)	-1206,83	91,71	83,47	104,52	21,92	-25,94	0
CaO(г)	-635,09	38,07	42,05	49,62	4,52	-6,95	0
Ca(OH) ₂ (г)	-985,12	83,39	87,49	105,19	12,01	-19,00	0
HCl(г)	-92,31	186,79	29,14	26,53	4,60	1,09	0
H ₂ O(г)	-291,85	39,33	0	4,41	109,50	46,47	0
H ₂ O(р)	-285,83	69,95	75,30	39,02	76,64	11,96	0
H ₂ O(г)	-241,81	188,72	33,61	30,00	10,71	0,33	0
MgO(г)	-601,49	27,07	37,20	48,98	3,14	-11,44	0
Mg(OH) ₂ (г)	-924,66	63,18	76,99	46,99	102,85	0	0
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	0
NH ₄ Cl(г)	-314,22	95,81	84,10	0	0	0	0
NO(г)	91,26	210,64	29,86	29,58	3,85	-0,59	0
NOCl(г)	52,59	263,50	39,37	44,89	7,70	-6,95	0
NO ₂ (г)	34,19	240,06	36,66	41,16	11,33	-7,02	0
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	79,16	83,89	39,75	-14,90	0
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,70	0
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,17	311,29	77,40	87,91	16,15	-14,23	0
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	50,09	64,98	11,75	-16,37	0
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	35,71	14,32	74,66	0	-17,43
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	43,56	11,32	122,01	0	-37,90
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	229,49	52,64	5,75	175,11	0	-57,85
C ₆ H ₆ (г)	82,93	269,20	81,67	-21,09	400,12	0	-169,87
C ₆ H ₁₂ (г)	-123,14	298,24	106,27	-51,71	598,77	0	-230,00
CH ₃ OH(г)	-201,00	239,76	44,13	15,28	105,20	0	-31,04
CH ₃ CHO(г)	-166,00	264,20	54,64	13,00	153,50	0	-53,70
C ₂ H ₅ OH(г)	-234,80	281,38	65,75	10,99	204,70	0	-74,20
C ₂ H ₅ OH(р)	-276,98	160,67	111,96	0	0	0	0

Розрахунки за формулою 2.18 розглянемо на прикладі реакції $C_6H_6(г) + 3 H_2 = C_6H_{12}(г)$ для $T=800K$.

Спочатку обчислимо ΔH_{298}^0 . Для проведення розрахунку необхідно взяти в табл. 2.1 ентальпії утворення всіх речовин та підставити їх у формулу 2.4.

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - [\Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{C}_6\text{H}_6) + 3\Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{H}_2)] =$$

$$= -123,14 - (82,93 + 3 \cdot 0) = -206,07 \text{ КДж/моль} = -206070 \text{ Дж/моль}.$$

Інтегральне рівняння Кірхгофа для температури 800 К має вигляд

$$\Delta H_{800} = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta a(800 - 298) + \Delta b/2(800^2 - 298^2) +$$

$$+ \Delta c/3(800^3 - 298^3) - \Delta c' (1/800 - 1/298).$$

Δa , Δb , Δc і $\Delta c'$ необхідно розраховувати за законом Гесса, тобто із значення відповідної величини для продуктів реакції потрібно відняти значення цієї величини для вихідних речовин. Дані для такого розрахунку необхідно брати в табл. 2.1. Наприклад, розрахунок Δa проводять так:

$$\Delta a = a(\text{C}_6\text{H}_{12}) + [a(\text{C}_6\text{H}_6) + 3 a(\text{H}_2)] =$$

$$= -51,71 - [-21,09 + 3 \cdot 27,28] = -112,46 \text{ Дж/мольК}.$$

При розрахунку Δb , Δc , $\Delta c'$ зверніть увагу, що в табл.2.1 значення b , c і c' помножені на величину 10^{-x} (10^{+x}). Дійсні ж значення цих величин повинні бути помножені на 10^{+x} (10^{-x}).

Результати розрахунків:

Δa	Δb	$\Delta c'$	Δc	$\Delta H_{800}, \text{ Дж/моль}$
-112,46	$188,87 \cdot 10^{-3}$	$-1,50 \cdot 10^5$	$-60,13 \cdot 10^{-6}$	-220520

Питання для самоперевірки

1. Що називається тепловим ефектом хімічної реакції?
2. Які два види реакцій розглядаються в термохімії?
3. Які два види теплових ефектів Вам відомі?
4. Сформулюйте закон Гесса.
5. Сформулюйте три наслідки із закону Гесса.
6. Дайте визначення стандартних умов.
7. Як розраховують теплові ефекти реакцій із використанням ентальпій утворення речовин?
8. Як розраховують теплові ефекти реакцій із використанням ентальпій згоряння речовин?
9. Запишіть рівняння, що показує залежність теплоємності речовини від температури.
10. Запишіть інтегральне рівняння Кірхгофа. Наведіть його у вигляді, що використовується для розрахунків.

РОЗДІЛ 3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Питання

- 3.1. Зміст другого закону термодинаміки
- 3.2. Змінення ентропії в основних термодинамічних процесах
- 3.3. Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки
- 3.4. Залежність ентропії хімічної реакції від температури

3.1. Зміст другого закону термодинаміки

Усі процеси, які можна уявити, поділяються на **самочинні, несамочинні та рівноважні**. У природі, що нас оточує, постійно спостерігається самочинне, одnobічне проходження природних процесів. Так, теплота завжди переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, рідина завжди прагне зайняти найнижчий рівень, гази прагнуть завжди розширитися тощо. І ці процеси самочинно проходять доти, поки в системі не встановиться рівновага. Експериментально доведено, що самочинного проходження цих процесів у зворотному напрямку не відбувається, тобто вони є незворотними.

Процеси, які є зворотними до **самочинних**, називаються **несамочинними**. Вони можуть відбуватися лише при витрачанні енергії ззовні або у поєднанні з самочинними процесами всередині системи. Система в результаті несамочинного процесу віддаляється від стану рівноваги.

Перший закон термодинаміки не дозволяє передбачити, чи буде процес **самочинним** або **несамочинним**. Так, самочинний перехід теплоти від холодного тіла до гарячого не суперечить першому закону термодинаміки. Йому не суперечать і такі процеси, як самочинний розподіл розчину на складові його речовини або самочинне стиснення газів.

На запитання, буде проходити чи ні цей процес, наприклад хімічна реакція, самочинно, якими параметрами буде характеризуватися система, коли перейде у стан термодинаміч-

ної рівноваги, можна отримати відповідь за допомогою **другого закону термодинаміки**.

Другий закон термодинаміки дозволяє логічним шляхом створити струнку систему співвідношень між параметрами стану системи, за допомогою яких можна отримати не тільки відповіді на зазначені запитання, але й цілий ряд інших фундаментальних результатів, які відіграють важливу роль у фізичній хімії, фізиці, техніці.

Основний зміст **другого закону термодинаміки** полягає у твердженні існування **ентропії** та її неспадання в ізольованій системі. Історично закон був отриманий спочатку в результаті аналізу роботи теплових машин.

Запропоновано багато різних формулювань другого закону термодинаміки. Усі вони рівноцінні та можуть бути виведені логічно один з одного. **Постулат Клаузіуса**, одне з формулювань другого закону термодинаміки, твердить:

єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути перехід теплоти від холодного тіла до гарячого.

Це твердження за своєю суттю еквівалентне такому (**постулат Томпсона**):

теплота найхолоднішого з тіл, що беруть участь у процесі, не може бути джерелом роботи.

Формулювання **Оствальда** стверджує, що

неможливе створення вічного двигуна другого роду.

Вічний двигун другого роду – це теплова машина, що виконує роботу тільки за рахунок поглинання теплоти із навколишнього середовища, але не передає частини її іншим тілам. При роботі такої машини закон збереження енергії не порушується, але створення такої машини неможливе.

Нарешті можна сформулювати другий закон термодинаміки, постулюючи існування деякої функції стану системи, що називається **ентропією (S)**:

існує функція стану системи (S), зміна якої таким чином пов'язана із поглинутою теплотою й температурою системи:

$\delta Q < TdS$ – для самочинних процесів,

$\delta Q = TdS$ – для оборотних процесів,

$\delta Q > TdS$ – для несамочинних процесів.

Звідси випливає, що в ізольованих системах, де можливі тільки самочинні або обернені процеси, ентропія не може зменшуватися, тобто $dS \geq 0$.

3.2. Зміна ентропії в основних термодинамічних процесах

Зміна ентропії в оборотному та необоротному процесах однакова, оскільки ентропія є функцією стану системи. Отже, щоб обчислити зміни ентропії в даному реальному процесі, необхідно цей процес подумки поділити на стадії, що проходять оборотно, та обчислити для них зміни ентропії за рівнянням для оборотних процесів. Узявши суму зміни ентропії на всіх стадіях, отримуємо зміни ентропії в реальному процесі (оборотному або необоротному).

Обчислимо зміну ентропії для різних процесів, урахувавши, що $dS = \delta Q/T$:

1. Ізотермічний процес ($T = \text{const}$).

$$\delta Q_T = PdV \text{ і } dS_T = PdV/T.$$

Звідси

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V \cdot T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (3.1)$$

Для фазового перетворення (плавлення, випарювання, кристалізація тощо), що завжди відбувається при постійній температурі, можна отримати

$$\Delta S_{ф.п} = \Delta H_{ф.п} / T_{ф.п}, \quad (3.2)$$

де $\Delta H_{ф.п}$ – теплота фазового переходу; $T_{ф.п}$ – температура фазового переходу.

2. Ізохоричний процес ($V = \text{const}$):

$$\delta Q_V = C_V dT \text{ і } dS_V = \frac{C_V}{T} dT$$

Звідси

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \quad (3.3)$$

Для ідеального газу ($C_V = \text{const}$):

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.4)$$

3) Ізобаричний процес ($P = \text{const}$):

$$\delta Q_P = C_P dT \text{ і } dS_P = \frac{C_P}{T} dT.$$

Звідси

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT. \quad (3.5)$$

Для ідеального газу ($C_P = \text{const}$):

$$\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.6)$$

4. Адіабатичний процес.

В адіабатичному процесі $\delta Q = 0$. Тому $dS = 0$ і

$$S = \text{const}. \quad (3.7)$$

Таким чином, **адіабатичний рівноважний процес** можна назвати **ізоентропійним**.

5. Зміни ентропії ідеального газу.

Для оборотного процесу з ідеальним газом, в якому єдиним видом роботи є робота сил розширення, можна записати:

$$\delta Q = dU + PdV = nC_V dT + PdV. \quad (3.8)$$

Далі:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad (3.9)$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (3.10)$$

Для розрахунку зміни ентропії 1 моль індивідуальної речовини з урахуванням можливих фазових переходів використовують співвідношення

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_m} \frac{C_{p(TB)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(рід)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{вып}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T_2} \frac{C_{p(r)}}{T} dT. \quad (3.11)$$

Якщо у твердому стані речовина має більше однієї кристалічної модифікації, слід додати відповідні складові до правої частини рівняння.

На відміну від внутрішньої енергії та ентальпії для ентропії можна визначити абсолютні значення. Ця можливість не впливає з другого закону термодинаміки, а з'являється лише при використанні постулату Планка, відомого як третій закон термодинаміки.

3.3. Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки

Статистичний або ймовірнісний характер другого закону термодинаміки був відкритий Больцманом, який вивів зв'язок між ентропією та ймовірністю існування системи. Розглянемо спочатку поняття термодинамічної ймовірності.

Стан системи можна характеризувати значеннями термодинамічних параметрів – енергією, об'ємом, тиском тощо.

Ці параметри характеризують систему в цілому, тому визначають, як кажуть, **макростан** системи. Можна також описати систему, відмічаючи положення кожної частинки та її енергію. Визначеному значенню цих величин відповідає **мікростан** системи. Одному макростану системи може відповідати безліч мікростанів. Наприклад, якщо такий макростан характеризується енергією E , то вона може бути розподілена між N частинками різними способами. Так, якщо N_1 частинок мають енергію ε_1 кожна, N_2 – енергію ε_2 тощо, то

$$E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3 + N_4\varepsilon_4 + \dots$$

Одному й тому самому значенню E може відповідати різне розподілення частинок за енергіями, тобто різні мікростани.

Термодинамічна ймовірність W даного макростану дорівнює кількості мікростанів, відповідних цьому макростану.

Для розрахунку термодинамічної ймовірності використовують формулу

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_n!} . \quad (3.12)$$

Розглянемо як приклад дві однакові частинки в ящику, розподіленому на дві частини. Усі можливі розподілення цих частинок на два відділення наведені на рис. 3.1. Кожне розподілення є мікростаном системи. При рівномірному розподіленні частинок термодинамічна ймовірність $W = 2$, оскільки двом мікростанам відповідає один макростан. Для випадків а і г $W=1$.

Природно припустити, що за відсутності перегородки буде реалізований рівномірний розподіл частинок по всьому ящику. Такий розподіл більш ймовірний.

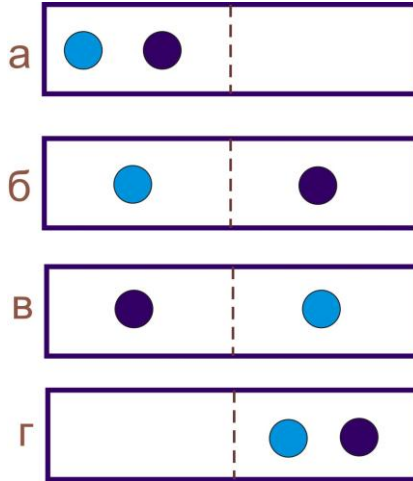


Рисунок 3.1 – Система з двох частинок

Зі статистичної точки зору другий закон термодинаміки може бути сформульований так:

самочинні процеси проходять у напрямі від менш ймовірних до більш ймовірних.

Оскільки під час перебігу в ізольованій системі самочинних необоротних процесів збільшується ентропія системи, то, очевидно, ентропія й термодинамічна ймовірність є взаємопов'язаними величинами. Знайдемо цей зв'язок.

Є дві системи, які мають ентропії S_1 і S_2 й термодинамічні ймовірності W_1 і W_2 . Поєднуючи ці системи в одну, можна стверджувати, що її термодинамічна ймовірність буде дорівнювати добутку ймовірностей $W_{12} = W_1 \cdot W_2$ (на підставі теорії ймовірності), а її ентропія – сумі ентропій $S_{12} = S_1 + S_2$ (на підставі властивості адитивності ентропії). Звідси, враховуючи, що $S_1 = S(W_1)$, $S_2 = S(W_2)$, $S_{12} = S(W_{12}) = S(W_1 \cdot W_2)$, можна записати

$$S(W_1 \cdot W_2) = S(W_1) + S(W_2). \quad (3.13)$$

Продиференціювавши цей вираз спочатку за W_1 (при $W_2 = \text{const}$), а потім за W_2 (при $W_1 = \text{const}$), отримуємо

$$W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_1), \quad W_1 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_2). \quad (3.14)$$

Помноживши перше рівняння на W_1 , а друге на W_2 , отримуємо

$$W_1 W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_1) W_1, \quad W_1 W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_2) W_2.$$

Привівнявши праві частини цих рівнянь, маємо

$$S'(W_1) W_1 = S'(W_2) W_2$$

або

$$S'(W) \cdot W = \text{const} = k. \quad (3.15)$$

Звідси

$$S'(W) = \frac{k}{W}. \quad (3.16)$$

З іншого боку, із $S = S(W)$ маємо $S'(W) = \frac{dS}{dW}$. Порівнюючи вирази, отримуємо

$$dS = k \frac{dW}{W}. \quad (3.17)$$

Інтегрування дає

$$S = k \ln W + \text{const}. \quad (3.18)$$

Значення сталої інтегрування, як було встановлено Планком, може бути прив'язане до нуля, а коефіцієнт пропорційності k у наведеній формулі є **сталюю Больцмана**. Таким чином, рівняння (рівняння **Больцмана**), що пов'язує ентропію з термодинамічною ймовірністю, набуває вигляду

$$S = k \ln W. \quad (3.19)$$

Статистичний характер другого закону термодинаміки дозволяє тлумачити ентропію як міру неупорядкованості системи. Повний порядок у системі спостерігається, коли розміщення кожного об'єкта, що входить у систему, суворо визна-

чено. Отже, може бути тільки один мікростан, що відповідає макростану системи.

Найбільший безлад спостерігається у газоподібних речовинах. Для них термодинамічна ймовірність та ентропія найбільші. Порядок збільшується при переході до рідини та ще більше – до кристалу. Так, ентропія одного моля води у твердому стані дорівнює $43,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, у рідкому – $66,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ та в газоподібному – $188,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Безумовно, мінімальне значення ентропії має кристал при нулі градусів за Кельвіном.

У більшості випадків виконується правило: чим твердіша речовина, тим нижча її ентропія. Так, стандартна ентропія алмазу становить $2,439 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, а графіту – $5,694 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Із статистичного тлумачення ентропії випливає, що збільшення ентропії ізольованої системи відображає тільки найбільш ймовірне проходження реальних процесів, перехід системи з менш ймовірного стану в більш ймовірний. **Однак статистичне тлумачення ентропії не виключає можливості переходу системи з більш ймовірного в менш ймовірний стан, тобто не виключає можливості процесів, що супроводжуються зменшенням ентропії ізольованої системи, хоча ймовірність таких процесів дуже мала.** Наприклад, розрахунки польського вченого М.Смолуховського показують, що коли маємо один кубічний сантиметр газу за нормальних умов, то тільки 1 раз упродовж 10^{140} років можна спостерігати 1% відхилення густини газу від рівноважного значення.

3.4. Залежність ентропії хімічної реакції від температури

Для розрахунку ентропії хімічної реакції для стандартної температури слід скористатися правилом, аналогічним правилу для розрахунку ентальпії хімічної реакції, а саме:

ентропія хімічної реакції дорівнює різниці стандартних ентропій продуктів реакції та стандартних ентропій вихідних речовин із урахуванням коефіцієнтів перед речовинами в рівнянні реакції.

Так, для реакції $n N + m M = k K + d D$

$$\Delta S_{298} = [kS_{298}^0(K) + dS_{298}^0(D)] - [nS_{298}^0(N) + mS_{298}^0(M)]. \quad (3.20)$$

Розрахунок ентропії хімічної реакції для нестандартної температури проводять за рівнянням, висновок якого аналогічний висновку рівняння Кірхгофа (2.14):

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3.21)$$

Це рівняння, як і рівняння Кірхгофа, може використовуватися в трьох наближеннях. У першому беруть $\Delta C_p = 0$, тобто вважають однаковими теплоємності початкових і кінцевих речовин. Отримують $\Delta S_T = \Delta S_{298}$.

При використанні другого наближення вважають, що ΔC_p не залежить від температури. У цьому випадку розраховують ΔC_p для стандартної температури за загальноприйнятою методикою, а рівняння (3.21) перетворюється на

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}. \quad (3.22)$$

Третє наближення базується на використанні точної залежності теплоємностей речовин від температури: $C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$. У цьому випадку

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2. \quad (3.23)$$

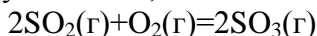
Розрахунок Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ проводять, як описано у розділі 2.4. Підставляючи (3.23) в рівняння (3.21), отримуємо

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2}{T} dT.$$

Або після інтегрування:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \quad (3.24)$$

Розрахунки за формулами 3.20, 3.22 і 3.24 для реакції



при $T = 928 \text{ К}$ привели відповідно до таких результатів:

$$\Delta S_{298} = -187,80 \text{ Дж/мольК,}$$

$$\Delta S_{928} = -177,66 \text{ Дж/мольК,}$$

$$\Delta S_{928} = -184,95 \text{ Дж/мольК.}$$

Питання для самоперевірки

1. Наведіть приклади таких процесів, які: а) є самочинними; б) не є самочинними; в) є оборотними.
2. Порівняйте відомі вам формулювання другого закону термодинаміки. Знайдіть спільне в цих формулюваннях.
3. Виведіть вирази для ентропії в основних термодинамічних процесах.
4. Дайте іншу назву адіабатичному процесу. Накресліть графіки чотирьох основних термодинамічних процесів у координатах $T - S$.
5. Виведіть рівняння Больцмана.
6. Дайте визначення мікро- і макростанів системи, термодинамічної ймовірності існування системи.
7. У яких межах може змінюватися термодинамічна ймовірність існування системи?
8. Поясніть ймовірнісний характер ентропії. Наведіть числові приклади.
9. Сформулюйте другий закон термодинаміки з урахуванням ймовірнісного характеру ентропії.
10. Чи можливий перебіг самочинних процесів у зворотному напрямі?

РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Питання

- 4.1. Термодинамічні потенціали
- 4.2. Умови рівноваги системи
- 4.3. Рівняння Гіббса-Гельмгольца
- 4.4. Поняття про третій закон термодинаміки

4.1. Термодинамічні потенціали

Перебіг багатьох хіміко-технологічних процесів відбувається за умов постійних тиску й температури, якщо вони здійснюються у відкритих апаратах, або за умов сталих об'єму й температури, якщо вони здійснюються у закритих апаратах, зокрема автоклавах. У фізичній хімії про напрямок процесу та рівновагу в системі при постійних тиску й температурі роблять висновок за енергією Гіббса або при постійних об'ємові й температурі – за енергією Гельмгольца. Це пов'язане з тим, що на практиці розгляд ізольованих систем і використання ΔS як критерію рівноваги та напрямку процесу є дуже незручним, оскільки розглядання ізольованої системи часто стикається зі значними складностями. Але за допомогою ентропії можна обчислити інші функції – енергію Гіббса та енергію Гельмгольца, які є критеріями рівноваги і напрямку процесу при постійних температурі й тиску або при постійних температурі й об'ємові відповідно.

Запишемо математичні вирази для першого та другого законів термодинаміки: $dU = \delta Q - \delta A$ і $\delta Q = TdS$.

Отже,

$$dU = TdS - \delta A. \quad (4.1)$$

Робота процесу в загальному випадку складається з корисної роботи $\delta'A$ та роботи сил розширення: $\delta A = \delta A' + PdV$.

Корисна робота має найбільше значення у зворотному процесі: $\delta A_M = \delta A'_M + PdV$, де A'_M – максимальна корисна робота; A_M – загальна (максимальна) робота процесу. Для оборотного процесу поєднане рівняння першого та другого законів термодинаміки може бути записане так:

$$dU = TdS - \delta A'_M - PdV$$

або

$$\delta A'_M = TdS - dU - PdV. \quad (4.2)$$

При $S, V = \text{const}$ рівняння (4.2) набуває вигляду

$$-dU = \delta A'_M$$

або

$$-\Delta U_{S,V} = A'_M, \quad (4.3)$$

тобто зменшення внутрішньої енергії у оборотному процесі при $S, V = \text{const}$ дорівнює максимальній корисній роботі.

При $S, P = \text{const}$ із рівняння (4.2) отримуємо:

$\delta A'_M = -(dU + PdV)$ або $\delta A'_M = -d(U + PV)$. Знаючи, що $U + PV = H$, після інтегрування маємо

$$-\Delta H_{S,P} = A'_M, \quad (4.4)$$

тобто зменшення ентальпії у оборотному процесі при $S, P = \text{const}$ дорівнює максимальній корисній роботі.

Визначимо роботу при постійних V і T . Рівняння (4.2) набуде вигляду $\delta A'_M = TdS - dU$ або $\delta A'_M = -d(U - TS)$. Величина, що міститься під знаком диференціала, є функцією стану системи, оскільки і внутрішня енергія, і ентропія – функції стану системи. Вона позначається літерою F і називається **енергією Гельмгольца**:

$$F = U - TS. \quad (4.5)$$

З урахуванням цього після інтегрування отримуємо

$$-\Delta F_{V,T} = A'_M, \quad (4.6)$$

тобто зменшення енергії Гельмгольца у оборотному ізохорно-ізотермічному процесі дорівнює максимальній корисній роботі.

При постійних температурі й тиску у праву частину рівняння (4.2) можна додати VdP і SdT , що дорівнюють нулю. Отримуємо

$$\delta A'_M = TdS + SdT - dU - PdV - VdP = -d(U - TS + PV). \quad (4.7)$$

Вираз у дужках є функцією стану. Він позначається буквою G і називається **енергією Гіббса**:

$$\mathbf{G = U + PV - TS = H - TS = F + PV.} \quad (4.8)$$

Відтак можна записати

$$-dG_{P,T} = \delta A'_M.$$

Після інтегрування отримуємо

$$-\Delta G_{P,T} = A'_M. \quad (4.9)$$

Отже, зменшення енергії Гіббса в оборотному ізобарно-ізотермічному процесі дорівнює максимальній корисній роботі.

Функція, спадання якої в оборотному процесі, що відбувається при постійних значеннях відповідних параметрів, дорівнює максимальній корисній роботі, називається **термодинамічним потенціалом**.

Таким чином, чотири функції стану U , H , F і G поєднані загальною назвою – термодинамічні потенціали. Співвідношення між ними можна зобразити графічно (рис. 4.1).

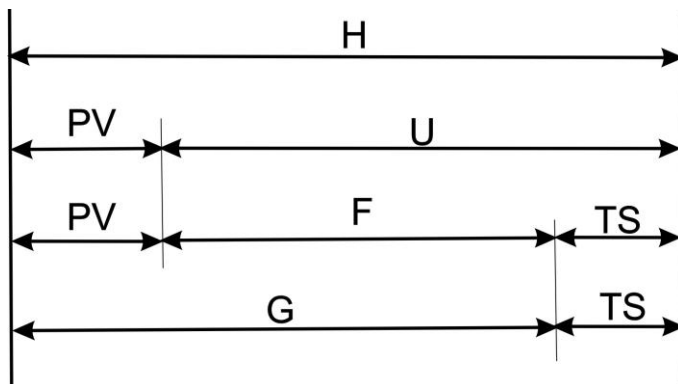


Рисунок 4.1– Співвідношення між термодинамічними потенціалами

Якщо єдиним видом роботи є робота сил розширення, то можна записати:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - PdV; \quad U=f(S,V), \\
 dH &= TdS + VdP; \quad H=f(S,P), \\
 dF &= -SdT - PdV; \quad F=f(T,V), \\
 dG &= -SdT + VdP; \quad G=f(T,P).
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

Змінні, від яких залежать термодинамічні потенціали, називаються **натуральними**.

Фізичний зміст диференціалів термодинамічних потенціалів залежить від того, які з чотирьох змінних взяти за сталі. Якщо змінюються тільки дві натуральні змінні, а дві інші (P і T) залишаються сталими, то змінювання внутрішньої енергії dU означає обмін енергією у вигляді теплоти й роботи. Зміна ентальпії dH (при постійних T і V) означає обмін тільки у вигляді тепла. Дійсно, перший доданок $TdS = \delta Q$, а другий доданок VdP при $V = \text{const}$ означає теплопередачу у ізохоричному процесі.

Зміна dF при зміні натуральних змінних і сталості S і P показує, що відбувається обмін енергією тільки у вигляді ро-

боти (величина SdT дорівнює роботі у рівноважному адиабатичному процесі).

Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу dG при зміні натуральних змінних і сталих S та V відбувається без обміну енергією між системою та навколишнім середовищем.

4.2. Умови рівноваги системи

Дотепер ми розглядали тільки рівноважні процеси. При нерівноважних процесах $\delta Q < TdS$, тому до правої частини рівнянь для диференціалів термодинамічних потенціалів увійдуть більші величини. Іншими словами, при нерівноважних процесах робота буде менша, ніж максимальна робота рівноважного процесу. У загальному випадку маємо:

$$\begin{aligned}dU &\leq TdS - PdV, \\dH &\leq TdS + VdP, \\dF &\leq -SdT - PdV, \\dG &\leq -SdT + VdP.\end{aligned}\tag{4.11}$$

Якщо взяти кожен функцію при сталих натуральних змінних, то отримуємо:

$$\begin{aligned}dU &\leq 0 \quad (S, V = \text{const}), \\dH &\leq 0 \quad (S, P = \text{const}), \\dF &\leq 0 \quad (T, V = \text{const}), \\dG &\leq 0 \quad (T, P = \text{const}).\end{aligned}\tag{4.12}$$

Наведені нерівності є умовами можливості самочинного перебігу процесів у термодинамічних системах:

у системі можуть самочинно проходити тільки ті процеси, що супроводжуються зменшенням термодинамічних потенціалів (за умови сталості відповідних натуральних змінних).

Отже, всі самочинні процеси ведуть до зменшення термодинамічних потенціалів. Ці процеси припиняться, коли потенціали набудуть мінімальних значень і система перейде у стан рівноваги. Математично ця умова рівноваги має вигляд:

$$\begin{aligned} dU = 0, d^2U > 0 \text{ при } S \text{ і } V = \text{const}, \\ dH = 0, d^2H > 0 \text{ при } S \text{ і } P = \text{const}, \\ dF = 0, d^2F > 0 \text{ при } T \text{ і } V = \text{const}, \\ dG = 0, d^2G > 0 \text{ при } T \text{ і } P = \text{const}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Найбільш важливими для практичного використання є дві останні умови. До цих умов можна додати умову максимуму ентропії за рівновагою

$$dS = 0, d^2S < 0 \text{ при } U \text{ і } V = \text{const}, \text{ або } H \text{ і } P = \text{const}.$$

На рисунку 4.2 наведено зміну трьох критеріїв напрямку процесу (S , G і F). Звідси випливає, що у стані рівноваги системи (точки B) всі три функції досягають екстремального значення: ентропія – максимуму, а енергії Гіббса та Гельмгольца – мінімуму. Лінії AB відповідають необоротному процесу, що відбувається самочинно, а лінії BC – несамочинному процесу, для здійснення якого необхідна енергія ззовні.

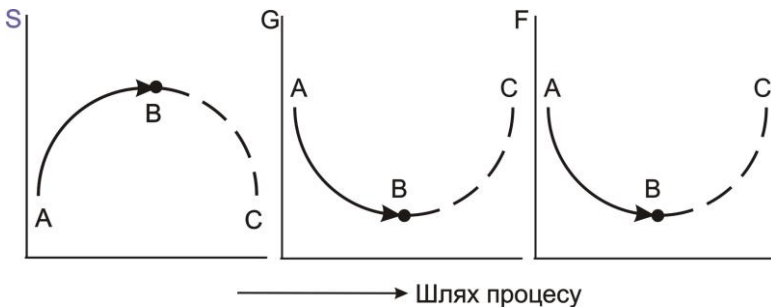


Рисунок 4.2 – Зміна ентропії, енергії Гіббса та енергії Гельмгольца при проходженні процесу

4.3. Рівняння Гіббса-Гельмгольца

Розглянемо енергію Гіббса як функцію температури й тиску:

$$G = f(T, P), \quad (4.14)$$

а енергію Гельмгольца як функцію температури та об'єму:

$$F = f(T, V). \quad (4.15)$$

Виразимо повні диференціали функцій G і F через часткові похідні :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP, \quad (4.16)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad (4.17)$$

З іншого боку,

$$dG = -SdT + VdP, \quad (4.18)$$

$$dF = -SdT - PdV. \quad (4.19)$$

Порівнюючи ці рівняння, отримуємо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P.$$

Отримані співвідношення дозволяють вивести ряд важливих рівнянь хімічної термодинаміки. Збільшення енергії Гіббса або енергії Гельмгольца можна виразити рівностями:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.20)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Але у відповідності до отриманих співвідношень

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \text{ і } \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S.$$

Отже,

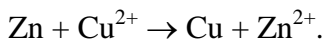
$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \text{ і } \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V. \quad (4.21)$$

Ці рівняння називаються рівняннями Гіббса – Гельмгольца. Вони дозволяють виявити температурну залежність роботи, що здійснюється при проходженні будь-якого процесу. Дійсно, при $V, T = \text{const}$ $\Delta F = -A'_M$, $\Delta U = Q_V$; при $P, T = \text{const}$ $\Delta G = -A'_M$, $\Delta H = Q_P$. Звідси

$$A'_M = -Q_V + T\left(\frac{\partial A'_M}{\partial T}\right)_V \text{ і } A'_M = -Q_P + T\left(\frac{\partial A'_M}{\partial T}\right)_P. \quad (4.22)$$

Слід підкреслити, що Q_V і Q_P належать до повністю нерівноважного процесу, в якому робота дорівнює нулю. Робота, що не дорівнює нулю, отримана у рівноважному процесі. Обидва процеси проходять між тими самими початковим та кінцевим станами. Таким чином, рівняння Гіббса-Гельмгольца встановлюють зв'язок між тепловими ефектами нерівноважних процесів і максимальними роботами рівноважних процесів.

Розглянемо застосування рівнянь Гіббса-Гельмгольца на прикладі роботи гальванічного елемента, в якому відбувається реакція



Корисна робота у цьому процесі досягає максимальної величини, якщо провести його оборотно, додаючи, наприклад, у ланцюг зустрічну напругу, що нескінченно мало відрізняється

від ЕРС нашого елемента. Робота перенесення електричного заряду дорівнює $A = n \cdot F \cdot E$, де n – валентність іона; F – стала Фарадея; E – електрорушійна сила елемента. Цю роботу отримуєть як наслідок хімічної реакції, яка в даному випадку відбувається термодинамічно оборотно. Можна цю саму реакцію провести повністю необоротно, просто розчиняючи цинкову пластину у розчині сульфату міді. Тоді $A = 0$. Теплота, що виділяється (поглинається) у цьому процесі, дорівнює $Q_p = \Delta H$. Рівняння Гіббса-Гельмгольца для такого процесу має вигляд

$$nFE = -Q_p + T \left(\frac{\partial nFE}{\partial T} \right)_p, \quad (4.23)$$

звідки

$$E = -\frac{Q_p}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (4.24)$$

тобто рівняння Гіббса-Гельмгольца дозволяє визначити залежність ЕРС гальванічного елемента від температури.

4.4. Поняття про третій закон термодинаміки

У 1906 р. В. Нернстом висловлена гіпотеза про те, що для конденсованих систем не тільки при абсолютному нулі, а й близько від нього значення енергії Гіббса й теплоти реакції однакові. Ця гіпотеза отримала назву **теплової теореми Нернста**:

$$\Delta G = Q_p. \quad (4.25)$$

Отже, перші похідні, що є тангенсами кутів нахилу дотичних до осей координат, повинні бути однаковими:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (4.26)$$

Експериментально встановлено, що при дуже низьких температурах властивості конденсованих систем не залежать від температури. Тому загальна дотична кривих $Q_P=f(T)$ і $\Delta G=\varphi(T)$ повинна проходити паралельно осі температур

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (4.27)$$

Із теплової теореми Нернста можна отримати ряд найважливіших висновків. Наприклад, відомо, що $\delta Q/dT=\Delta C$. Отже, можна сказати, що при абсолютному нулі алгебраїчна сума теплоємностей конденсованих систем дорівнює нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C = 0. \quad (4.28)$$

Це положення Нернст поширив і на самі теплоємності:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0. \quad (4.29)$$

Можна показати, що при абсолютному нулі температури зміна ентропії й сама ентропія конденсованих тіл дорівнюють нулю.

Висновки із положень теплової теореми перетворюють її в закон, що називається третім законом термодинаміки. За Нернстом цей закон формулюється так:

у будь-якому ізотермічному процесі, що проходить при абсолютному нулі температури, зміна ентропії системи дорівнює нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0.$$

Із теплової теореми Нернста випливає, що в області абсолютного нуля не відбувається теплообмін системи з навколишнім середовищем і що ряд функцій системи, наприклад U , H , F , G , C_P , C_V та інші, не залежать від температури. Отже, ще не досягнувши $T=0$, система набуває такого стану, при якому досягнення абсолютного нуля стає неможливим.

Відповідно до цього одне з формулювань **третього закону термодинаміки** може бути таким:

неможливо охолодити систему до температури абсолютного нуля шляхом відведення тепла; абсолютний нуль недосяжний.

Питання для самоперевірки

1. Напишіть вирази енергій Гіббса і Гельмгольца та поясніть, чи є ці функції функціями стану системи.
2. Дайте визначення поняття "термодинамічний потенціал". Напишіть усі вирази, що зв'язують один із одним термодинамічні потенціали.
3. Наведіть вирази для повних диференціалів чотирьох термодинамічних потенціалів.
4. Який фізичний зміст виразів для повних диференціалів термодинамічних потенціалів.
5. Напишіть математичні умови самочинності процесів.
6. Напишіть математичні умови рівноваги.
7. Виведіть рівняння Гіббса-Гельмгольца.
8. Який фізичний зміст мають рівняння Гіббса-Гельмгольца?
9. Сформулюйте теплову теорему Нернста.
10. Сформулюйте третій закон термодинаміки.

РОЗДІЛ 5. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Питання

- 5.1. Поняття про хімічний потенціал
- 5.2. Константа хімічної рівноваги. Рівняння ізотерми хімічної реакції
- 5.3. Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу
- 5.4. Хімічна рівновага в гетерогенних системах

5.1. Поняття про хімічний потенціал

На основі взаємозв'язку між термодинамічними потенціалами та параметрами системи припускалося, що маса системи незмінна. Тоді для визначення стану системи достатньо було задати дві незалежні змінні величини (наприклад, P і T , V і S тощо). У хімічних реакціях склад системи змінюється, частково речовина переходить з одного агрегатного стану в інший. У цьому випадку до незалежних змінних як складова входить ще й склад суміші.

Термодинамічні потенціали кожної частини такої системи можуть бути подані функцією двох змінних та кількості молів усіх речовин, що входять до системи. Наприклад:

$$U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (5.1)$$

Повний диференціал енергії Гіббса можна записати в цьому випадку так:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots$$
$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} dn_i. \quad (5.2)$$

Часткова похідна енергії Гіббса за кількістю молів будь-якого (i) компонента при незмінній кількості молів усіх інших компонентів (j) та при $P, T = \text{const}$ називається **хімічним потенціалом** цього компонента

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

З урахуванням цього співвідношення вираз для повного диференціала енергії Гіббса набуде вигляду

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (5.4)$$

Якщо реакція відбувається при постійних P і T , то

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (5.5)$$

Після інтегрування отримуємо

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i$$

$$G_i = \mu_i n_i, \quad (5.6)$$

тобто хімічний потенціал чистої речовини дорівнює енергії Гіббса одного моля цієї речовини.

За умови рівноваги $dG = 0$ і з (5.5) отримуємо

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (5.7)$$

Це рівняння називається **рівнянням Гіббса-Дюгема** і є загальною умовою рівноваги в системі зі змінною кількістю компонентів при постійних температурі та тиску.

Аналогічні міркування можна провести не тільки для енергії Гіббса, але й для внутрішньої енергії, ентальпії та енергії Гельмгольца. У цих випадках можна записати

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j}. \quad (5.8)$$

Таким чином, хімічний потенціал може бути виражений через часткову похідну будь-якого термодинамічного потенціалу за числом молей компонента, кількість якого змінюється при постійних значеннях відповідних незалежних змінних і числі молів всіх інших компонентів.

Дуже часто хімічний потенціал подають у вигляді

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i, \quad (5.9)$$

де $\mu_i^0(T)$ – стандартний хімічний потенціал ідеального газу при $P_i = 1$ атм.

Хімічний потенціал можна також виразити через концентрації:

$$\mu_i = \mu_{i1}^0(T) + RT \ln c_i. \quad (5.10)$$

Сталі μ_i^0 та μ_{i1}^0 поєднані між собою співвідношенням

$$\mu_{i1}^0(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln RT. \quad (5.11)$$

5.2. Константа хімічної рівноваги. Рівняння ізотерми хімічної реакції

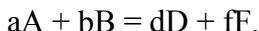
Усі хімічні реакції тією чи іншою мірою оборотні, тобто не відбуваються до кінця, до повного перетворення вихідних речовин у продукти. У реакційній суміші завжди відбуваються як пряма, так і зворотна реакції. В міру витрачання вихідних речовин швидкість прямої реакції зменшується; в міру накопичення продуктів зростає швидкість зворотної реакції. Коли ці швидкості зрівняються, встановиться динамічна рівновага: не буде відбуватися ні накопичення, ні витрачання вихідних

речовин та продуктів. Сумарна швидкість прямої та зворотної реакцій буде дорівнювати нулю. Подібна рівновага називається **хімічною рівновагою**.

Умовою хімічної рівноваги є загальна умова термодинамічної рівноваги в системі – рівняння Гіббса-Дюгема:

$$\sum \mu_i dn_i = 0.$$

Нехай у системі, що містить ідеальні гази А, В, D та F, проходить хімічна реакція



Тут a, b, d і f – стехіометричні коефіцієнти. Розраховуємо зміну енергії Гіббса цієї реакції. З урахуванням рівняння (5.6) одержуємо

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{исх}} = (G_D + G_F) - (G_A + G_B) = d\mu_D + f\mu_F - a\mu_A - b\mu_B. \quad (5.12)$$

Ураховуючи, що $\mu = \mu^0 + RT \ln P$, отримуємо

$$\Delta G = d\mu_D^0 + dRT \ln P'_D + f\mu_F^0 + fRT \ln P'_F - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 - aRT \ln P'_A - bRT \ln P'_B. \quad (5.13)$$

У цьому співвідношенні P'_A , P'_B , P'_D і P'_F – парціальні тиски компонентів А, В, D і F у довільний момент часу (ці тиски у міру проходження реакції змінюються: зменшуються для речовин А та В і збільшуються для речовин D та F).

Очевидно, що алгебраїчна сума стандартних значень хімічних потенціалів є стандартною зміною енергії Гіббса хімічної реакції ΔG^0 і з урахуванням цього

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P'_D{}^d P'_F{}^f}{P'_A{}^a P'_B{}^b}. \quad (5.14)$$

Якщо хімічна реакція досягла стану рівноваги, то енергія Гіббса реакції дорівнює нулю: $\Delta G = 0$, тому

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}. \quad (5.15)$$

Тут P_A , P_B , P_D , P_F – уже не довільні парціальні тиски, а парціальні тиски речовин А, В, D, F у момент установаження рівноваги, тобто постійні для таких умов величини. Отже, величина, що міститься під знаком логарифма, є величиною постійною. Вона позначається K_p і називається **константа хімічної рівноваги**

$$K_p = \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}. \quad (5.16)$$

З урахуванням цього

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (5.17)$$

Остаточно для енергії Гіббса цієї хімічної реакції можна записати

$$\Delta G = -RT (\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}). \quad (5.18)$$

Отримане співвідношення називається **рівнянням ізо-терми хімічної реакції**. За цим рівнянням можна розрахувати зміну енергії Гіббса для перетворення зазначених вище кількостей вихідних речовин у продукти при $P, T = \text{const}$. Якщо відома константа рівноваги хімічної реакції, легко оцінити знак виразу, що поданий у дужках у правій частині рівняння. Якщо перший член цього виразу більший від другого, то реакція буде проходити самочинно зліва направо, оскільки для цього процесу $\Delta G < 0$. В іншому випадку самочинно буде відбуватися зворотна реакція.

Якщо хімічна реакція відбувається в ідеальному розчині, тобто при $V, T = \text{const}$, то віддаленість реакції від рівноваги визначається величиною енергії Гельмгольца хімічної реакції

ΔF , і шляхом аналогічних міркувань можна отримати такі співвідношення:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c = -RT \ln \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b}, \quad (5.19)$$

$$K_c = \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b}, \quad (5.20)$$

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b}. \quad (5.21)$$

У цих рівняннях ΔF^0 – стандартна енергія Гельмгольца хімічної реакції; K_c – константа хімічної рівноваги, що виражена через рівноважні концентрації C_i речовин; C'_i – концентрації речовин у довільний момент часу. Останнє рівняння також має назву **рівняння ізотерми хімічної реакції**.

Константи K_p і K_c зв'язані між собою простим співвідношенням. Оскільки $P_i = C_i RT$, то

$$K_p = \frac{(C_D RT)^d (C_F RT)^f}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} = K_c (RT)^{d+f-a-b}. \quad (5.22)$$

Із цього співвідношення випливає, що $K_p = K_c$, коли реакція проходить без зміни кількості молів у газовій фазі, тобто коли $d+f = a+b$.

Величина константи хімічної рівноваги дозволяє відповісти на питання стосовно напрямку перебігу хімічної реакції. Так, якщо константа рівноваги більша за одиницю, це означає відповідно до рівняння ізотерми реакції можливість самочинного перебігу реакції у прямому напрямку. Якщо $K < 1$, то реакція буде спонтанно проходити у зворотному напрямку.

5.3. Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

Зміни зовнішніх умов, за яких система перебуває у стані рівноваги, призводять до зміни параметрів системи, тобто до

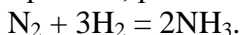
зрушення хімічної рівноваги. Для якісного визначення напрямку зрушення рівноваги в хімічній реакції використовують правило:

якщо система, що перебуває у стані рівноваги, знає впливу ззовні, тобто змінюються умови, за яких система перебувала у стані рівноваги, то в системі будуть відбуватися процеси, що ослаблюють зовнішню дію.

Це правило являє собою **принцип Ле-Шательє – Брауна**. Розглянемо вплив концентрації, температури й тиску на зміщення хімічної рівноваги.

Із виразу для константи рівноваги K_C можна зробити висновок, що збільшення концентрації продуктів реакції (D і F) призведе до збільшення швидкості зворотної реакції, тобто рівновага зрушиться в напрямку утворення вихідних речовин. Збільшення концентрацій вихідних речовин приведе до зміщення рівноваги в напрямку проходження прямої реакції.

При зміні загального тиску в рівноважній суміші парціальні тиски всіх учасників реакції змінюються в однакову кількість разів. Якщо в реакції кількість молів газів не змінюється, як, наприклад, у реакції $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, то склад суміші залишиться рівноважним, тобто рівновага не зміститься. Якщо кількість молів газів змінюється, то склад суміші в результаті змінення тиску стане нерівноважним, і почнеться хімічна реакція. Напрямок зміщення рівноваги в цьому випадку залежить від того, збільшилася чи зменшилася кількість молекул газів. Розглянемо, наприклад, реакцію



Усі учасники цієї реакції – гази. Нехай у рівноважній суміші збільшили загальний тиск (різко стиснули суміш). Рівновага порушилася, у системі повинні початися процеси, що призведуть до зменшення тиску. Але тиск пропорційний кількості

ударів молекул об стінки, тобто кількості молекул. Із рівняння реакції випливає, що в результаті проходження прямої реакції кількість молекул газів зменшується, а в результаті зворотної – збільшується. Отже, зменшення загального тиску відбудеться, якщо рівновага зміститься в напрямку проходження прямої реакції. При зменшенні загального тиску в рівноважній суміші рівновага в розглянутій реакції зміститься в напрямку проходження зворотної реакції, що призводить до збільшення кількості газових молекул, тобто до збільшення тиску.

Для встановлення напрямку зміщення рівноваги при зміні температури скористаємося рівнянням Гіббса-Гельмгольца (див. розділ 4)

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p.$$

Підставимо в нього рівняння ізотерми реакції

$$\Delta G = -RT(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}).$$

Враховуючи, що значення поточних тисків P'_i від температури не залежать, отримуємо

$$-RT(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}) = \Delta H + T[-RT(\frac{d \ln K_p}{dT})_p - R \ln K_p + R \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}].$$

Після скорочення отримуємо

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (5.23)$$

Отримане рівняння має назву рівняння **ізобари хімічної реакції**. Аналогічним шляхом отримуємо рівняння **ізохори хімічної реакції**:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (5.24)$$

Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції дозволяють передбачати й оцінювати (якісно та кількісно) залежність константи хімічної рівноваги від температури і напрямок зміщення рівноваги. Якщо $\Delta H > 0$ (реакція ендотермічна), то $d \ln K_p / dT > 0$. Це означає, що з підвищенням температури рівновага зміститься в бік прямої реакції й константа хімічної рівноваги збільшиться.

Якщо $\Delta H < 0$ (екзотермічна реакція), то $d \ln K_p / dT < 0$ і рівновага зміщується у бік зворотної реакції.

Взагалі при підвищенні температури рівновага зміщується у бік ендотермічної реакції, а при зниженні температури – у бік екзотермічної реакції. Якщо $\Delta H = 0$, то рівновага при зміні температури не порушується. Наприклад, у системі



при підвищенні температури рівновага зміститься у бік зворотної (ендотермічної) реакції, а при зниженні температури – у бік прямої реакції.

Щоб визначити зміну константи хімічної рівноваги при зміні температури на кінцеву величину, слід проінтегрувати рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. За умови постійності ΔH і ΔU (це справедливо при невеликій зміні температури) отримуємо:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad \text{і} \quad \ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + B'. \quad (5.25)$$

Тут B і B' – константи інтегрування.

З цих рівнянь випливає, якщо тепловий ефект реакції не залежить від температури, то графік залежності, наприклад $\ln K_p$ від $1/T$, є прямою лінією (рис. 5.1). Якщо відомі

константи хімічної рівноваги для декількох температур, то, побудувавши графік $\ln K_p = f(1/T)$, можна визначити константу інтегрування й тепловий ефект реакції.

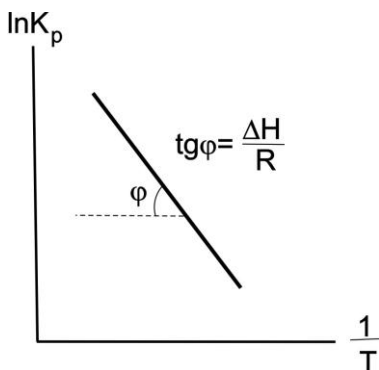


Рисунок 5.1– Залежність $\ln K_p = f(1/T)$

5.4. Хімічна рівновага у гетерогенних системах

Гетерогенними реакціями називаються реакції, у яких речовини, що реагують, є у двох або декількох фазах, що не утворюють між собою розчинів. При визначенні тиску системи, у якій відбувається гетерогенна реакція, крім тиску речовин, які є в газовій фазі, враховують тиск парів рідких та твердих речовин.

Над рідкими та твердими фазами при постійній температурі завжди є насичена пара, тиск якої постійний і не залежить від кількості речовини, що міститься в рідкій або твердій фазі, оскільки у міру витрачання пари речовини із твердої або рідкої фази знову утворюється насичена пара однакового за величиною тиску.

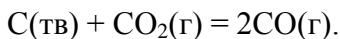
Таким чином, при проходженні гетерогенної реакції в системі змінюються парціальні тиски лише тих речовин, які є в газоподібному стані.

Отже, при визначенні константи хімічної рівноваги гетерогенної реакції можна використати формули для констант рівноваги гетерогенних реакцій, не враховуючи множники, що належать до рідких або твердих фаз.

Розглянемо для прикладу реакцію розкладу кальцій карбонату



та реакцію утворення карбон (II) оксиду



Запишемо для цих реакцій значення констант хімічної рівноваги, що виражені через парціальні тиски компонентів:

$$K_p = \frac{P(\text{CaO}) \cdot P(\text{CO}_2)}{P(\text{CaCO}_3)} \quad \text{і} \quad K_p = \frac{P^2(\text{CO})}{P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{C})}.$$

У цих співвідношеннях величини $P(\text{CaCO}_3)$, $P(\text{CaO})$ і $P(\text{C})$, тобто парціальні тиски кальцій карбонату, кальцій оксиду та вуглецю, при заданій температурі постійні. Тоді константи рівноваги для наведених гетерогенних реакцій відповідно дорівнюють

$$K_p = P(\text{CO}_2) \quad \text{і} \quad K_p = P^2(\text{CO})/P(\text{CO}_2).$$

Усі інші співвідношення, отримані для описування хімічної рівноваги, справедливі й для гетерогенних реакцій.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення поняття "хімічний потенціал компонента суміші". Як він пов'язаний з енергією Гіббса?
2. Напишіть усі можливі формули визначення хімічного потенціалу.
3. Виведіть рівняння ізотерми хімічної реакції для $P, T = \text{const}$ і для $V, T = \text{const}$.

4. Напишіть вирази констант хімічної рівноваги в гомогенній та гетерогенній системах.
5. Яку розмірність має константа хімічної рівноваги для процесів у газовій фазі й у розчині?
6. Сформулюйте принцип Ле-Шательє-Брауна в загальному вигляді.
7. Сформулюйте принцип Ле-Шательє-Брауна для визначення напрямку зміщення рівноваги при зміні загального тиску газової суміші.
8. Сформулюйте принцип Ле-Шательє-Брауна для визначення напрямку зміщення рівноваги при зміні температури.
9. Виведіть рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції в диференціальній та інтегральній формах.
10. Виведіть вираз, що зв'язує K_p та K_c .

РОЗДІЛ 6. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І ФАЗОВА РІВНОВАГА

Питання

- 6.1. Фазові переходи першого та другого роду
- 6.2. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса
- 6.3. Термодинамічні умови фазової рівноваги. Правило фаз

6.1. Фазові переходи першого та другого роду

Як відомо, залежно від зовнішніх умов одна й та сама речовина може перебувати в різних фазах, що відповідають різним агрегатним станам речовини. Речовина може переходити із однієї фази в іншу. Такий перехід називається **фазовим переходом**, або **фазовим перетворенням**, і супроводжується низкою особливостей.

Відповідно до характеру цих особливостей фазові переходи можуть бути першого та другого роду. Фазовий перехід, що характеризується однаковими значеннями енергій Гіббса, співіснуючих у рівновазі фаз, і стрибкоподібною зміною ентропії та об'єму при переході речовини із однієї фази в іншу, називається фазовим переходом **першого роду**. Фазові переходи першого роду супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, яка називається **прихованою теплотою** фазового перетворення ΔH_f (температура залишається незмінною, незважаючи на підведення або відведення теплоти).

Прикладами фазових переходів першого роду є випаровування, конденсація, плавлення, кристалізація, сублімація, а також переходи твердих речовин із однієї кристалічної модифікації в іншу (сірого олова – у біле, графіту – в алмаз, моноклінної сірки – у ромбічну тощо).

Існують і фазові переходи **другого роду**. Для них характерна не тільки однаковість енергій Гіббса, але й однаковість ентропій та об'ємів співіснуючих у рівновазі фаз, тобто відсут-

ність теплового ефекту процесу та зміна об'єму при температурі перетворення. Однак мають місце стрибки фізичних величин, що виражені похідними ентропій та об'єму: теплоємність $C = T(dS/dT)_p$ та коефіцієнт термічного розширення

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} . \quad (6.1)$$

Прикладами фазових переходів другого роду є перехід речовини у надпровідниковий стан, парамагнетик у феромагнетик, рідкого гелію – у надтекучий стан.

Найбільший практичний інтерес становлять фазові переходи першого роду. Зупинимося докладніше на їх особливостях.

6.2. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса відображає особливості фазових переходів першого роду. Виведемо це рівняння, розглядаючи систему, в якій при постійних тиску й температурі в рівновазі перебувають рідина та її пара. Якщо випарити рівноважним чином визначену кількість (наприклад 1 моль) рідини, то зміна внутрішньої енергії буде дорівнювати

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \text{ або}$$

$$U_{\text{п}} - U_{\text{р}} = T(S_{\text{п}} - S_{\text{р}}) - P(V_{\text{п}} - V_{\text{р}}).$$

Звідси

$$U_{\text{п}} + PV_{\text{п}} - TS_{\text{п}} = U_{\text{р}} + PV_{\text{р}} - TS_{\text{р}}$$

і

$$G_{\text{п}} = G_{\text{р}}. \quad (6.2)$$

Якщо змінити температуру й тиск системи, то мольні енергії Гіббса теж зміняться й будуть дорівнювати

$$G_{\text{п}} + dG_{\text{п}} = G_{\text{р}} + dG_{\text{р}} .$$

Зміну Р і Т проведемо так, щоб система в новому стані знову перебувала у рівновазі. Тоді

$$\begin{aligned} G_{\text{п}} + dG_{\text{п}} &= G_{\text{р}} + dG_{\text{р}} , \\ dG_{\text{п}} &= dG_{\text{р}} . \end{aligned} \quad (6.3)$$

Тобто щоб при зміні температури й тиску рівновага не змінилася, зміна мольної енергії Гіббса (хімічного потенціалу) пари повинно дорівнювати її зміні для рідини.

Використовуючи вираз для диференціала енергії Гіббса, отримуємо

$$-S_{\text{п}}dT + V_{\text{п}}dP = -S_{\text{р}}dT + V_{\text{р}}dP,$$

або

$$(V_{\text{п}} - V_{\text{р}})dP = (S_{\text{п}} - S_{\text{р}})dT. \quad (6.4)$$

Ураховуючи, що випаровування проводиться при постійній температурі, приріст ентропії при переході рідини в пару можна виразити через приховану теплоту випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}$):

$$S_{\text{п}} - S_{\text{р}} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T}. \quad (6.5)$$

Беручи до уваги отримане співвідношення, одержуємо

$$\Delta H_{\text{вип}} = T(V_{\text{п}} - V_{\text{р}}) \frac{dP}{dT}. \quad (6.6)$$

Це рівняння Клапейрона-Клаузіуса у диференціальному вигляді. Його можна записати і для інших фазових переходів. Так, для сублімації:

$$\Delta H_{\text{с}} = T(V_{\text{п}} - V_{\text{т}}) \frac{dP}{dT}, \quad (6.7)$$

для плавлення

$$\Delta H_{\text{пл}} = T(V_p - V_T) \frac{dP}{dT}, \quad (6.8)$$

у загальному випадку будь-якого фазового переходу

$$\Delta H_{\text{ф}} = T(V_2 - V_1) \frac{dP}{dT}. \quad (6.9)$$

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса подає залежність тиску пари над рідиною або твердим тілом (рівновага рідина – пара або тверде тіло – пара) від температури або залежність температури плавлення (рівновага тверде тіло – рідина) від тиску. Ці залежності, як правило, подають у вигляді діаграм стану. У наступних розділах при розгляданні діаграм стану будемо використовувати виведені співвідношення.

Для фазових переходів із участю пари (випаровування, сублімація, конденсація) отримане рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна перетворити у більш зручне для практичного використання. Для цього необхідно зробити такі припущення:

- 1 . Пар вважати ідеальним газом, для одного моля якого $PV = RT$.
- 2 . Знехтувати мольним об'ємом рідкої або твердої речовини порівняно з мольним об'ємом пари.
- 3 . Знехтувати залежністю теплоти фазового переходу від температури (це справедливо для невеликих інтервалів температур).

Тоді для процесу випаровування, наприклад, можна записати

$$\Delta H_{\text{вип}} = T \cdot V_{\text{п}} \frac{dP}{dT}. \quad (6.10)$$

Але $V_{\text{п}} = RT/P$ і звідси

$$\Delta H_{\text{вип}} = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT},$$

або

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}. \quad (6.11)$$

Інтегруючи цей вираз у межах від P_1 до P_2 і відповідно від T_1 до T_2 , отримуємо

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1}. \quad (6.12)$$

При інтегруванні співвідношення (6.11) у вузькому довіральному інтервалі температур отримуємо

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT} + B. \quad (6.13)$$

Тут B – стала інтегрування. Для процесу сублімації

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{с}}}{RT} + B'. \quad (6.14)$$

Рівняння (6.13) і (6.14) показують, що логарифм тиску пари над твердою й рідкою речовинами лінійно залежить від зворотної температури (рис. 6.1). Нахил цих прямих залежить від величини теплоти фазового переходу. Оскільки $\Delta H_{\text{с}} > \Delta H_{\text{вип}}$, пряма для твердої речовини є більш крутою, ніж пряма для рідини. Точка перетину цих прямих відповідає температурі плавлення речовини.

Виведені нами залежності $\ln P = f(1/T)$ мають велике практичне значення. За допомогою таких рівнянь розраховують значення тиску насиченої пари над рідкою та твердою речовинами при різних температурах. Справа у тому, що в довідниках із фізичної хімії є багато даних щодо тисків насичених парів у вигляді коефіцієнтів рівняння:

$$\lg P = -A/T + B. \quad (6.15)$$

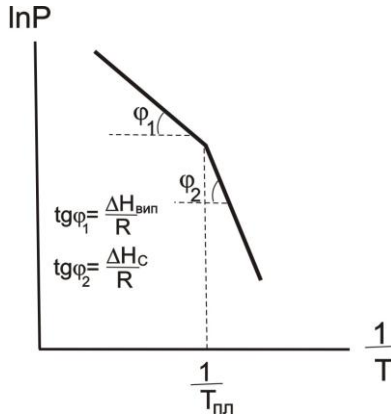


Рисунок 6.1– Залежність $\ln P = f(1/T)$

Тут $A = \frac{\Delta H}{2,303R}$, а P – тиск насиченої пари, що поданий у мм ртутного стовпа. При цьому зазначається температурний інтервал, у якому виконується ця залежність. І якщо необхідно знати тиск насиченої пари над будь-якою речовиною, зовсім необов'язково вимірювати цей тиск експериментально, а достатньо знайти коефіцієнти A і B у довіднику. Наприклад, тиск насиченої пари над твердим $ZrCl_4$ відшуковують за допомогою рівняння

$$\lg P = -\frac{5370}{T} + 11,709 \quad (503 - 673 \text{ K}).$$

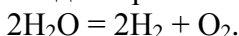
Звідки $\Delta H_C (ZrCl_4) = 102,7 \text{ кДж/моль}$.

6.3. Термодинамічні умови фазової рівноваги. Правило фаз

Згадаємо деякі, вже відомі нам, визначення. Система, що складається із декількох фаз, називається **гетерогенною**. А **фазою** в термодинаміці називається гомогенна частина гетерогенної системи, що має однаковий склад, фізичні та хімічні

властивості, відділена від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібна зміна системи.

Компонентом системи називають будь-яку речовину, що входить до складу системи, і при видаленні з неї може існувати у вільному вигляді. Спеціально виділяють поняття **незалежного компонента**. Справа у тому, що в системі можуть відбуватися хімічні реакції, і речовини системи не будуть незалежними. Кількість незалежних компонентів дорівнює кількості компонентів мінус кількість хімічних реакцій, що їх зв'язують. Наприклад, чиста вода за нормальних умов – однокомпонентна система. При температурах порядку 1000 °С відбувається дисоціація води за рівнянням



Тут уже три речовини, але між ними відбувається одна хімічна реакція. Отже, система двокомпонентна.

При описуванні багатокомпонентних систем завжди треба знати їх склад. Існує багато способів вираження складу цих систем. Найбільш зручним є вираження кількості компонентів у мольних частках. **Мольною часткою** компонента системи називають відношення кількості молів цього компонента до загальної кількості молів системи. Нехай, наприклад, система складається з трьох компонентів, кількість молів яких відповідно дорівнює n_1 , n_2 і n_3 . Тоді для мольних часток x_i можна записати:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad X_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}.$$

Мольні частки компонентів зв'язані між собою рівнянням

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1.$$

Для багатокомпонентної системи

$$\sum X_i = 1. \quad (6.16)$$

Розглянемо тепер рівновагу між фазами, тобто гетерогенну рівновагу. Нехай у системі співіснують Φ фаз, кожна з

яких складається із K компонентів. Система перебуває у фазовій рівновазі – усі фази в термодинамічній, механічній та хімічній рівновазі. Термічна рівновага виражається однаковістю температури у всіх фазах, механічна – тисків, хімічна – однаковістю хімічних потенціалів.

$$\begin{aligned}
 T_1 &= T_2 = T_3 = \dots = T_\Phi, \\
 P_1 &= P_2 = P_3 = \dots = P_\Phi, \\
 \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \mu_3^1 = \dots = \mu_\Phi^1, \\
 \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \mu_3^2 = \dots = \mu_\Phi^2, \\
 &\dots\dots\dots, \\
 \mu_1^K &= \mu_2^K = \mu_3^K = \dots = \mu_\Phi^K.
 \end{aligned}
 \tag{6.17}$$

Тут верхнім індексом позначається номер компонента, а нижнім – номер фази. Співвідношення (6.17) є термодинамічними умовами фазової рівноваги.

Розрахуємо тепер кількість незалежних змінних, що входять до складу рівняння (6.17), та кількість рівнянь, що зв'язують ці змінні. У перших двох рядках – 2Φ змінних. Хімічний потенціал залежить від концентрації всіх K компонентів. Однак незалежними будуть тільки $(K - 1)$ компонентів, оскільки частки всіх компонентів у кожній фазі зв'язані рівнянням $\sum X_i = 1$. Таким чином, хімічні потенціали K компонентів у Φ фазах можна виразити за допомогою $\Phi(K - 1)$ змінних. Загальна кількість змінних у рівностях (6.17) дорівнює $2\Phi + \Phi \cdot (K - 1)$.

Кожен рядок рівності (6.17) дає $(\Phi - 1)$ рівнянь. Кількість усіх рядків дорівнює $(K + 2)$. Отже, кількість незалежних рівнянь дорівнює $(\Phi - 1) \cdot (K - 2)$. Кількість рівнянь не може перевищувати кількості змінних, інакше рівняння будуть наслідками одне одного або несумісними. Відтак можна записати

$$2\Phi + \Phi \cdot (K - 1) \geq (\Phi - 1) \cdot (K + 2),$$

звідки

$$\Phi \leq K + 2. \tag{6.18}$$

Це одна з форм запису **правила фаз: кількість фаз, що перебувають у стані рівноваги, менша або дорівнює кількості компонентів плюс два.**

Ми вивели правило фаз із співвідношення кількості змінних та кількості рівнянь. Якщо кількість змінних дорівнює кількості рівнянь, то можна знайти значення усіх змінних, і всі вони будуть мати однозначне, визначене значення. Якщо кількість рівнянь менша від кількості змінних, то не можна знайти значення усіх змінних, маємо тільки зв'язок між ними. Наприклад, якщо взяти одне рівняння з двома невідомими $x + y = a$, то не можна знайти значення x і y окремо. Рівняння передає тільки зв'язок між x і y . Довільно можна міняти одну змінну, а інша буде набувати цілком визначених значень, що визначаються рівняннями. Іншими словами, існує один ступінь свободи. Якщо було б три змінних і одне рівняння, то можна б змінювати довільно дві змінні, тобто мати два ступені свободи тощо.

У загальному випадку кількість ступенів свободи дорівнює різниці між кількістю змінних та кількістю рівнянь, що їх зв'язують. Іншими словами, кількість ступенів свободи – це кількість змінних, які можна змінювати довільно. Значення інших змінних визначатимуться з рівнянь. Знайдемо у відповідності до цього кількість ступенів свободи C як різницю між кількістю змінних рівнянь:

$$C = 2\Phi + (K - 1) \cdot \Phi - (\Phi - 1) \cdot (K + 2)$$

або

$$C = K - \Phi + 2. \quad (6.19)$$

Кількість ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи, на яку із зовнішніх чинників впливають тільки температура й тиск, дорівнює кількості незалежних компонентів мінус кількість фаз плюс два.

Це – ще одне формулювання **правила фаз**, що частіше використовується.

У окремому випадку, коли розглядають систему при постійному тиску або температурі, правило фаз набуває вигляду

$$C = K - \Phi + 1. \quad (6.20)$$

Якщо на рівновагу в системі, крім температури й тиску, можуть впливати інші зовнішні чинники, наприклад електричні та магнітні поля, поле тяжіння на ін., то кількість зовнішніх чинників n буде більше від двох і

$$C = K - \Phi + n. \quad (6.21)$$

Кількість ступенів свободи характеризує варіантність системи, тобто кількість незалежних змінних (тиск, температура й концентрація компонентів), які можна змінювати в деяких межах так, щоб кількість і вигляд фаз залишилися без змін.

При класифікації систем їх прийнято розділяти за кількістю фаз на однофазові, двофазові тощо, за кількістю компонентів – на однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні тощо, за кількістю ступенів свободи – на інваріантні ($C = 0$), моноваріантні ($C = 1$), биваріантні ($C = 2$) тощо.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення фазових переходів першого і другого роду. Наведіть приклади.
2. Виведіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесу кристалізації.
3. Виведіть інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесу сублімації.
4. Яке практичне значення мають інтегральні рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесів випаровування й сублімації?
5. Сформулюйте поняття: фаза, компонент. Як класифікують системи за кількістю фаз і компонентів?

6. Як розраховуються мольні частки компонентів термодинамічної системи? Чому дорівнює сума мольних часток компонентів системи?
7. Наведіть умови фазової рівноваги.
8. Сформулюйте правило фаз.
9. Який фізичний зміст поняття «число ступенів свободи»?
10. Наведіть класифікацію систем за кількістю ступенів свободи.

РОЗДІЛ 7. ФАЗОВА РІВНОВАГА В ОДНО- ТА ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

Питання

- 7.1. Фазова рівновага в однокомпонентних системах. Діаграма стану води
- 7.2. Двокомпонентні системи. Поняття про фізико-хімічний аналіз
- 7.3. Діаграми стану найпростіших двокомпонентних систем

7.1. Фазова рівновага в однокомпонентних системах. Діаграма стану води

Однокомпонентна система складається з індивідуальної речовини, що може існувати в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, пароподібному) і в різних твердих станах – поліморфних модифікаціях (сірка ромбічна й моноклінна, олово біле та сіре тощо).

Стан однокомпонентних систем визначають дві незалежні змінні, як правило, температура й тиск. Усі інші змінні є функціями цих двох. Таким чином, діаграма стану однокомпонентної системи зображується на площині.

Як приклад діаграм стану однокомпонентних систем розглянемо діаграму стану води. Важливість знання властивостей цієї системи визначається хоча б тим, що вода є найпоширенішим розчинником і більшість промислових процесів відбувається у водних розчинах.

Згідно з правилом фаз максимальна кількість фаз, що перебувають у рівновазі, для однокомпонентної системи дорівнює 3. У цьому випадку система інваріантна й на діаграмі повинна зображатися точкою (потрійна точка О на рис. 7.1). У точці О існують три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати лише при визначених температурі й тиску ($P = 4,579 \text{ мм рт. ст.} = 609 \text{ Па}$, $T = 0,01 \text{ }^\circ\text{C} = 273,16 \text{ К}$).

Якщо змінити в цій точці одну зі змінних, то зникне одна з фаз. Наприклад, якщо збільшити температуру, то зникне тверда фаза. Слід відзначити, що поки фаза не зникне, температура не зміниться.

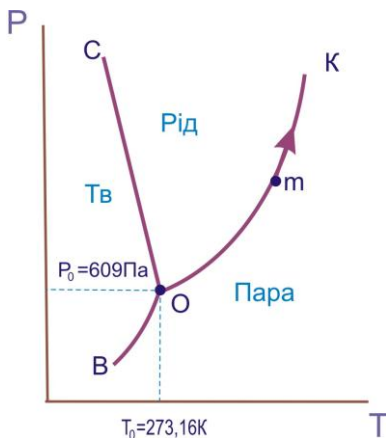


Рисунок 7.1– Діаграма стану води

Після зникнення твердої фази залишиться двофазна система «рідина – пара». Вона інваріантна, отже, зображується лінією. Лінія ОК відображає рівновагу рідина - пара. У цій системі можна змінювати або тиск, або температуру, і все одно система буде залишатися двофазною. Якщо підвищувати температуру, то тиск буде автоматично збільшуватися, так що фігуративна точка *m* буде рухатися вгору по кривій ОК.

Фігуративна точка – це будь-яка точка на діаграмі, що характеризує параметри в цілому.

При подальшому підвищенні температури лінія ОК скінчиться в точці К – критичній точці, вище якої рідина не може існувати. Оскільки система зображується точкою – вона інваріантна. Отже, в критичній точці у рівновазі перебувають три фази: рідина, пара та позакритична фаза (іноді говорять – газ).

Якщо в потрійній точці відводити від системи тепло, то зникне рідина. Система набуде двофазного стану: «лід – пара».

Вона монотонна (крива ОВ). Нахил кривих ОК і ОВ може бути знайдений із рівняння Клапейрона-Клаузіуса, що описує залежність тиску пари від температури. Для рівноваги «рідина-пара» та «тверде тіло – пара» можна використовувати приближену форму цього рівняння:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_B}{RT^2} \quad \text{і} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_C}{RT^2}.$$

Оскільки теплота сублімації більша від теплоти випаровування, крива ОВ проходить більш круто, ніж крива ОК.

Якщо в потрійній точці спробувати збільшити тиск (наприклад, зменшуючи об'єм системи), то це призведе до конденсації пари. Поки не зникне вся пара, тиск буде постійним. Крива СО описує двофазну монотонну систему «тверде тіло – рідина». Це, по суті, крива залежності температури плавлення води від зовнішнього тиску. Її нахил також визначається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, але тепер необхідно брати точну його форму, оскільки молярні об'єми рідини і твердого тіла близькі один до одного:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T(V_p - V_n)}.$$

Таким чином, нахил кривої ОС буде визначатися різницею $V_p - V_n$. Для води молярний об'єм твердої фази більший за молярний об'єм рідкої фази, тому похідна менша за нуль, а крива ОС нахилена вліво. Це аномалія (те саме спостерігається у чавуну і вісмуту), у більшості речовин $V_p - V_n > 0$, і відповідна крива нахилена вправо.

Якщо взяти будь-яку двофазну монотонну систему, наприклад рідина-пара (точка m), і при постійній температурі змінювати тиск, то зникне ще одна фаза: при підвищенні тиску – пара, при зниженні – рідина. Таким чином, приходимо до однофазної системи з двома ступенями свободи. Система біваріантна. Вона зображується областями площини, що лежать між кривими. Область ВОК – область пари, СОК – рідини, ВОС – твердої фази.

Нами розглянута неповна діаграма стану води. Насправді при значному підвищенні тиску у воді з'являються нові кристалічні модифікації і, як наслідок, нові потрійні точки (всього у льоду на сьогодні розрізняють шість кристалічних модифікацій).

Як приклад однокомпонентної системи, у якій існують декілька кристалічних модифікацій, розглянемо сірку.

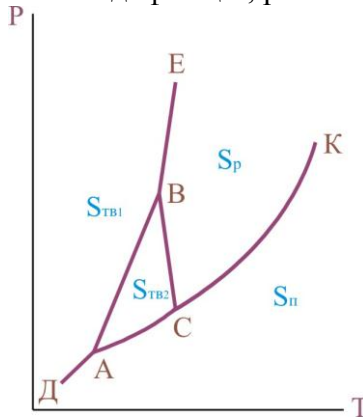


Рисунок 7.2 – Діаграма стану сірки

Діаграма стану наведена на рис. 7.2. Сірка може перебувати в чотирьох фазах: пароподібній S_{II} , рідкій S_p і двох кристалічних (ромбічна сірка $S_{ТВ1}$ і моноклінна сірка $S_{ТВ2}$). Лінії на діаграмі характеризують: СК – моноваріантну, двофазну систему «рідина-пара»; АС – рівновагу «сірка моноклінна – пара»; ДА – рівновагу сірка ромбічна – пара; ВС – рівновагу «рідина – сірка моноклінна» (залежність температури плавлення моноклінної сірки від тиску); ВЕ – рівновагу «рідина – сірка ромбічна» (залежність температури плавлення ромбічної сірки від тиску); АВ – рівновага двох твердих фаз (залежність температури переходу сірки ромбічної в сірку моноклінну під дією тиску).

7.2. Двокомпонентні системи. Поняття про фізико-хімічний аналіз

Властивості двокомпонентних систем можна описати трьома незалежними змінними, наприклад, P , T і X_1 . Мольна частка іншого компонента X_2 залежна, оскільки $X_1 + X_2 = 1$. Отже, стан двокомпонентної системи графічно зображується у тривимірному просторі. Згідно з правилом фаз у двокомпонентній системі можуть одночасно міститися не більше чотирьох рівноважних фаз. У такій системі буде $C = 2 + 2 - 4 = 0$ ступенів свободи. Це інваріантна система, вона зображується точкою у просторі чотирьох вимірів, що називається **почетвереною точкою**.

Якщо змінити одну зі змінних, то зникне одна з фаз і отримаємо трифазну систему з одним ступенем свободи. На діаграмі вона зображується лінією. Таких ліній із кожною почетвереною точкою сполучено чотири, оскільки зникнути може будь-яка з чотирьох фаз.

Якщо у трифазній моноваріантній системі змінити довільно дві змінні, то зникне ще одна фаза й виникне двофазна система, що має $C = 2 + 2 - 2 = 2$ ступенів свободи. Це біваріантна система, що на діаграмі стану зображується поверхнею. Таких поверхонь, що сполучені з такою почетвереною точкою, може бути шість.

Якщо у будь-якій двофазній системі змінювати три змінні, то зникне ще одна фаза і система набуде однофазного стану. Матиме $C = 2 + 2 - 1 = 3$ ступені свободи, тобто буде триваріантною. З почетвереною точкою будуть сполучені чотири такі системи.

Просторове розміщення всіх цих можливих систем на тривимірній діаграмі стану подати майже неможливо. На практиці, як правило, розглядаються більш прості випадки, коли P або T постійні, або коли тиск відіграє малу роль, як, наприклад, у рідких і твердих фазах, тобто у конденсованих сис-

темах. У цих випадках правило фаз має вигляд $C = K - \Phi + 1$. Тоді залишаються дві незалежні змінні (наприклад, T і X) і діаграму стану у цьому випадку можна зобразити на площині.

Вивчення двокомпонентних систем, що утворюють декілька фаз, здійснюється за допомогою фізико-хімічного аналізу. Фізико-хімічний аналіз базується на вивченні залежності між фізичними властивостями хімічної рівноважної системи й чинниками, що визначають її рівновагу. За властивості, що вивчаються, можуть бути вибрані: теплові, електричні, оптичні, механічні тощо. Залежності, знайдені експериментальним шляхом, зображують у вигляді діаграми стану склад – властивість. Властивість, як правило, відкладають на осі ординат, а склад – на осі абсцис. При цьому зручно використовувати дві осі ординат.

Найбільш поширеним виглядом фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, що є методом визначення температури, при якій у рівноважній системі змінюється кількість фаз. На рис. 7.3 наведений принцип побудови діаграми стану за допомогою термічного аналізу.

На рис. 7.3а подані криві охолодження розплавів або розчинів різного складу. За кривими охолодження побудована діаграма стану двокомпонентної системи (рис. 7.3б).

7.3. Діаграми стану найпростіших двокомпонентних систем

До основних типів діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать діаграми з евтектикою, з конгруентно й інконгруентно плавкими хімічними сполуками, з обмеженою і необмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.

Із правила фаз випливає, що для двокомпонентної системи з конденсованими фазами при постійному тиску кількість ступенів свободи дорівнює $C = 3 - \Phi$. При цьому кількість рів-

новажних фаз не може бути більшого від трьох (при $C = 0$), а кількість ступенів свободи не може бути більшою від двох (при $\Phi = 1$).

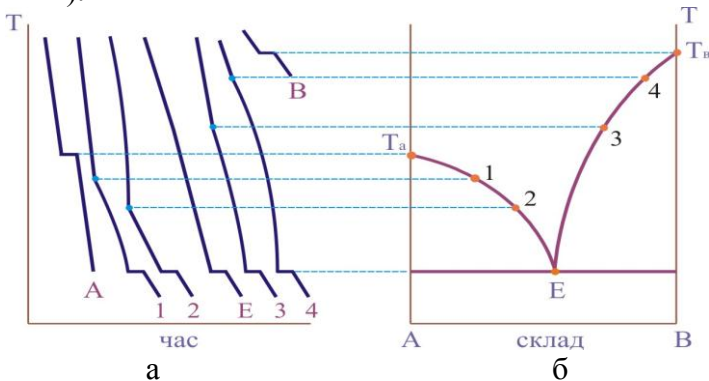


Рисунок 7.3 – Побудова діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження

7.3.1. Системи з евтектикою

Діаграма стану такої системи наведена на рис. 7.4, вона розглядається для розплаву. Все сказане про неї справедливе також для розчину.

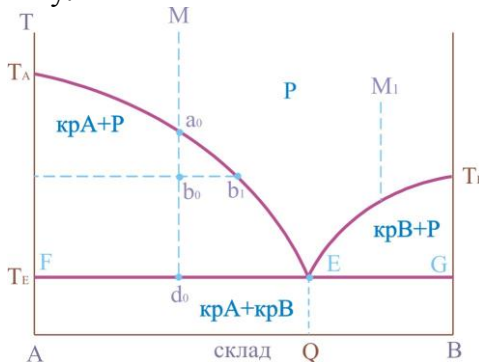


Рисунок 7.4 – Діаграма стану системи з евтектикою

Температури плавлення чистих компонентів А і В позначені точками T_A і T_B . Крива T_AET_B , що показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається лінією **ліквідусу**.

Точка Е показує температуру та склад розплаву, що перебуває в рівновазі одночасно з кристалами речовин А і В. Вона називається **точкою евтектики**. Суміш кристалів А і В, що одночасно випадає при температурі T_E , називається **твердою евтектикою**. Остання складається з двох твердих фаз (кристалів А і В).

Лінія FEG називається лінією **солідусу**. Нижче цієї лінії міститься гетерогенна область кристалів А і В. На самій лінії солідусу система складається з трьох фаз – кристалів А і В та розплаву складу Q.

Вище лінії ліквідусу міститься область розплаву, нижче лінії солідусу – суміш кристалів А і В. Точки всередині "трикутників" T_AEF і T_BEG відповідають гетерогенним системам, що складаються із розплаву і кристалів А або із розплаву і кристалів В відповідно.

Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою М. У цій точці маємо біваріантну систему ($\Phi = 1$, $C = 3 - 1 = 2$), тобто можна змінювати довільно і температуру, і склад системи, а все одно система залишиться однофазною.

Зі зниженням температури до точки a_0 починається випадіння перших кристалів речовини А. При цьому система стає двофазною та моноваріантною ($C=3 - 2=1$). Це означає, що можна змінювати тільки один параметр (температуру або склад) так, щоб система залишалася двофазною. Зі зниженням температури, наприклад, склад розплаву буде змінюватися по кривій T_AE .

Якщо систему охолодити до температури, що відповідає точці v_0 , то в результаті виділення із розплаву деякої кількості кристалів речовини А розплав збагатиться компонентом

В. Хоча у цій точці система залишається двофазною моноваріантною. Склад розплаву визначається точкою v_1 .

При температурі, що відповідає точці d_0 , із розплаву починають виділятися кристали компонента В, і система стає трифазною, інваріантною. Значення $C = 0$ показує, що три дані фази (розплав та кристали компонентів А і В) можуть перебувати в рівновазі тільки за цілковито визначених умов, коли температура дорівнює евтектичній температурі T_E , а розплав має евтектичний склад Q (точка E). Ані температуру, ані склад розплаву не можна змінювати довільно, не змінюючи кількості фаз.

Процес кристалізації в точці d_0 при температурі T_E завершується повним застиганням рідкого розплаву. В системі залишаються дві тверді фази (кристали А і В) і кількість ступенів свободи $C = 3 - 2 = 1$. Це означає, що температура може змінюватися довільно, оскільки склад фаз уже не є змінним.

Якщо охолоджувати розплав, заданий фігуративною точкою M_1 , то на відміну від описаних процесів при досягненні лінії ліквідусу почнуть викристалізовуватися кристали компонента В.

7.3.2. Системи з конгруентно-плавкою хімічною сполукою

У ряді випадків при застиганні із розплаву кристалізуються хімічні сполуки. При цьому система, як правило, залишається двокомпонентною. Ці сполуки можуть бути достатньо стійкими, так що будуть плавитися як окрема речовина, тобто конгруентно.

Діаграма стану двокомпонентної системи, у якій утворюється конгруентно плавка хімічна сполука, наведена на рис. 7.5. Компоненти А і В утворюють хімічну сполуку АВ. Цьому складу відповідає максимум на лінії ліквідусу. З рисунка 7.5 простежується, що діаграма розбивається на дві діагра-

ми з евтектикою, тобто маємо дві різні діаграми: $A - AB$ і $AB - B$. Аналіз окремих діаграм приводить до таких самих результатів, як це описано в попередньому підрозділі. Зупинимося на особливостях.

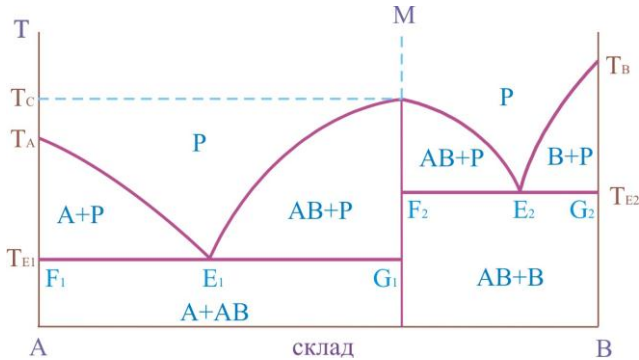


Рисунок 7.5 – Діаграма стану системи з конгруентно-плавкою хімічною сполукою

Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою M і відповідає складу конгруентно-плавкої хімічної сполуки AB . За цим складом кількість незалежних компонентів дорівнює одиниці, оскільки система може бути утворена із однієї хімічної сполуки AB . При температурі T_C із розплаву випадають кристали AB і кількість ступенів свободи дорівнює $C = 1 - 2 + 1 = 0$, тобто система інваріантна і кристалізується при постійній температурі.

7.3.3. Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою

Діаграма стану двокомпонентної системи, у якій компоненти A і B можуть утворювати сполуку AB , що плавиться інконгруентно, тобто із розкладанням, наведена на рис. 7.6. Інконгруентно-плавка хімічна сполука AB стійка тільки при

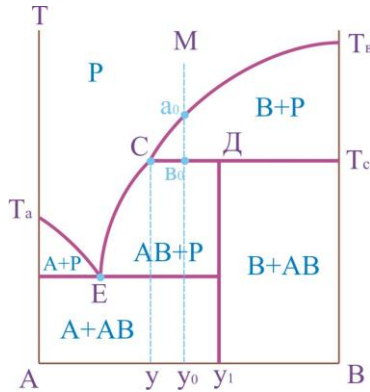


Рисунок 7.6 – Діаграма стану системи із сполукою, що плавиться інконгруентно

температурі, нижчій T_C . При охолодженні розплаву складу M у точці a_0 , що міститься на лінії ліквідусу, почнеться виділення із розплаву кристалів компонента B . У інтервалі температур між точками a_0 і b_0 система є двофазною і моноваріантною: $S=3-2=1$.

У точці b_0 при температурі T_C починається і продовжується кристалізація сполуки AB , склад якої відповідає точці y_1 . При цьому в рівновазі перебувають три фази: розплав, кристали AB і B . Кількість ступенів свободи дорівнює нулю: $S=3-3=0$, що свідчить про постійність температури T_C , складу розплаву (точка C) і складу хімічної сполуки y_1 (точка D).

Щоб склад розплаву не змінювався, одночасно із кристалізацією AB кристали B , що випали раніше, повинні розчинятися, підтримуючи постійним вміст компонента B у розплаві. Точка C – точка **перитектики**. У перитектичній точці (так само, як і в евтектичній) у рівновазі перебувають розплав та дві тверді фази. Однак процеси при охолодженні трифазної системи істотно відрізняються. У евтектичній точці одночасно випадають дві тверді фази, а в перитектичній – одна тверда фаза випадає, а інша розчиняється.

Процес охолодження в точці v_0 закінчується розчиненням усіх кристалів В, що випали раніше. Залишається двофазна система, що складається із розплаву і кристалів АВ. Кількість ступенів свободи $C = 3 - 2 = 1$. Температура при охолодженні двофазної системи знижується, і з розплаву випадають кристали АВ. При цьому кожній температурі відповідає визначений склад розплаву (крива СЕ). Подальше охолодження розплаву описується діаграмою стану А – АВ з евтектикою.

7.3.4. Системи з твердими розчинами

Дотепер розглядалися системи, в яких із розплаву, як правило, кристалізувалася тверда фаза визначеного складу: або чисті компоненти, або хімічні сполуки. Однак це далеко не завжди так. Часто з розплаву випадає тверда фаза змінного складу – тверді розчини. **Твердими розчинами** називають однорідні системи змінного складу, що складаються з двох і більше компонентів.

Тверді розчини можуть утворюватися двома шляхами: або атоми другого компонента містяться в міжвузлях кристалічної ґратки першого компонента, або можуть заміщати атоми першого компонента у вузлах кристалічної решітки. Перший тип розчинів називається **твердими розчинами проникнення**, другий – **твердими розчинами заміщення**.

Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів А і В у рідкому та твердому станах наведена на рис. 7.7. Нижче лінії солідусу $T_{AC_0}T_B$ міститься область існування твердих розчинів. Вище лінії ліквідусу $T_{AC_1}T_B$ міститься область рідких розчинів. Між лініями ліквідусу та солідусу міститься область рівноважного співіснування рідких та твердих розчинів.

Розглянемо охолодження розплаву, що позначається фігуративною точкою М. У цій точці система біваріантна ($C=3-1=2$). При температурі T_1 у точці a_0 починається криста-

лізація твердого розчину і утворюється двофазна система, що складається із розплаву складу y_0 і твердого розчину складу y_3 .

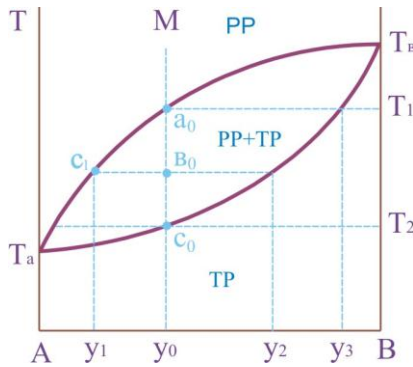


Рисунок 7.7– Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

В інтервалі температур $T_1 - T_2$ кількість ступенів свободи системи дорівнює одиниці й кожній температурі відповідають визначені склади рідкого та твердого розчинів. Наприклад, система складу y_0 у фігуративній точці b_0 складається із двох фаз: рідкого розчину складу y_1 і твердого розчину складу y_2 .

Маси фаз, що перебувають у рівновазі, можна знайти використовуючи правило важеля:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \quad \text{і} \quad m_1 + m_2 = m_0,$$

де m_0 – вихідна маса системи; m_1 і m_2 – маси рідкого та твердого розчинів.

Повне затвердіння розплаву відбудеться при температурі T_2 . При цьому склад y_0 твердого розчину (точка c_0) відповідає складу y_0 вихідного розплаву (точка a_0). Відзначимо, що на діаграмі немає ні однієї точки, де в рівновазі перебували б три фази і кількість ступенів свободи дорівнювала б нулю.

Крім поданої діаграми, спостерігаються діаграми стану з обмеженою розчинністю компонентів у твердому вигляді. Дві такі діаграми наведені на рис. 7.8. Не аналізуючи ці діаграми, уточнимо, що в обох випадках утворюються два типи твердих розчинів (α і β). У системі (а) тверді розчини α і β плавляться без розкладання, а в системі (б) твердий розчин існує лише при температурах, менших від T_C (різниця така сама, як і між системами з конгруентно- та інконгруентно-плавкими хімічними сполуками).

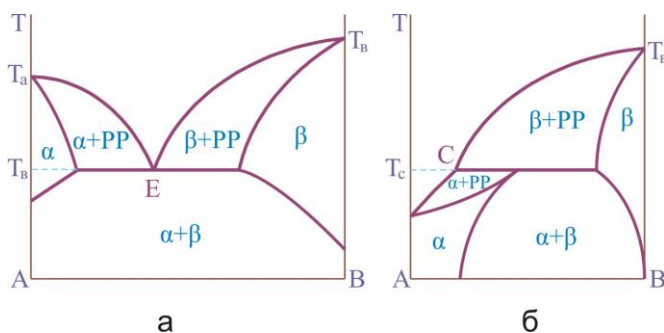


Рисунок 7.8 – Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю у твердому стані

7.3.5. Система з обмеженою розчинністю в рідкій фазі

Багато рідин змішуються в будь-яких пропорціях. Це суміші з водою етанолу, ацетону, оцтової кислоти, суміші бензолу з толуолом, гексаном тощо. У інших випадках рідини розчиняються лише частково, утворюючи два насичені розчини: розчин першої рідини у другій та розчин другої рідини у першій. На рис. 7.9 наведена діаграма стану системи «анілін – вода», компоненти якої мають обмежену взаємну розчинність. Крива АВ показує залежність складу водного шару від температури, крива ВС – залежність складу анілінового шару від температури.

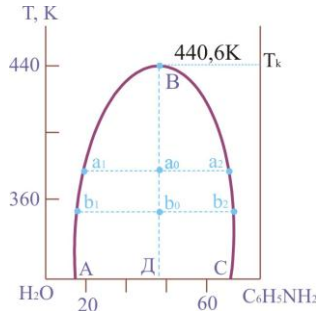


Рисунок 7.9 – Діаграма стану системи «вода-анілін»

Зі зростанням температури збільшується взаємна розчинність води та аніліну й обидва шари набувають однакового вигляду за складом. Криві зливаються в точці В. Температура, вище якої обидві рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях, називається **верхньою критичною температурою розчинення**. За межами кривої АВС міститься область однофазних систем (розчинів), усередині кривої – область розшарування. Наприклад, у точці a_0 система складається із двох шарів: водного шару складу a_1 і анілінового шару складу a_2 . Усередині кривої $\Phi = 2$, $C = 1$, поза кривою – $\Phi = 1$, $C = 2$. Якщо крива, яка обмежує область розшарування, проходить через мінімум, то температура T_K називається **нижньою критичною температурою розчинення**.

Маємо такі системи, у яких спостерігається і верхня, і нижня критичні температури розчинення (рис. 7.10).

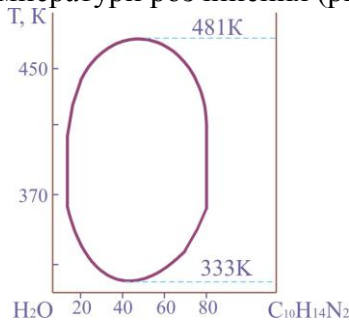


Рисунок 7.10 – Діаграма стану системи «вода-нікотин»

Критичну температуру розчинення на кривій розшарування визначають користуючись правилом прямолінійного діаметра Алексеєва. Згідно з цим правилом середини ліній (коннод), що поєднують фігуративні точки сполучених розчинів (a_1 і a_2 , v_1 і v_2 на рис. 7.9), лежать на прямій лінії (ВД), що проходить через верхню або нижню критичну точку розчину.

Ми розглянули тільки найпростіші двокомпонентні системи. Більшість двокомпонентних систем мають складніші діаграми стану, що є комбінацією з декількох простих діаграм.

Опис і діаграми стану три- та більше компонентних систем можна знайти в спеціальній літературі.

Питання для самоперевірки

1. Яка кількість фаз може перебувати у рівновазі у однокомпонентній системі? Скільки ступенів свободи має система в цьому випадку?
2. Від чого залежить кількість потрійних точок на діаграмі стану однокомпонентної системи?
3. Накресліть діаграму стану води і проаналізуйте її.
4. Накресліть діаграму стану сірки. Чому вона принципово відрізняється від діаграми стану води?
5. Як будують діаграми стану двокомпонентних систем?
6. Накресліть і проаналізуйте діаграму стану двокомпонентної системи з евтектикою, коли між компонентами не утворюється хімічної сполуки.
7. Накресліть і проаналізуйте діаграму стану двокомпонентної системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою.
8. Накресліть і проаналізуйте діаграму стану двокомпонентної системи з інконгруентно плавкою хімічною сполукою.
9. Накресліть і проаналізуйте діаграму стану двокомпонентної системи з твердими розчинами, що утворюються у всьому діапазоні складів.
10. Накресліть і проаналізуйте діаграму стану двокомпонентної системи з обмеженою розчинністю в рідкій фазі.

РОЗДІЛ 8. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Питання

- 8.1. Закон Рауля й відхилення від нього
- 8.2. Діаграми станів. Перегонка рідин
- 8.3. Кріоскопія і ебуліоскопія
- 8.4. Розчинність газів у рідинах

8.1 Закон Рауля й відхилення від нього

Розчином називають тверду, рідку або газоподібну гомогенну систему, що складається з декількох речовин, відносні кількості яких можуть змінюватися в широких межах.

У розчині двох речовин розрізняють розчинник та розчинену речовину. Розчинником є та речовина, яка в чистому вигляді існує в тому самому агрегатному стані, що й розчин. Якщо це справедливо для обох компонентів, то розчинником є речовина, відносна кількість якої більша.

Ми розглянемо деякі властивості рідких розчинів неелектролітів, тобто речовин, що в розчинах не дисоціюють на іони і тому не проводять електричний струм.

Якщо маємо розчин, то складно стежити за зміненою його термодинамічних властивостей, досліджуючи сам розчин. З цією метою простіше використовувати пару, яка перебуває в рівновазі з розчином. Оскільки при рівновазі $\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$, то можна визначити хімічний потенціал рідкого розчину, визначаючи хімічний потенціал рівноважної суміші парів над розчином. Цей потенціал буде пов'язаний із тиском (див. розділ 6). У загальному випадку пара над рідким розчином декількох компонентів також містить усі компоненти. Загальний тиск пари буде складатися з парціальних тисків компонентів.

У найпростішому випадку розчинів подібних речовин, наприклад, бензену та толуену, суміші спиртів тощо парціаль-

ний тиск будь-якого компонента над розчином буде пропорційний його мольній частці в розчині.

Для першого компонента (розчинника)

$$P_1 = k \cdot X_1, \quad (8.1)$$

де k – коефіцієнт пропорційності; X_1 – мольна частка розчинника у розчині. Але при $X_1 = 1$ $P_1 = P_1^0$, отже,

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1. \quad (8.2)$$

Тут P_1^0 – тиск пари над чистими розчинниками. Отриманий вираз є записом **закону Рауля**, що може бути сформульований так:

парціальний тиск пари будь-якого компонента над розчином пропорційний мольній частці цього компонента у розчині й тиску пари чистого компонента $P_i = P_i^0 \cdot X_i$.

Підставляючи в рівняння (8.2) $X_1 = 1 - X_2$, отримуємо $P_1 = P_1^0(1 - X_2)$ і

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2. \quad (8.3)$$

Відповідно до цієї формули закон Рауля можна сформулювати по-іншому:

відносне зниження тиску пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини у розчині.

Графічна залежність (8.2) наведена на рис. 8.1. Розчини, що підлягають закону Рауля, називаються **ідеальними розчинами**. Пара над розчином може при цьому бути не ідеальною, а розчин – ідеальним.

Загальний тиск пари над розчином P буде лінійною функцією мольної частки будь-якого із компонентів розчину:

$$\begin{aligned}
 P &= P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot X_2 = X_1(P_1^0 - P_2^0) + P_2^0 = \\
 &= X_2 (P_2^0 - P_1^0) + P_1^0.
 \end{aligned}
 \tag{8.4}$$

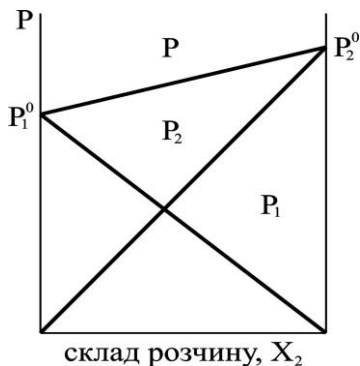


Рисунок 8.1– Ілюстрація закону Рауля

Інша залежність буде, якщо розглядати загальний тиск як функцію складу пари. Зазначаючи мольну частку в парі через Y , отримуємо для другого компонента (розчиненої речовини):

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^0 \cdot X_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)X_2}.
 \tag{8.5}$$

Винесемо за дужки у знаменнику P_1^0 та позначимо $P_2^0/P_1^0 = a$, отримуємо

$$y_2 = \frac{a \cdot X_2}{1 + (a - 1)X_2}.
 \tag{8.6}$$

Ми дійшли до важливого висновку, що склад пари та склад рідини в загальному випадку не збігаються. Тільки коли $a = 1$ (тобто $P_1^0 = P_2^0$), $Y = X$. На рис. 8.2 наведена залежність складу пари (Y_2) від складу розчину (X_2) для різних величин a . Розв'язавши рівняння (8.6) відносно X_2 та підставивши цю величину у вираз для загального тиску, отримуємо залежність загального тиску від складу пари:

$$P = P_1^0 + \frac{(P_2^0 - P_1^0) \cdot \dot{O}_2}{a - (a-1) \cdot \dot{O}_2}. \quad (8.7)$$

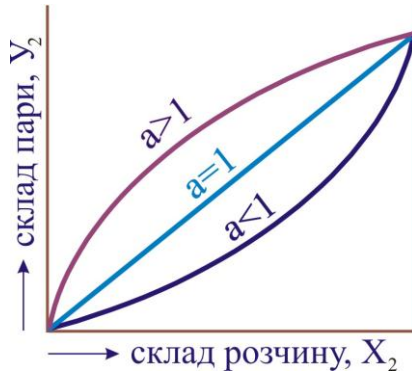


Рисунок 8.2 – Залежність складу пари від складу розчину

На рис. 8.3 наведені залежності загального тиску від складу розчину й пари. Лінія $P = f(X)$ називається **лінією рідини**, лінія $P = f(Y)$ – **лінією пари**. Вище лінії рідини міститься область рідини, нижче лінії пари – область пари. Між ними – область гетерогенної рівноваги рідини та пари. Перетин ізобари з цими лініями визначає склади розчину та пари, що перебувають у рівновазі при даному тиску.

Реальні розчини, з якими доводиться працювати на практиці більшою або меншою мірою відрізняються за властивостями від ідеальних розчинів. У реальних розчинах спостерігаються позитивні або негативні відхилення від ідеальності. За позитивних відхилень криві тиску пари вище прямих, що властиві ідеальним розчинам (рис. 8.4а). За негативних відхилень спостерігається зворотна картина (рис. 8.4б). Крім того, утворення реальних розчинів супроводжується зміною об'єму та виділенням або поглинанням тепла.

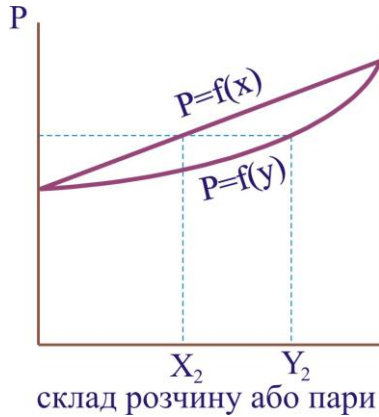


Рисунок 8.3 – Залежність тиску пари від складу розчину та пари

Відхилення пов'язані з багатьма причинами. Найважливіша з них – зміни в міжмолекулярній взаємодії при утворенні розчину. Позначимо молекули одного компонента через А, іншого через В. До утворення розчину були тільки взаємодії А – А і В – В. При утворенні розчину частина з них замінюється на взаємодію А – В.

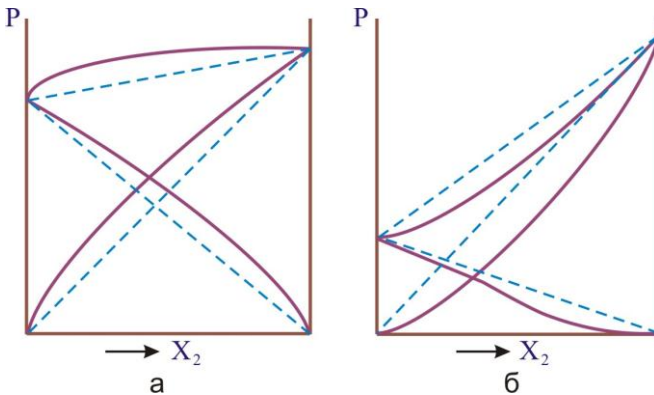


Рисунок 8.4 – Відхилення від закону Рауля: а – позитивні; б – негативні

Якщо енергія взаємодії різних молекул за абсолютною величиною менша від енергії взаємодії однакових, то на утворення розчину слід затратити тепло, тобто тепло буде поглинатися, об'єм розчину збільшуватися і будуть спостерігатися позитивні відхилення від закону Рауля. Навпаки, якщо енергія взаємодії різних молекул більша, ніж у однакових, то при утворенні розчину тепло буде виділятися, об'єм зменшуватися та будуть спостерігатися негативні відхилення від закону Рауля.

Із рис. 8.4 випливає, що в області малих концентрацій другого компонента крива парціального тиску першого компонента близька до прямої для ідеального розчину, тобто такий дуже розбавлений розчин підлягає закону Рауля. Такі розчини називають **ідеально розбавленими розчинами**.

8.2. Діаграми станів. Перегонка рідин

Звернемося знову до діаграм залежності загального тиску пари над розчином від складу розчину і складу пари. За наявності відхилень від закону Рауля ці діаграми можуть мати різний вигляд. Розглянемо найпростіший випадок невеликого позитивного відхилення. На рис. 8.5а крива 1 показує залежність тиску пари від складу розчину, крива 2 – від складу пари (порівняйте з рис. 8.3). Вище кривої 1 (крива рідини) – область рідини, нижче кривої 2 (крива пари) – область пари. Між кривими – область гетерогенного співіснування рідини і пари. Можна будувати й інші діаграми, наприклад, діаграму залежності температури кипіння розчину від складу при постійному тиску (рис.8.5б).

Оскільки температури кипіння нижчі в більш летких компонентів, тобто в тих, для яких більше P^0 , то обидві діаграми є взаємно зворотними. Розглянуті діаграми називаються **діаграмами стану**. Вони характеризують залежність будь-якої властивості

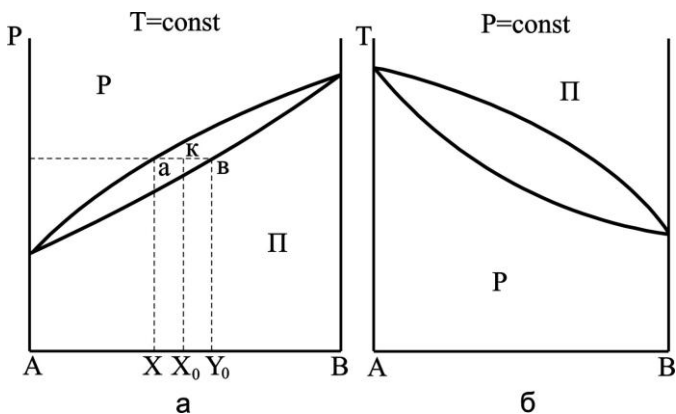


Рисунок 8.5 – Діаграми стану розчину: а – при постійній температурі; б – при постійному тиску

системи від її складу. Діаграми стану дозволяють визначити склади рівноважних фаз (у нашому випадку рідкого розчину та пари), а також кількісне співвідношення між фазами.

Останнє здійснюється з використанням правила важеля. Пояснимо його суть, використовуючи діаграму стану, що наведена на рис. 8.5а. У точці К міститься точка опори, аК і Кв – плечі важеля. На точки а і в діють сили, пропорційні масам рідини (m_1) і пари (m_2). Добуток сили на довжину плеча дорівнює добутку іншої сили на довжину іншого плеча і

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{аК}{Кв},$$

тобто відношення кількості пари і розчину обернено пропорційне відстані від точки, що характеризує систему, до кривих пари та рідини.

Відмінність складу рідини та пари дозволяє розділяти розчини рідин шляхом їх перегонки. У хімічній технології це здійснюється шляхом проведення процесу ректифікації. Розглянемо фізико-хімічні основи цього процесу. На рис. 8.6 наведена діаграма стану температура кипіння – склад.

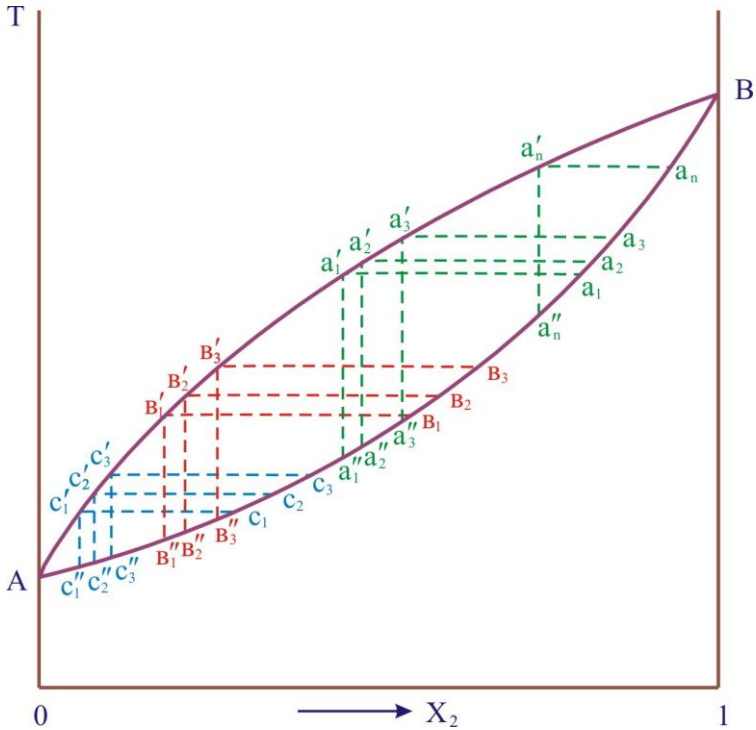


Рисунок 8.6 – Ректифікація легкої суміші

При нагріванні та випарюванні вихідного розчину, що позначений точкою a_1 , склад поступово змінюється й характеризується точками $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots, v$. Фракції рівноважної пари $a'_1, a'_2, a'_3, \dots, a'_n, \dots, v$ послідовно конденсуються, і утворюються конденсати (точки $a''_1, a''_2, v_1, \dots, a''_n, \dots, v$). Потім кожен конденсат знову переганяється. Наприклад, фракція v_1 поступово випарюється, а її залишок є суміш складу $v_2, v_3, \dots, a_1, \dots, a_n, \dots, v$. А пара $v'_1, v'_2, \dots, a'_2, a'_3, \dots, v$ послідовно конденсується й дає конденсати $v''_1, v''_2, c_1, \dots, a''_2, v_1, \dots, a_1, \dots, a_n, \dots, v$. Кожен із них знову переганяється. Близькі за складом фракції (середня частина кривої) поєднуються і фракціонування повторюється. У результаті маси середніх фракцій поступово зменшуються,

маси крайніх фракцій збільшуються і утворюються практично чисті компоненти А і В.

При ректифікації операції конденсації та дистиляції автоматизуються. Апарати, в яких відбувається ректифікація, називаються **ректифікаційними колонами**. У цих колонах пара, що відходить із перегінного апарата, конденсується. Рідина, що утворюється при конденсації, стікає по контактних пристроях зверху вниз, а пара проходить із куба знизу вгору. При достатньо великій кількості ступенів контакту можна отримати практично чисті компоненти суміші, що розділяється.

Якщо позитивні або негативні відхилення від закону Рауля набувають значних величин, то на діаграмах стану можуть виникнути максимуми або мінімуми. Виникнення таких екстремумів більш вірогідне для сумішей рідин, що мають близькі температури кипіння (рис. 8.7).

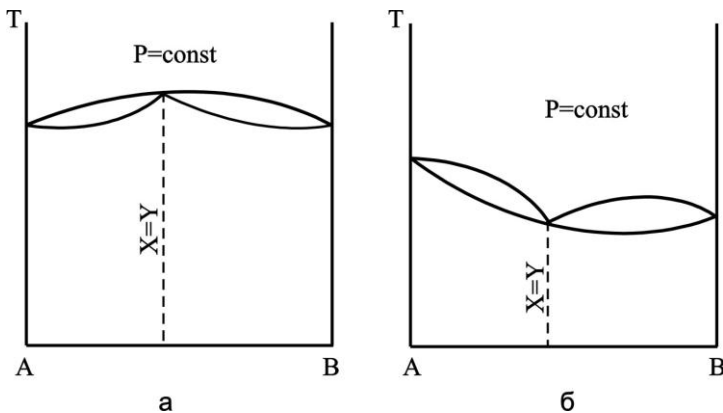


Рисунок 8.7– Діаграма стану з екстремумами: а – максимум; б – мінімум

В екстремальних точках (максимумах або мінімумах температури кипіння) рідина та пара мають однаковий стан. На діаграмах криві рідина та пара поєднуються, тому для екст-

ремальних точок $X = Y$. Звідси випливає, що суміші, для яких можливий максимум або мінімум температури кипіння на діаграмі стану, не можна розділити перегонкою. Перегонка завжди приводить до складу суміші, що має екстремальну температуру кипіння ($X = Y$) та розділення припиняється. Далі розчин переганяється як окрема рідина.

Суміші, що відповідають мінімальній або максимальній температурі кипіння, називаються **азеотропними сумішами**. Існування азеотропу в леткій суміші, як правило, небажане. Одним із засобів усунення азеотропу є зміна зовнішнього тиску і, отже, температури кипіння леткої суміші. При цьому склад азеотропу та розміщення екстремальної точки на кривій температури кипіння змінюються, і в деяких випадках азеотроп зовсім зникає. Так, наприклад, при зниженні тиску над розчином етилового спирту – вода від 101325 Па (760 мм рт. ст.) до 18300 Па (100 мм рт. ст.) склад азеотропу змінюється від 95,6 до 99,6 %.

Утворення азеотропних сумішей може бути використано для розділення рідких розчинів речовин із близькими температурами кипіння. Йдеться про так звану азеотропну перегонку, коли в розчин, що розділяється перегонкою, вводять речовину, яка утворює з одним із компонентів азеотропну суміш із мінімальною температурою кипіння. У результаті один компонент розчину, що розділяється, утворюється в чистому вигляді, а інший – у вигляді азеотропної суміші зі спеціально введеною речовиною. Наприклад, при розділенні *мета*- і *пара*-ксиленів ($T_{\text{кип}} = 139,1$ і $138,35$ °C) у суміш вводять метанол, якій утворює з *пара*-ксиленом азеотроп з $T_{\text{кип}}=64$ °C. При перегонці такої системи з дистилятом виходить азеотропна суміш *пара*-ксилену з метанолом, а кубовий залишок є практично чистим *мета*-ксиленом. Для відділення *пара*-ксилену від метанолу в цьому випадку використовують звичайну водну відміску, оскільки метанол добре розчиняється у воді.

8.3 Кріоскопія й ебуліоскопія

Зупинимося тепер на важливому висновку, що випливає із закону Рауля. Він стосується температур кристалізації та кипіння розведених розчинів неелектролітів.

Розглянемо розведені водні розчини. На рис. 8.8 наведені фрагменти діаграми стану води (повну діаграму див. на рис. 7.1). Чиста рідина кристалізується (замерзає) тоді, коли тиск пари над нею буде дорівнювати тиску пари над кристалами цієї речовини. Для води це відбудеться при температурі, що відповідає перетину кривих ОК і ОВ, тобто при температурі $T_{кр}^0$.

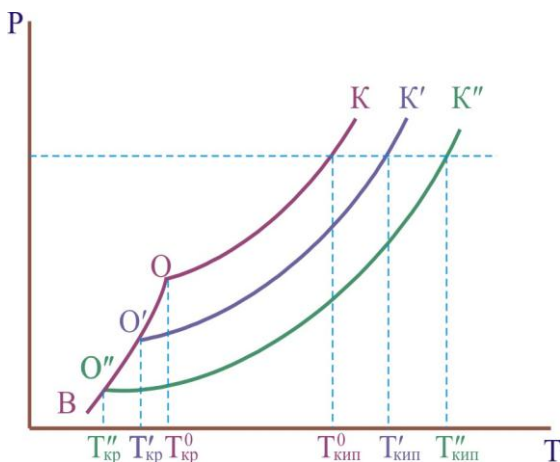


Рисунок 8.8 – Визначення $\Delta T_{кр}$ і $\Delta T_{кип}$

Якщо тепер додавати у воду речовину, що розчиняється, то тиск пари розчинника над розчином відповідно до закону Рауля зменшиться порівняно з тиском пари над чистою водою (крива О'К'). Охолодження розведеного розчину речовини призводить до того, що при визначеній температурі, яка називається **температурою кристалізації розчину**, із нього починає виділятися твердий розчинник. Кристалізація розчинника

почнеться в точці, де тиск пари розчинника над розчином дорівнює тиску пари над твердим розчинником, тобто в точці O' . Цій точці буде відповідати більш низька температура кристалізації $T'_{кр}$.

При додаванні наступної кількості розчиненої речовини відбудеться подальше зниження температури кристалізації до $T''_{кр}$. Таким чином, зниження температури кристалізації $\Delta T_{кр}^i = T_{кр}^0 - T_{кр}^i$ буде залежати від концентрації розчину $\Delta T_{кр} = K \cdot c$, де K – кріоскопічна константа розчинника; c – моляльна концентрація розчину. Кріоскопічна константа характеризує зниження температури кристалізації розчинника при розчиненні в 1000 г його одного моля нелеткої речовини. Моляльна концентрація характеризується кількістю молів розчиненої речовини, що припадає на 1000 г розчинника.

Рідина кипить, коли тиск пари над нею дорівнює зовнішньому тиску. Із рис. 8.8 простежується, що розведені розчини киплять при температурах, вищих, ніж температура кипіння чистого розчинника. Причому підвищення температури кипіння залежить від концентрації розчину, тобто $\Delta T_{кип} = E \cdot c$. Тут E – ебуліоскопічна константа розчинника; c – моляльна концентрація розчину. Ебуліоскопічна константа характеризує підвищення температури кипіння розчинника при розчиненні в 1000 г його одного моля нелеткої речовини.

Кріоскопічна й ебуліоскопічна сталі залежать тільки від природи розчину. Як правило, їх значення визначають експериментально. У табл. 8.1 наведені значення K і E деяких найбільш поширених розчинників.

Отримані нами співвідношення є основою кріоскопічного та ебуліоскопічного методів визначення молекулярних мас нелетких речовин. При цьому вони використовуються у вигляді

$$\Delta T_{кр} = K \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M}, \quad (8.8)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M}. \quad (8.9)$$

У наведених виразах m і m_1 – маси розчиненої речовини та розчинника; M – молекулярна маса розчиненої речовини.

Таблиця 8.1– Величини K і E ($\text{K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$) деяких розчинників

Розчинник	K	E
Вода	1,859	0,52
Бензол	5,12	2,53
Піклогексан	20,22	2,75
Чотирхлористий вуглець	-	5,0

8.4. Розчинність газів у рідинах

Під розчинністю газів розуміють кількість газу, здатного розчинитися в одиниці об'єму рідини при даній температурі. Теоретично ідеальна розчинність газів визначається законом Рауля: $P_2 = P_2^0 \cdot X_2$ або $X_2 = P_2/P_2^0$, де X_2 – мольна частка розчиненого газу. Тобто мольна частка розчиненого газу пропорційна його тиску й ідеальна розчинність газу не залежить від розчинника, а визначається тільки тиском пари розчиненої речовини.

Для реальних розчинів спостерігаються відхилення від закону Рауля. Із рис. 8.9 простежується, що у випадку позитивних відхилень в області малих концентрацій (малого вмісту розчиненого газу) крива для розчинника практично зливається з прямою для ідеального розчину, тобто для розчинника виконується закон Рауля: $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$.

Для розчиненого газу в цій самій області також спостерігається лінійна залежність тиску пари від складу розчину,

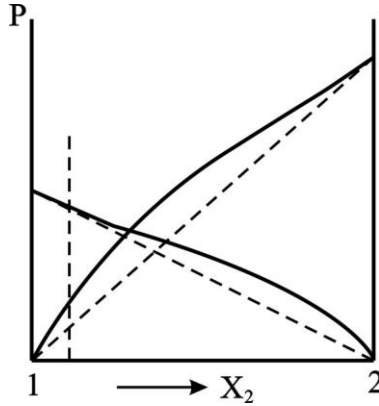


Рисунок 8.9 – Пояснення до виконання закону Генрі

але коефіцієнт пропорційності вже не дорівнює тиску насиченої пари розчиненого газу:

$$P_2 = \kappa \cdot X_2. \quad (8.10)$$

Ця закономірність вперше була виявлена у 1803 р. англійським ученим У. Генрі й називається **законом Генрі: при постійній температурі розчинність газу в рідині пропорційна тиску цього газу над розчином.**

Коефіцієнт пропорційності κ називається **константою Генрі**; її можна використовувати для характеристики розчинності газів у рідинах. У випадку ідеальної розчинності $\kappa = P_2^0$. Для реальних розчинів ця константа відрізняється від тиску насиченої пари розчиненого газу. Таким чином, для гранично розбавленого розчину залежність тиску пари розчинника від складу розчину підлягає закону Рауля, а залежність тиску пари розчиненої речовини – закону Генрі. На рис. 8.9 область концентрацій, для якої виконується закон Генрі, розташована ліворуч від вертикальної лінії.

У технології процес розчинення газів у рідинах називають **абсорбцією**, а розчинність газів у рідинах прийнято харак-

теризувати **коефіцієнтом абсорбції** α_i^t . Останній – це об'єм газу, який зведений до нормальних умов і розчиняється в одному об'ємі рідини при нормальному тиску й заданій температурі. Наприклад, коефіцієнт абсорбції кисню ацетоном при 20 °С дорівнює $\alpha^{20}(\text{O}_2) = 0,216$. Розчинність газів у рідинах може характеризуватися й іншими одиницями.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення поняття "розчин". Як називаються компоненти розчину?
2. Сформулюйте закон Рауля. У чому він полягає?
3. Накресліть графіки, що характеризують позитивні й негативні відхилення від закону Рауля.
4. Сформулюйте причини, за якими відбуваються відхилення властивостей розчинів від ідеальності.
5. Накресліть діаграму стану розчину, проаналізуйте її.
6. Розгляньте основні принципи, що лежать в основі ректифікації розчинів.
7. Наведіть діаграми стану азеотропних розчинів. У чому причина їх утворення. Яке їх практичне застосування?
8. Розгляньте основи криоскопії й ебуліоскопії.
9. З використанням діаграми стану води покажіть, що водні розчини неелектролітів киплять при більш високій, а замерзають при більш низькій температурі, ніж вода.
10. Сформулюйте закон Генрі та розгляньте основні закономірності розчинення газів у рідинах.

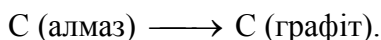
РОЗДІЛ 9. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА

Питання

- 9.1. Поняття про енергію активації хімічної реакції
- 9.2. Основні поняття та визначення хімічної кінетики
- 9.3. Кінетична класифікація гомогенних хімічних реакцій
- 9.4. Способи визначення порядку реакції

9.1. Поняття про енергію активації хімічної реакції

У попередніх розділах йшлося про основні закономірності хімічних процесів з точки зору хімічної термодинаміки. Такий підхід дозволяє на основі вивчення енергетичних властивостей системи та її ентропії визначити рівноважний стан, тобто можливий кінцевий результат хімічної взаємодії. При цьому дуже часто отриманий із термодинамічного розгляду висновок щодо перебігу процесу не означає, що дана хімічна реакція в дійсності відбувається за умов, що розглядаються. Наприклад, нас цікавить перетворення однієї кристалічної модифікації вуглеводню – алмазу – в іншу його модифікацію – графіт:



Термодинамічне вивчення такої системи показує, що при стандартних умовах графіт більш стійкий, ніж алмаз: $G_{\text{гр}} = -1,71$ кДж/моль, $G_{\text{ал}} = 1,18$ кДж/моль. Тому в зазначених умовах алмаз повинен самочинно перетворюватися у графіт, оскільки $\Delta G = G_{\text{гр}} - G_{\text{ал}} = -2,89$ кДж/моль. У дійсності цього перетворення не відбувається. Така уявна суперечність теоретичних розрахунків і практичних спостережень пояснюється обмеженістю термодинамічного методу, оскільки він розглядає лише початковий та кінцевий стани системи.

Дійсно, за звичайних умов вільна енергія графіту менша за вільну енергію алмазу. Справа в тому, що перетворення кристалічної ґратки алмазу в ґратку графіту обов'язково відбувається через якісь проміжні структури, що відрізняються від обох ґраток (рис. 9.1).

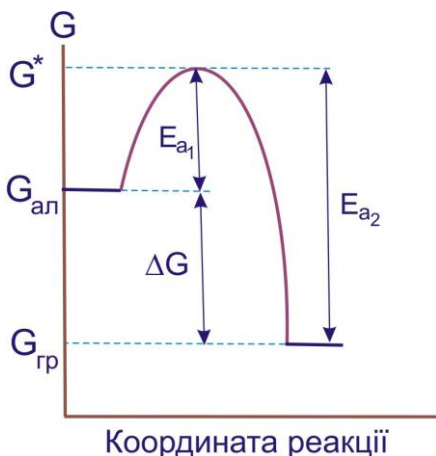
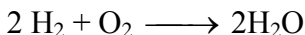


Рисунок 9.1– До визначення енергії активації

Утворення проміжних структур пов'язане з витратами енергії, що досягає G^* . Тому фактична зміна енергії у процесі реакції буде зображена кривою з максимумом. Висоту максимуму в порівнянні з енергією вихідної речовини називають **енергією активації даної хімічної реакції E_a** . Іншими словами, термодинамічно можливий перехід системи з початкового стану в кінцевий пов'язаний із подоланням енергетичного бар'єра, що уповільнює реальний перебіг процесу, особливо за низьких температур.

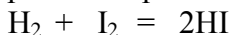
Можна навести багато прикладів, коли термодинамічно можливі процеси практично не здійснюються через дуже малі швидкості. Так, реакція взаємодії водню та кисню



супроводжується дуже великою втратою вільної енергії $\Delta G_{298} = -455,6$ кДж/моль, тобто процес повинен проходити самочинно. Однак відомо, що суміш цих газів (гримуча суміш) може перебувати значний час без помітного утворення води. Знову справа у високому енергетичному бар'єрі, високій енергії активації.

Розглянемо визначення цієї величини. **Енергія активації** – це та надлишкова кількість енергії (у порівнянні з середньою величиною), яку повинні мати молекули в момент зіткнення, щоб прореагувати. Ця надлишкова енергія може знаходитися в молекулах у різних формах. Зокрема: 1) підвищена кінетична енергія поступального або обертального руху молекули; 2) підвищена енергія внутрішньомолекулярних коливань атомів; 3) підвищена енергія руху електронів тощо.

Як бачимо з рис. 9.1, енергії активації прямої (E_{a1}) і зворотної (E_{a2}) реакцій різні. Наприклад, для реакції



$E_{a1} = 166,0$ кДж/моль, а $E_{a2} = 185,6$ кДж/моль.

Із вищезазначеного зрозуміло, що вивчення хімічних систем з однієї лише термодинамічної точки зору є недостатнім. Не менш важливе вивчення в іншому аспекті – з точки зору швидкостей процесів та їх механізмів, тобто з точки зору кінетики.

9.2. Основні поняття та визначення хімічної кінетики

Швидкість хімічної реакції W – це зміна кількості будь-якої речовини (або вихідної, або продукту) n_i за одиницю часу t й за одиницю реакційного простору R :

$$W = \pm \frac{1}{R} \frac{dn_i}{dt}. \quad (9.1)$$

Цей вираз використовують зі знаком “плюс”, коли швидкість хімічної реакції визначають за зміною кількості продукту реакції (яка є позитивною), або зі знаком “мінус”, коли швидкість реакції визначають за зміною кількості будь-якої вихідної речовини (яка є негативною). В обох випадках швидкість реакції залишається позитивною.

Наведене визначення швидкості хімічної реакції є загальним, воно справедливе для будь-яких реакцій. Якщо реакція гомогенна та проходить в об’ємі, то реакційним простором є об’єм ($R \equiv V$). Якщо реакція гетерогенна і проходить на поверхні розподілу фаз, то реакційним простором є ця поверхня ($R \equiv S$).

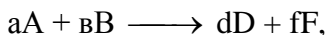
Найбільш теоретично описаними з точки зору хімічної кінетики є гомогенні реакції в ізольованих або закритих системах. Тому розглянемо на прикладі таких систем основні закономірності хімічної кінетики. Це можуть бути або газові реакції, або реакції між розчинами (за умови, що реагуюча суміш є однією фазою). У цьому випадку для швидкості хімічної реакції можна записати

$$W = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} . \quad (9.2)$$

Якщо $V = \text{const}$, то враховуючи, що $n_i/V = C_i$, де C_i – концентрація будь-якого компонента, можна записати

$$W = \pm \frac{dC_i}{dt} . \quad (9.3)$$

Вирішимо ще одне принципове питання. Нехай у системі проходить гомогенна реакція за участі речовин А, В, D, F:



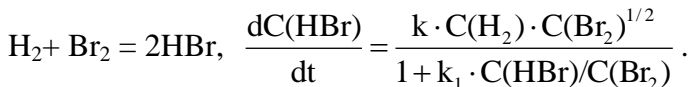
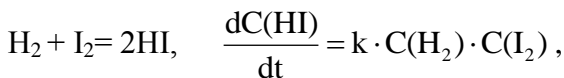
а концентрації речовин відповідно дорівнюють C_A , C_B , C_D і C_F . Тоді для однозначного визначення швидкості реакції достатньо стежити за зміною концентрації однієї будь-якої речовини.

Зміни концентрацій усіх інших учасників реакції можна знайти зі співвідношення

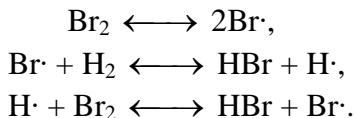
$$W = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{a}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{a}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{a}{f} \frac{dC_F}{dt}. \quad (9.4)$$

Уведемо поняття про **елементарну реакцію**. Такою називається реакція, що проходить відповідно до її рівняння, тобто за рахунок одночасного зіткнення молекул, що записані в лівій частині рівняння. Слід сказати, що з цих позицій у елементарній реакції можуть брати участь одна, дві або (спостерігається дуже рідко) три молекули. Тому елементарні реакції поділяються на **моно-, бі- та тримолекулярні**.

Математичне рівняння, що пов'язує швидкість реакції з концентраціями речовин, які реагують, називають **кінетичним рівнянням** цієї хімічної реакції. Слід зазначити, що за зовнішнім виглядом рівняння хімічної реакції не можна зробити висновок про її кінетичне рівняння (нагадаємо, що в хімічній термодинаміці за зовнішнім виглядом рівняння можна провести розрахунок різних величин, наприклад, константи рівноваги). Проілюструємо вищезазначене. Реакції водню з парами йоду або бромю виражаються однаковими стехіометричними рівняннями. Однак кінетичні рівняння для них різні, а саме:



Це пояснюється тим, що перша реакція проходить як елементарна, у той самий час утворення HBr є результатом складної ланцюгової реакції, механізм якої можна подати так:

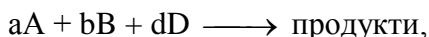


Таким чином, кінетичне рівняння хімічної реакції може бути встановлене виключно експериментальним шляхом.

Основним законом хімічної кінетики є постулат, що впливає з великої кількості експериментальних даних і виражає залежність швидкості від концентрації. Цей закон, що отримав назву **закону діючих мас**, формулюється так:

швидкість хімічної реакції в кожному момент часу пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до деяких степенів.

Якщо емпіричне рівняння реакції



то математичну формулу основного закону можна подати у вигляді

$$-\frac{dC_{\text{A}}}{dt} = k \cdot C_{\text{A}}^{n_{\text{A}}} \cdot C_{\text{B}}^{n_{\text{B}}} \cdot C_{\text{D}}^{n_{\text{D}}}. \quad (9.5)$$

У цьому рівнянні коефіцієнт пропорційності k не залежить від концентрацій. Він дуже різний для різних реакцій і значно залежить від температури. Називають **k константою швидкості реакції**. Фізичний зміст k легко знайти, урахувавши, що $C_{\text{A}} = C_{\text{B}} = C_{\text{D}} = 1$ моль/л. Тоді $W = k$, тобто k чисельно дорівнює швидкості реакції за концентраціями реагуючих речовин, що дорівнюють одиниці. Показники степенів n_{A} , n_{B} , n_{D} , як правило, є позитивними цілими числами, але іноді бувають дробові і навіть негативні показники. Поява цих ускладнень пояснюється більш або менш складним механізмом реакції.

9.3. Кінетична класифікація гомогенних хімічних реакцій

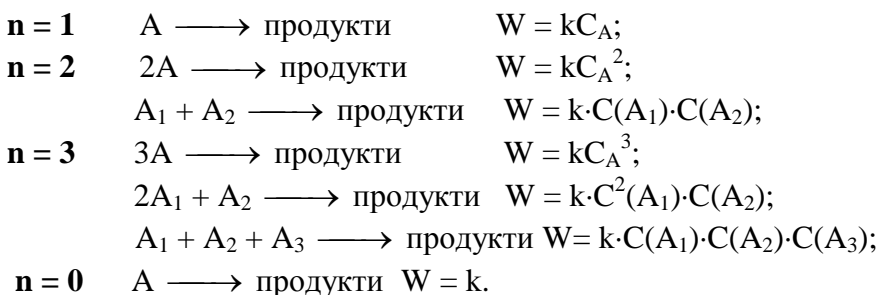
З точки зору хімічної кінетики усі елементарні реакції можна класифікувати на реакції нульового, першого, другого та третього порядків. На відміну від молекулярності порядок реакції – величина формальна й дорівнює сумі показників степенів у кінетичному рівнянні. Зі співвідношення (9.5) загальний порядок n даної реакції дорівнює

$$n = n_A + n_B + n_D.$$

При цьому величини n_A , n_B , n_D називаються **порядками реакції** за речовинами А, В і D. Отже, **загальний порядок реакції n** дорівнює сумі порядків реакції за кожним з реагентів.

Для елементарних реакцій $n_A = a$, $n_B = b$, $n_D = d$.

Можливі такі типи кінетичних рівнянь елементарних реакцій:



Реакції нульового порядку – це реакції, які відбуваються при надлишку реагентів так, що зміна концентрації не впливає на швидкість реакції.

Знайдемо основні кінетичні характеристики й рівняння для гомогенних хімічних реакцій різного порядку в закритих системах при постійності об'єму та температури.

1. **Реакції нульового порядку.** Трапляються рідко. Прикладом таких є реакція розкладу N_2O_5 у газовій фазі за наявності твердого N_2O_5 , коли концентрація реагенту в газовій фазі підтримується сталою за рахунок сублимації твердого оксиду. Для реакцій нульового порядку

$$W = -\frac{dC}{dt} = k. \quad (9.6)$$

Розв'яжемо це рівняння, розділивши змінні

$$dC = -k \cdot dt.$$

Після інтегрування $\int dC = -\int k \cdot dt$ отримаємо

$$C = -k \cdot t + B,$$

де B – константа інтегрування. Знайдемо її, враховуючи ту початкову умову, що в момент $t = 0$ концентрація дорівнює початковій $C = C_0$, звідси $C_0 = B$ і

$$C = C_0 - k \cdot t. \quad (9.7)$$

Отже, у реакціях нульового порядку концентрація лінійно зменшується з часом (рис. 9.2а).

Константу швидкості реакції нульового порядку можна обчислити за рівнянням

$$k = \frac{1}{t} (C_0 - C). \quad (9.8)$$

Її розмірність $(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$.

Поряд із константою швидкості для характеристики реакцій часто використовують величину, що називається часом напівперетворення $\tau_{1/2}$.

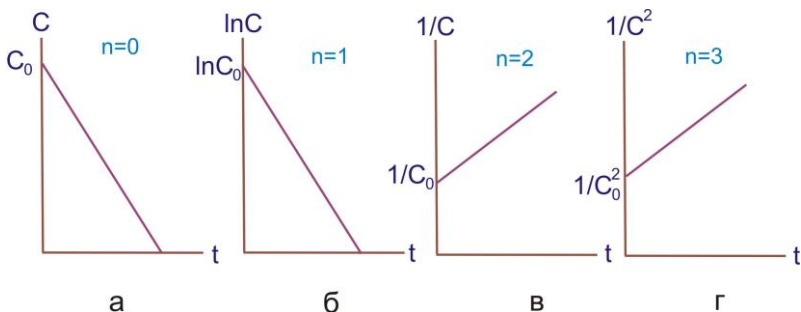


Рисунок 9.2– Зміна концентрації з часом у реакціях нульового (а), першого (б), другого (в) і третього (г) порядків

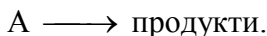
Час напівперетворення – проміжок часу, за який реагує половина вихідної кількості речовини, тобто при $t = \tau_{1/2}$ $C = C_0/2$, звідси

$$C_0/2 = C_0 - k\tau_{1/2} \quad \text{і}$$

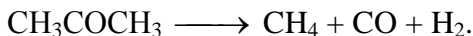
$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}. \quad (9.9)$$

Отже, для реакції нульового порядку час напівперетворення пропорційний початковій концентрації вихідної речовини.

2. Реакції першого порядку. До елементарних реакцій першого порядку належать такі, які можна подати у вигляді



Частіше за все це реакції розкладу. Наприклад, реакція розкладу ацетону



Кінетичне рівняння для реакцій першого порядку має вигляд

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC. \quad (9.10)$$

Проінтегруємо його, розділивши змінні:

$$\int \frac{dC}{C} = -\int k dt,$$

$$\ln C = -kt + B.$$

Для визначення постійної інтегрування припустимо, що в початковий момент реакції $t = 0$ концентрація вихідної речовини була C_0 , тоді

$$\ln C_0 = B,$$

отже,

$$\ln C = -kt + \ln C_0, \quad \text{або}$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt,$$

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (9.11)$$

Це інтегральна форма кінетичного рівняння реакції 1-го порядку. Константа швидкості такої реакції має розмірність $(\text{с})^{-1}$. Величина, зворотна константі швидкості реакції першого порядку, має розмірність часу й називається **середньою тривалістю життя окремої частинки**.

Для реакції першого порядку характерна лінійна залежність $\ln C$ від t (рис. 9.2б).

Знайдемо час напівперетворення для реакції першого порядку. Для $t = \tau_{1/2}$ $C = C_0 / 2$.

Тому

$$\ln \frac{C}{C_0} = \ln \frac{C_0 / 2}{C_0} = -k\tau_{1/2},$$

$$k\tau_{1/2} = \ln 2.$$

Звідси

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (9.12)$$

Бачимо, що час напівперетворення визначається виключно значенням константи швидкості. Так, для наведеної реакції розкладання ацетону $k = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Отже,

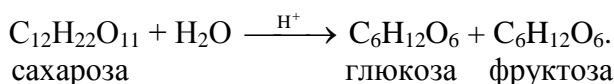
$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{4,27 \cdot 10^{-4}} = 1580 \text{ с} = 26 \text{ хв. } 20 \text{ с.}$$

До істинно молекулярних або, краще сказати, моноатомних процесів першого порядку відносять усі перетворення радіоактивних речовин. У табл. 9.1 наведені деякі дані для таких реакцій.

Таблиця 9.1– Кінетичні характеристики радіоактивного розпаду деяких ізотопів

Ізотоп	$k, \text{ c}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
²²² Ra	$2,1 \cdot 10^{-6}$	3,8 доби
²²⁶ Ra	$1,35 \cdot 10^{-11}$	1620 років
²³⁸ U	$4,88 \cdot 10^{-18}$	$4,5 \cdot 10^9$ років
²¹⁴ Po	$4,62 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$

Класичним прикладом реакції першого порядку є реакція інверсії тростинного цукру (сахарози):



Кінетичне рівняння цієї реакції має вигляд

$$-\frac{dC_{\text{сах}}}{dt} = kC_{\text{сах}}.$$

У реакції беруть участь ще вода й кислота (іони H^+), однак концентрація кислоти є постійною (іони H^+ – каталізатор), а концентрація води, що міститься в дуже великому надлишку, теж практично постійна. Реакція інверсії зручна для вивчення тим, що в її ході змінюється кут обертання площини поляризації. Сахароза обертає площину поляризації управо, а суміш глюкози та фруктози – уліво. Поміщаючи розчин сахарози у трубку поляриметра, можна стежити за проходженням реакції, не перериваючи її. При кінетичних розрахунках використовується пропорційний зв'язок між кутом обертання та концентрацією обертальної речовини.

3. Реакції другого порядку. Такі реакції проходять за участі двох частинок (молекул, атомів). Якщо в елементарній реакції беруть участь дві однакові частинки



то кінетичне рівняння має вигляд

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC^2, \quad (9.13)$$

де C – концентрація речовини A . Інтегрування цього рівняння приводить до

$$\frac{1}{C} = kt + B.$$

При $t = 0$ $C = C_0$. Звідси $B = \frac{1}{C_0}$, отже,

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (9.14)$$

або

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C} . \quad (9.15)$$

Для реакції другого порядку спостерігається лінійна залежність $1/c$ від t (рис. 10.2 в).

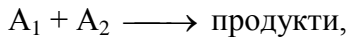
Розмірність константи швидкості реакції другого порядку $(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, тобто на відміну від реакцій першого порядку в розмірності є не тільки час, але й концентрація. Тому для реакцій другого порядку (та вище) не можна при розрахунках замінювати концентрацію на пропорційні їй величини.

Для реакції другого порядку

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0} , \quad (9.16)$$

тобто чим більша початкова концентрація, тим менший час напівперетворення.

Якщо в елементарній реакції другого порядку реагують дві різні частинки



причому концентрації речовин A_1 та A_2 різні, то

$$W = -\frac{dC_1}{dt} = -\frac{dC_2}{dt} = kC_1C_2. \quad (9.17)$$

Враховуючи, що $C_1 = C_{10} - x$ та $C_2 = C_{20} - x$, маємо

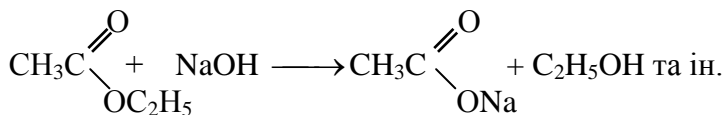
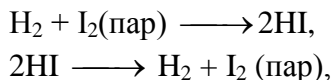
$$\frac{dx}{dt} = k(C_{10} - x)(C_{20} - x),$$

де C_{10} та C_{20} – початкові концентрації речовин A_1 та A_2 , x – зменшення їх концентрації в момент часу t .

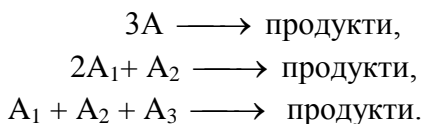
Розв'язок останнього рівняння дає

$$k = \frac{1}{t(C_{10} - C_{20})} \ln \frac{C_{20}(C_{10} - x)}{C_{10}(C_{20} - x)}. \quad (9.18)$$

Реакцій другого порядку багато. Наприклад:



4. Реакції третього порядку. Їх можна подати у вигляді:



Оскільки реакції третього порядку спостерігаються дуже рідко й не становлять значного практичного інтересу, розглянемо їх кінетику тільки для випадку рівності концентрацій усіх реагуючих речовин.

Тоді

$$W = - \frac{dC}{dt} = kC^3. \quad (9.19)$$

Та після інтегрування

$$\frac{1}{2C^2} = kt + B.$$

При $t = 0$ $C = C_0$ та $B = \frac{1}{2C_0^2}$. Отже,

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt. \quad (9.20)$$

або

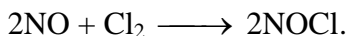
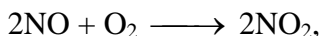
$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right). \quad (9.21)$$

Константа швидкості реакції третього порядку має розмірність (моль/л)⁻²·с⁻¹.

Для реакцій третього порядку лінійна залежність $1/C^2=f(t)$ (рис. 10.2 г). Час напівперетворення для таких реакцій обернено пропорційний квадрату концентрації

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}. \quad (9.22)$$

Прикладами реакцій третього порядку є

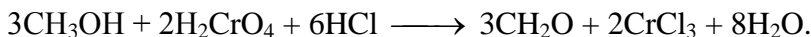


Слід зазначити, що реакції першого, другого та третього порядків є у той самий час моно-, бі- та тримолекулярними відповідно.

Для моделювання хіміко-технологічних процесів корисно ввести поняття **формально простих** реакцій. До них відносять будь-які реакції, для яких кінетичне рівняння може бути подане наближено у вигляді степеневі залежності

$$W = kC_1^{n(1)} \cdot C_2^{n(2)} \cdot C_3^{n(3)} \dots$$

Наприклад, такою є складна реакція



Для цієї реакції

$$W = kC(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot C(\text{H}_2\text{CrO}_4) \cdot C^2(\text{HCl}).$$

Як бачимо, степені для формально простої реакції не збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами. У загальному випадку для таких реакцій показники степенів можуть бути дробовими і набувати значень, більших від трьох.

При рівності концентрацій реагуючих речовин кінетичне рівняння має вигляд

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC^n. \quad (9.23)$$

Розв'язання цього рівняння аналогічне попереднім і приводить до таких результатів:

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) = kt, \quad (9.24)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}}. \quad (9.25)$$

Константа швидкості має розмірність $(\text{моль/л})^{-(n-1)} \cdot (\text{с})^{-1}$.

9.4. Способи визначення порядку реакції

Порядок реакції, у якому бере участь одна речовина, можна визначити, користуючись даними експериментів для двох різних початкових концентрацій C_{01} і C_{02} . Тоді

$$W_{01} = -\frac{dC_{01}}{dt} = kC_{01}^n,$$

$$W_{02} = -\frac{dC_{02}}{dt} = kC_{02}^n.$$

Логарифмуємо ці рівняння й отримуємо

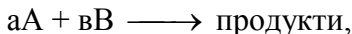
$$\ln W_{01} = \ln k + n \ln C_{01},$$

$$\ln W_{02} = \ln k + n \ln C_{02}.$$

Віднімаємо рівняння одне із одного й отримуємо

$$n = \ln \frac{W_{01}}{W_{02}} / \ln \frac{C_{01}}{C_{02}}.$$

Для реакцій, у яких беруть участь дві вихідні речовини



кінетичне рівняння має вигляд

$$W = k C_A^{n(A)} \cdot C_B^{n(B)},$$

і задача зводиться до визначення порядків реакції за кожним з реагентів n_A і n_B , оскільки $n = n(A) + n(B)$.

Для цього проводять дві серії експериментів: перша – при постійній (або надлишковій) концентрації речовини А, друга – при постійній (або надлишковій) концентрації речовини В. У обох модифікаціях концентрація однієї з речовин не буде впливати на швидкість реакції. Маємо:

$$W_1 = - \frac{dC_B}{dt} = k_B C_B^{n(B)},$$

$$W_2 = - \frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{n(A)},$$

де $k_B = k C_A^{n(A)}$ і $k_A = k C_B^{n(B)}$. Після логарифмування отримуємо:

$$\ln W_1 = \ln k_B + n(B) \ln C_B,$$

$$\ln W_2 = \ln k_A + n(A) \ln C_A.$$

Дослідні точки наносимо на графік з координатами $\ln W$ - $\ln C$. Отримуємо дві прямі (рис.9.3). $n(B)=\text{tg}\varphi_1$, $n(A)=\text{tg}\varphi_2$, $n=\text{tg}\varphi_1+\text{tg}\varphi_2$. Величини відрізків, що відтинаються прямими на осі ординат, дозволяють визначити k .

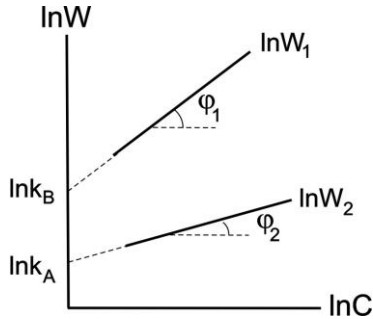


Рисунок 9.3 – До визначення порядку реакції

Подані способи називаються **диференціальними**. Крім того, існують **інтегральні** способи визначення порядку реакції за експериментальними даними. Вони базуються на перевірці виконання кінетичних залежностей для реакцій різних порядків. Розглянемо ці способи.

1. Графічний спосіб. Як бачимо з рис. 9.2 та проведених нами розв'язань кінетичних рівнянь для реакцій різних порядків, лінійна залежність $f(c) - t$ реалізується у різних координатах. Для визначення порядку реакції будують усі чотири залежності ($C-t$; $\ln C-t$; $1/C-t$; $1/C^2-t$). Якщо, наприклад, графік, побудований за дослідними даними, виявився прямолінійним у координатах $1/C - t$, то порядок реакції за розглянутою речовиною дорівнює двом.

2. Спосіб підстановки. Для різних моментів часу за формулами для реакцій можливих порядків розраховують значення константи k . Якщо розрахункові значення k за однією з формул не залежать від часу, то це означає, що ця формула відповідає реакції, що вивчається експериментально.

3. Спосіб часу напівперетворення. Послідовно обчислюємо $\tau_{1/2}$ для декількох концентрацій за формулами для різних порядків, щоб установити залежність $\tau_{1/2}$ від початкової концентрації. Характер цієї залежності свідчить про порядок реакції.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення енергії активації хімічної реакції.
2. Дайте визначення понять: "швидкість реакції", "кінетичне рівняння".
3. Прості й складні хімічні реакції. Молекулярність і порядок хімічних реакцій.
4. Сформулюйте закон діючих мас і запишіть його математичну формулу.
5. Запишіть диференціальне кінетичне рівняння для реакції нульового порядку. Наведіть його розв'язок.
6. Запишіть диференціальне кінетичне рівняння для реакції першого порядку. Наведіть його розв'язок.
7. Запишіть диференціальне кінетичне рівняння для реакції другого порядку. Наведіть його розв'язок.
8. Запишіть диференціальне кінетичне рівняння для реакції третього порядку. Наведіть його розв'язок.
9. Охарактеризуйте основні диференціальні способи визначення порядку хімічних реакцій.
10. Охарактеризуйте основні інтегральні способи визначення порядку хімічних реакцій.

РОЗДІЛ 10. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ

Питання

- 10.1. Кінетика зворотних реакцій першого порядку
- 10.2. Кінетика паралельних реакцій першого порядку
- 10.3. Кінетика послідовних реакцій першого порядку
- 10.4. Елементи кінетики ланцюгових реакцій
- 10.5. Поняття про фотохімічні та радіаційно-хімічні реакції
- 10.6. Вплив температури на швидкість хімічної реакції

Цей розділ присвячується так званим складним реакціям, коли в системі проходить не одна, а декілька (мінімум дві) реакції за участі тих самих реагуючих речовин. При кінетичному вивченні складних реакцій використовують принцип незалежності, який є одним із постулатів хімічної кінетики. Він формулюється так:

якщо в системі відбувається декілька реакцій, то кожна з них підпорядковується основному закону кінетики і проходить незалежно від інших реакцій.

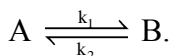
Повна зміна системи є сумою цих незалежних змін. Принцип незалежності не є абсолютно загальним, оскільки відомий вплив реакцій.

10.1. Кінетика зворотних реакцій першого порядку

Найчастіше хімічні реакції не проходять до кінця, тобто еквімолярна суміш вихідних речовин не повністю перетворюється в кінцеві продукти. У таких випадках реакція наближується до якогось рівноважного стану, який може бути заздалегідь обчислений на основі термодинамічних даних. Це зворотні реакції. Прикладами таких реакцій є утворення амоніаку,

йодоводно, багато окисно-відновних реакцій. Оборотно́сть реакцій особливо помітна в тих випадках, коли константа рівноваги близька до 1. Якщо необхідно довести реакцію до кінця, то слід видаляти продукти реакції з рівноважної суміші.

Розглянемо, наприклад, простий випадок, коли реакції, що проходять у прямому та зворотному напрямках, мають перший порядок:



Нехай у початковий момент часу $t = 0$ концентрації речовин А і В відповідно дорівнюють C_{0A} і C_{0B} , а в момент t концентрація речовини А дорівнює C_A . Тоді відповідно до рівняння реакції концентрація речовини В у цей момент часу буде дорівнювати $C_B = C_{0B} + (C_{0A} - C_A)$, а сумарна швидкість реакції, що дорівнює різниці швидкостей прямої та зворотної реакцій, буде

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 [C_{0B} + (C_{0A} - C_A)], \quad (10.1)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 (C_{0A} + C_{0B}) - C_A (k_1 + k_2) =$$

$$= (k_1 + k_2) \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2} (C_{0A} + C_{0B}) - C_A \right].$$

Уводимо позначення $Z = \frac{k_2 (C_{0A} + C_{0B})}{k_1 + k_2}$

і остаточно отримуємо

$$\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)(Z - C_A). \quad (10.2)$$

З інтегрування цього рівняння отримуємо

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{Z - C_{0A}}{Z - C_A}. \quad (10.3)$$

У момент рівноваги сумарна швидкість реакції дорівнює нулю і з (10.2) отримуємо $Z = C_A^p$, де C_A^p – рівноважна концентрація речовини А. З урахуванням цього

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^p - C_{0A}}{C_A^p - C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A} - C_A^p}{C_A - C_A^p}. \quad (10.4)$$

Отримане рівняння аналогічне до виведеного нами (див. 9.3) рівняння необоротної реакції першого порядку, тільки під знаком логарифма замість концентрацій стоїть різниця між концентрацією в даний момент часу й рівноважною концентрацією.

Із термодинаміки (6.2) відомий вираз для константи рівноваги K , яка в нашому випадку буде дорівнювати

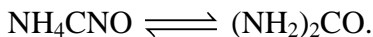
$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_{0B} + C_{0A} - C_A^p}{C_A^p}. \quad (10.5)$$

Спільне розв'язання останніх двох рівнянь дає можливість визначити k_1 і k_2 :

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{C_A^p}{C_{0A} + C_{0B}} \ln \frac{C_{0A} - C_A^p}{C_A - C_A^p}, \quad (10.6)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A} - C_A^p}{C_A - C_A^p} - k_1. \quad (10.7)$$

На рис. 10.1 показано зміну концентрації речовин А і В у оборотній реакції першого порядку. Реакцій такого типу досить багато, особливо у розчинах. До них належать реакції ізомеризації. Наприклад, реакція ізомеризації амоній тіоціанату в сечовину у водному розчині:



Для оборотних реакцій більш високих порядків аналогічні міркування приводять до більш громіздких виразів, які є подібними до відповідних рівнянь для необоротних реакцій того самого порядку.

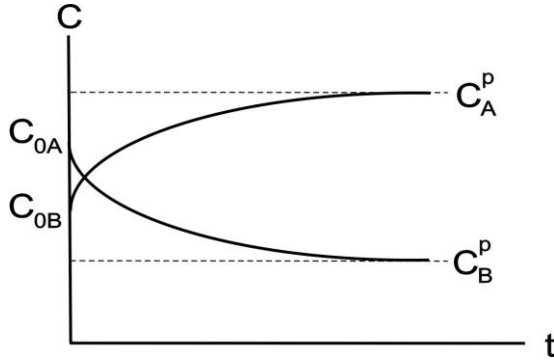
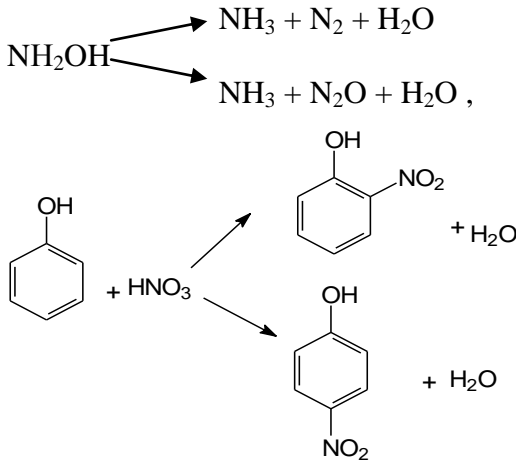


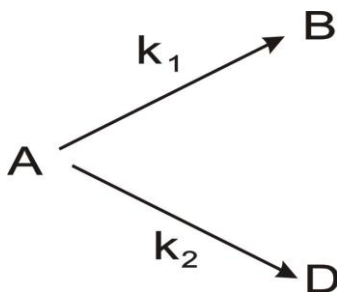
Рисунок 10.1– Зміни концентрацій реагентів у зворотних реакціях першого порядку

10.2. Кінетика паралельних реакцій першого порядку

Якщо одна й та сама речовина може реагувати за двома або більше напрямками, даючи різні продукти, то мають місце паралельні або конкуруючі реакції. Наприклад,



Розглянемо найбільш простий випадок паралельних реакцій, коли обидві реакції проходять за першим порядком:



У цьому випадку

$$-\frac{dC}{dt} = k_1C + k_2C = (k_1 + k_2)C, \quad (10.8)$$

де C – змінна концентрація речовини A .

Звідси

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (10.9)$$

або

$$C = C_0 e^{-(k_1+k_2)t}. \quad (10.10)$$

Ці рівняння аналогічні до рівнянь необоротної реакції першого порядку.

Для визначення кожної константи окремо врахуємо, що концентрації речовин, які утворилися в першій та другій реакціях, пропорційні константам відповідних швидкостей $C_B/C_D = k_1/k_2$.

На рис. 10.2 подана зміна концентрацій у паралельних реакціях першого порядку.

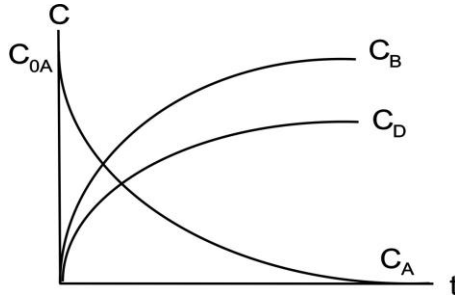


Рисунок 10.2 – Зміни концентрацій у паралельних реакціях першого порядку

10.3. Кінетика послідовних реакцій першого порядку

Послідовні реакції – це реакції з проміжними стадіями. У таких реакціях проміжний продукт, що утворюється на одній стадії, потім витрачається в наступній стадії. Схема найпростішої послідовної реакції першого порядку має вигляд



Такого типу реакції спостерігаються досить часто, однак проходження проміжної стадії не завжди помітне. Якщо $k_2 \ll k_1$, то швидкість реакції залежить тільки від швидкості другої стадії процесу. Навпаки, якщо $k_2 \gg k_1$, то швидкість визначається першою стадією процесу. У обох випадках кінетичне рівняння набуває простої форми. У цьому полягає ще один постулат хімічної кінетики – принцип лімітуючої стадії:

швидкість багатостадійного процесу з різними швидкостями окремих стадій визначається швидкістю найбільш повільної стадії.

Намітимо математичне розв'язання цієї задачі. Швидкість зміни концентрацій усіх речовин підпорядковується таким рівнянням:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad (10.11)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B, \quad (10.12)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B. \quad (10.13)$$

У результаті інтегрування цих рівнянь можна отримати часові залежності для концентрацій окремих компонентів:

$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}, \quad (10.14)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (10.15)$$

$$C_D = C_A^0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right). \quad (10.16)$$

На рис. 10.3 схематично поданий хід зміни концентрацій усіх учасників реакції.

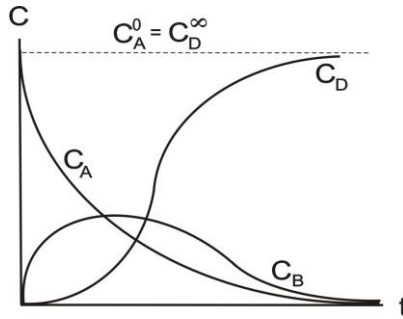


Рисунок 10.3 – Зміни концентрацій у послідовних реакціях першого порядку

Доки концентрація речовини А знижується за експонентою, концентрація речовини В збільшується й досягає максимуму, а потім починає зменшуватися. Час, що відповідає точці максимуму (t_M), та максимальна концентрація речовини В (C_B^M) визначаються зі співвідношень:

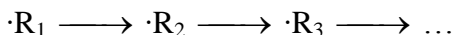
$$t_M = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)}, \quad C_B^M = C_{0A} \cdot \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}},$$

де $\gamma = k_2/k_1$.

Концентрація речовини D поступово збільшується й досягає граничного значення (C_D^∞).

10. 4. Елементи кінетики ланцюгових реакцій

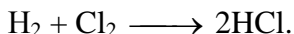
Більшість хімічних реакції складні, тобто проходять не так, як пишуться їх стехіометричні рівняння, а за механізмами, що складаються з декількох елементарних реакцій. Велику роль у деяких із цих механізмів відіграють активні частинки, що утворюються за сторонньої дії на систему – атоми або радикали. Радикали, маючи ненасичену валентність, легко взаємодіють з реагуючими молекулами. У реакціях за участі радикалів виконується принцип збереження вільної валентності. Якщо радикал реагує із звичайною молекулою, то його вільна валентність не може зникнути, отже, як інші продукти або як єдиний продукт реакції отримаємо новий радикал. Таким чином, у результаті реакції спостерігається послідовність перетворення радикалів:



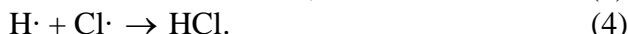
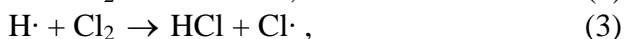
Радикали та вільна валентність можуть зникати внаслідок трьох процесів: 1) адсорбції радикала на склі; 2) взаємодії з металами змінної валентності; 3) рекомбінації (об'єднанні) двох радикалів.

Процеси, у яких вихідні речовини перетворюються у продукти реакції за рахунок регулярного чергування реакцій за участі радикалів, називаються ланцюговими процесами (реакціями).

Класичний приклад ланцюгової реакції – взаємодія хлору з воднем під дією світла. Брутто-реакція має вигляд



Ланцюговий механізм цієї реакції може бути зображений так:



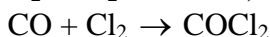
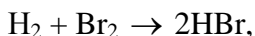
У ланцюговому процесі розрізняють такі основні стадії:

1. Зародження ланцюга – реакції, у результаті яких із валентно-насичених молекул утворюються радикали (1).

2. Продовження ланцюга – реакції, що проходять за участі радикалів, у результаті яких вихідна речовина перетворюється у продукт реакції (2 і 3).

3. Обрив ланцюга – реакції, що приводять до зникнення радикалів (4).

У розглянутій реакції кількість радикалів не збільшується. Такі реакції називаються **простими** (нерозгалуженими) ланцюговими. До них також належать реакції:



та інші. Кінетичні рівняння таких реакцій досить складні (див. розділ 9.2), що пояснюється їх складним механізмом.

Крім поданих, можуть проходити реакції, за якими кількість радикалів збільшується. Такі реакції називаються **розгалуженими** ланцюговими реакціями (рис. 10.4).

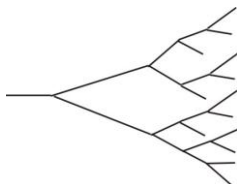
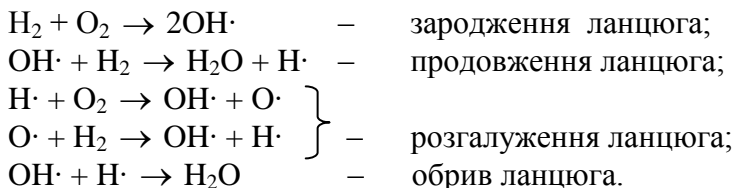


Рисунок 10.4– Схема розгалуженої ланцюгової реакції

Прикладом є реакція $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Не розглядаючи повної схеми процесу, наведемо лише окремі елементарні стадії:



До розгалужених ланцюгових реакцій належать, наприклад, реакції ядерного розпаду під дією нейтронів. Зрозуміло, що швидкість таких реакцій за деяких умов може швидко зростати, що приведе до **вибуху**. Вибухом називається процес швидкого виділення енергії, пов'язаний із раптовою зміною стану речовини, у результаті чого в середовищі утворюється ударна, або вибухова хвиля. При ядерному вибуху відбувається миттєвий перехід внутрішньоядерної енергії атомних ядер у кінетичну енергію їх уламків. Розрізняють тепловий та ланцюговий вибухи.

Тепловий вибух виникає за звичайної (не ланцюгової) реакції, коли виділення теплоти стає більшим від тепловіддачі.

Ланцюговий вибух, або запалення, спостерігається при проходженні ланцюгових реакцій з розгалуженими ланцюгами.

Найбільш наочною та доступною теорією ланцюгових реакцій є імовірна теорія. Відкидаючи проміжні викладки (їх можна знайти у спеціальній літературі), наведемо лише підсумкове рівняння, що описує залежність швидкості ланцюгової реакції W від часу t :

$$W = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right), \quad (10.17)$$

де n_0 – кількість активних частинок, що виникають в одиниці об'єму за одиницю часу під впливом зовнішньої дії; $\beta = 1/\nu$ – імовірність обриву ланцюга; ν – середня кількість кілець ланцюга (середня кількість реакцій, які викликаються однією активною частинкою); τ – час, упродовж якого проходить одне кільце ланцюгової реакції; δ – імовірність розгалуження ланцюга.

Проаналізуємо записане рівняння. Припустимо відсутність розгалуження, тобто $\delta = 0$. Тоді

$$W = \nu \cdot n_0 (1 - e^{-\frac{\beta}{\tau} t}). \quad (10.18)$$

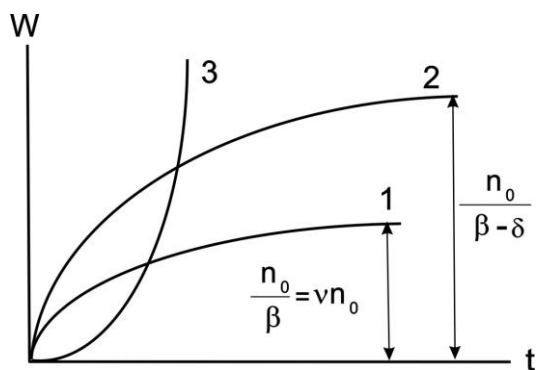


Рисунок 10.5 – Залежність швидкості ланцюгової реакції від часу: 1 – відсутність розгалуження; 2 – $\delta < \beta$; 3 – $\delta > \beta$

Як показано на рис. 10.5 (1), швидкість реакції з початку реакції збільшується й досягає межі, що дорівнює $\nu n_0 = n_0/\beta$.

При $0 < \delta < \beta$ швидкість реакції також досягає постійного значення, але більшого, ніж у першому випадку: $n_0 / (\beta - \delta)$ (рис. 10.5 (2)).

Зовсім інша картина буде спостерігатися, якщо імовірність розгалуження буде більша за імовірність обриву, тобто $\delta > \beta$. Тоді

$$W = \frac{n_0}{\delta - \beta} (e^{-\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1) = A(e^{\alpha t} - 1) \approx Ae^{\alpha t}. \quad (10.19)$$

Тут A і α – позитивні сталі. Наявність у цій формулі позитивної степеневі функції часу свідчить про можливість безмежного прискорення реакції, тобто розвитку ланцюгового вибуху (рис. 10.5 (3)).

10.5. Поняття про фотохімічні та радіаційно-хімічні реакції

Фотохімічні реакції – це реакції, які відбуваються при дії світла на речовину. В основу фотохімії покладено два закони. Згідно з першим законом (закон Гротгуса–Дрейпера):

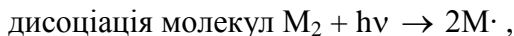
фотохімічні реакції можуть бути викликані тільки тією частиною падаючого світла, яка поглинається реагуючими речовинами, тобто є доповненням до їх кольору.

Другий закон фотохімії (Ейнштейна) стверджує:

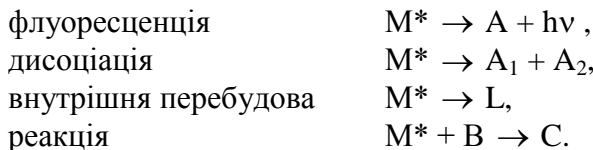
кожен квант світла, що поглинувся, викликає перетворення однієї молекули.

Механізм фотохімічних реакцій складається з трьох стадій.

Початкова стадія:



Активована частинка існує $\sim 10^{-8}$ с, після чого втрачає надлишок енергії. Це звичайні фотохімічні процеси. Наприклад:



Тоді, коли взаємодія активованих частинок, що утворюються в **первинних процесах**, з іншими частинками системи приводить до хімічних перетворень, починається остання стадія – стадія **вторинних процесів**. Для їх проходження не потрібно освітлення, тому їх ще називають **темновими процесами**.

Для кількісної характеристики фотохімічних реакцій введено поняття квантового виходу γ :

γ = кількість молекул, що прореагували /кількість поглинутих квантів.

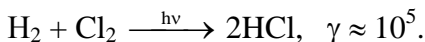
Швидкість фотохімічної реакції пропорційна потужності світлового потоку Φ_e , довжині світлової хвилі λ та квантовому виходу γ :

$$W = \frac{\lambda \cdot \Phi_e \cdot \gamma}{h \cdot c}, \quad (10.20)$$

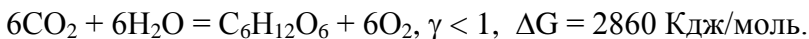
де h – стала Планка; c – швидкість світла у вакуумі.

Залежно від величини γ розрізняють такі випадки:

- 1) $\gamma = 1$. Реакції є чисто фотохімічними. Їх дуже мало і звичайно вони використовуються в лабораторній практиці для визначення кількості поглинутих квантів світла.
- 2) $\gamma < 1$. У цьому разі частина поглинутої енергії розсіюється при зіткненні активованої частинки з молекулами розчинника (такі реакції проходять у розчинах).
- 3) $\gamma > 1$. Це ланцюгові фотохімічні реакції. Їх квантовий вихід може набувати дуже великих значень. Наприклад, для реакції

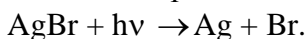


Серед численних фотохімічних реакцій особливе значення має реакція асиміляції вуглецю рослинами, без якої не може існувати життя на Землі:



Незважаючи на позитивне значення енергії Гіббса, ця реакція відбувається у листках рослин завдяки енергії, що отримується ззовні від сонця.

Фотографія є найважливішим практичним застосуванням фотохімічних процесів. Основою фотографічного процесу є здатність галогенідів срібла розкладатися під дією світла з виділенням металічного срібла



Радіаційно-хімічні реакції (радіоліз) проходять під дією на речовину випромінювань високих енергій. До іонізуючих випромінювань належать рентгенівські та гамма-випромінювання, а також пучки електронів, протонів, нейтронів, α -частинок тощо.

Радіоліз значно відрізняється від фотолізу. Поглинання випромінювань, що мають значно більшу енергію, ніж видимі інфрачервоні та ультрафіолетові промені, спричиняє збудження або відрив електронів від зовнішніх оболонок атомів. Відбувається іонізація речовини, що руйнує зв'язки між атомами в молекулах і приводить до появи хімічно активних частинок – радикалів, іонів, збуджених атомів та молекул. Унаслідок цього можуть утворюватися численні хімічні сполуки.

Утворення вільних радикалів та атомів із ненасиченою валентністю, що проходить при опромінюванні, було використане для процесів полімеризації стиролу, акрилонітрилу та інших речовин. Під дією γ -випромінювання в поліетилені та інших полімерах утворюються додаткові поперечні зв'язки, що збільшує міцність і стійкість полімеру.

10.6. Вплив температури на швидкість хімічної реакції

Як відомо, швидкість більшості хімічних реакцій, за незначним винятком (наприклад, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$), стрімко збільшується з підвищенням температури. Тому нагрівання є прийомом, який дуже поширений у хімічній практиці. Кількісно оцінити вплив температури на швидкість (а фактично на константу швидкості) реакції можна кількома шляхами. Для реакцій у розчинах, що відбуваються за порівняно невеликих температур, можна використовувати напівкількісне емпіричне правило Вант-Гоффа:

при підвищенні температури на 10° швидкість реакції збільшується у 2–4 рази.

Використовуючи поняття температурного коефіцієнта швидкості реакції γ , можна розрахувати зміну швидкості за будь-якої зміни температури:

$$\gamma^n = \frac{k_{(T+10n)}}{k_T}, \quad (10.21)$$

де n – кількість десятків градусів, на яку змінилася температура. n може бути цілим або дробовим, позитивним або негативним.

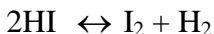
Більш точно позначає залежність константи швидкості реакції від температури рівняння, яке запропоноване в 1889 р. шведським ученим С. Арреніусом (рівняння Арреніуса):

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (10.22)$$

де k_0 – передекспоненціальний множник, а E_a – енергія активації реакції (див. розділ 9). Згідно з теорією Арреніуса (теорії активних зіткнень) для проходження реакції необхідно:

- 1) щоб відбулися зіткнення частинок системи;
- 2) щоб зіткнення частинок дійсно привели до хімічного перетворення, оскільки ефективні не всі зіткнення, а тільки ті, у яких беруть участь “активні” молекули, що мають енергію, більшу за E_a .

Проілюструємо важливість цього положення простим розрахунком. Константа швидкості реакції



при 100 °С дорівнює $k = 8,83 \cdot 10^{-16} \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Щоб зробити наочним це значення k , розрахуємо час напівперетворення для цієї реакції другого порядку (див. 9.3) при $C_0 = 1 \text{ моль/л}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{10^{16}}{8,83 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365} = 3,6 \cdot 10^7 \text{ лет.}$$

Таким чином, при 100 °С половина вихідного йодистого водню розклалася б за 36 мільйонів років. Причина цього в тому, що за такої температури дуже мала частка активних молекул. Табл. 10.1 ілюструє залежність частки активних молекул від температури для різних значень енергії активації.

Таблиця 10.1– Частка активних молекул

Т, К	ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ, E_a , КДЖ/МОЛЬ			
	5	50	100	150
300	0,13	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-18}$	$8 \cdot 10^{-27}$
600	0,37	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-14}$
1000	0,55	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$
1500	0,67	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$

Чим більші значення E_a , тим сильніше швидкість реакції залежить від температури. Однак якщо частка активних молекул більша за 10^{-7} , то така реакція проходить дуже швидко (вибух), а якщо менша за 10^{-18} , то реакція проходить дуже повільно.

Досвід показує, що не всі зіткнення активних молекул приводять до хімічних перетворень. Теорія активних зіткнень пояснює це тим, що

3) взаємодіючі молекули при зіткненні повинні бути певним чином зорієнтовані у просторі, тобто повинні утворювати конфігурацію, яка найбільш придатна для розриву одних зв'язків та виникнення інших.

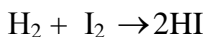
Рівняння Арреніуса набирає вигляду

$$k = A \cdot P e^{-E_a/RT}, \quad (10.23)$$

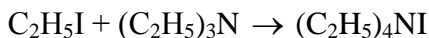
де **P** – **стеричний множник**, який визначає просторову орієнтацію взаємодіючих молекул ($P \leq 1$); **A** – стала ($A \cdot P = k_0$). Було наведено, що $P = \exp(S_a/R)$, де S_a – ентропія активації. Тому

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{S_a/R}, \quad (10.24)$$

де **Z** – стала. Отже, можна казати про ентальпійний ($\exp[-E_a/RT]$) та ентропійний ($\exp S_a/R$) чинники. Проте ентропійний чинник не залежить від температури. Його роль особливо помітна для реакцій, у яких беруть участь складні молекули, взаємна орієнтація яких повинна бути такою, щоб одна до одної підходили певні ділянки взаємодіючих молекул. Наприклад, для реакції



$P \sim 1$, а для реакції



$P \sim 10^{-6}$.

Для знаходження констант рівняння Арреніуса (10.22) дані визначення швидкості реакції при різних температурах подають у логарифмічному вигляді

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (10.25)$$

Потім у координатах $\ln k - 1/T$ будують графік прямої (рис. 10.6), тангенс кута нахилу якої дорівнює $-E_a/R$, а відрізок, що відтинається продовженням прямої на осі ординат, дорівнює $\ln k_0$ (зручніше розрахувати рівняння цієї прямої на ЕОМ і отримати її коефіцієнти).

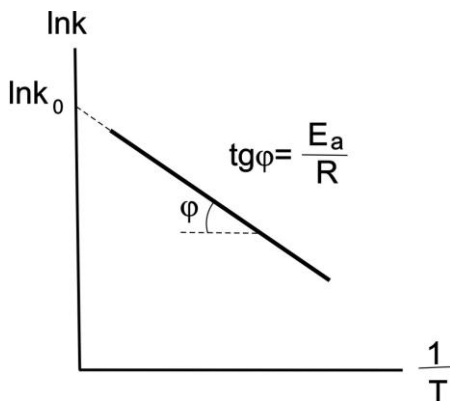


Рисунок 10.6 – Графічне визначення енергії активації

Слід зазначити, що хоча швидкість більшості реакцій підвищується зі збільшенням температури, це підвищення не завжди монотонне й іноді на кривих залежності швидкості від температури спостерігаються максимуми або мінімуми. Це пов'язано зі складним механізмом таких реакцій, наявністю каталізаторів та іншими причинами.

Питання для самоперевірки

1. Сформулюйте два основних принципи, що мають важливе значення при кінетичному описі складних реакцій.
2. Виведіть інтегральні кінетичні рівняння, що описують перебіг оборотних реакцій першого порядку.
3. Виведіть інтегральні кінетичні рівняння, що описують перебіг паралельних реакцій першого порядку.

4. Виведіть інтегральні кінетичні рівняння, що описують перебіг послідовних реакцій першого порядку.
5. Дайте поняття ланцюгової реакції. Які основні стадії описують механізм нерозгалужених ланцюгових реакцій? Наведіть приклади.
6. Наведіть приклад розгалуженої ланцюгової реакції та опишіть її механізм.
7. опишіть основні стадії фотохімічних реакцій. Сформулюйте закони фотохімії.
8. Сформулюйте правило Вант-Гоффа й опишіть основні труднощі при його використанні.
9. Запишіть рівняння Арреніуса в первісному вигляді й у сучасному вигляді з урахуванням поняття "ентропія активації".
10. Сформулюйте основні положення теорії активних зіткнень.

РОЗДІЛ 11. АДСОРБЦІЯ НА ОДНОРІДНІЙ ПОВЕРХНІ

Питання

- 11.1. Поняття про адсорбцію
- 11.2. Мономолекулярна адсорбція. Ізотерма адсорбції Легнмюра
- 11.3. Полімолекулярна адсорбція. Рівняння БЕТ
- 11.4. Енергетичні параметри адсорбції на однорідній поверхні
- 11.5. Взаємодія частинок в адсорбційному шарі та класифікація ізотерм адсорбції

11.1. Поняття про адсорбцію

Будь-які гетерогенні процеси, наприклад, розкладання або утворення хімічної сполуки, розчинення твердих тіл, газів або рідин, випаровування, сублімація тощо, а також інші процеси відбуваються за наявності поверхонь розподілу фаз (тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, газ – рідина). Стан речовини біля поверхні розподілу фаз, що стикаються, відрізняється від її стану всередині них внаслідок різниці молекулярних взаємодій у різних фазах. Ці відмінності спричиняють особливі поверхневі явища на межі розподілу фаз.

Уявімо собі поверхню твердого тіла на межі з газом. Усередині твердого тіла частинки (атоми, іони або молекули), які утворюють його ґратку, правильно чергуються відповідно до кристалічної структури, причому їх взаємодії врівноважені. Стан частинки, яка перебуває на поверхні, інший – взаємодії таких частинок не врівноважені, тому поверхня твердого тіла притягує молекули речовини з сусідньої газової фази. У результаті концентрація речовини на поверхні стає більшою за концентрацію в об'ємі газу, який адсорбується поверхнею твердого тіла.

Таким чином, **адсорбція – це концентрування речовини на поверхні розподілу фаз**. Речовина, на поверхні якої

відбувається адсорбція, називається **адсорбентом**, а речовина, що поглинається з об'ємної фази, – **адсорбатом**.

Адсорбент поглинає з об'ємної фази тим більше речовини, чим більше розвинута його поверхня. Поверхню, що припадає на 1 г адсорбенту, називають питомою. Її величина в різних адсорбентів може бути різною. Непористі тіла мають питому поверхню від декількох м²/г до сотен м²/г. Велике збільшення поверхні пов'язане з наявністю у твердому тілі вузьких пор. Прикладами таких високодисперсних пористих тіл із питомою поверхнею до декількох тисяч м²/г є активоване вугілля та силікагель.

Кількісно адсорбція може бути виражена за допомогою декількох величин:

1) величиною ***a***, яка є кількістю адсорбату, що міститься в об'ємі адсорбційного шару, який відповідає одиниці маси адсорбенту (моль/г);

2) величиною ***Г***, яка є надлишком числа молів адсорбату в об'ємі поверхневого шару площиною 1 см² у порівнянні з числом його молів у тому самому об'ємі, якщо на міжфазовій межі не відбувається зміна концентрації адсорбату ($\Gamma > 0$ – адсорбція, $\Gamma < 0$ – десорбція).

Розрізняють фізичну та хімічну адсорбції. У першому випадку адсорбційні сили мають таку саму природу, що й міжмолекулярні сили. Фізична адсорбція завжди оборотна. За хімічної адсорбції адсорбційні сили мають хімічну природу. Хемосорбція звичайно є необоротною. За хімічної адсорбції молекули адсорбату, які пов'язані з адсорбентом міцними хімічними зв'язками, не можуть переміщатися поверхнею адсорбенту. Це випадок **локалізованої** адсорбції. На відміну від цього за фізичної адсорбції можуть бути як **нелокалізована** адсорбція, коли молекули адсорбату здатні переміщатися по поверхні адсорбенту, так і локалізована. Локалізована фізична адсорбція пояснюється тим, що поверхня адсорбенту складається з різних атомів, іонів або молекул, які по-різному взає-

модіють із молекулами адсорбату. Тобто для переміщення по поверхні молекулам адсорбату необхідно подолати різні потенціальні бар'єри, що не завжди можливо.

Фізична адсорбція проходить спонтанно з виділенням енергії. Адсорбат прагне зайняти всю поверхню адсорбенту, але цьому заважає процес, протилежний адсорбції, – десорбція, що викликаний прагненням до рівномірного розподілу речовини. Для кожної концентрації адсорбату в навколишньому середовищі існує стан адсорбційної рівноваги, аналогічний до стану рівноваги між випаровуванням та конденсацією. Зрозуміло, що чим вища концентрація адсорбату, тим більша адсорбція, а чим вища температура, тим менша фізична адсорбція. Для кожної температури існує своя адсорбційна рівновага.

Адсорбцію характеризують залежністю кількості адсорбованої речовини a від концентрації (або рівноважного тиску). Графіки $a = f(c)$ або $a = f(p)$ при $T = \text{const}$ називають **ізотермами адсорбції**. Вигляд звичайної ізотерми наведений на рис.11.1.

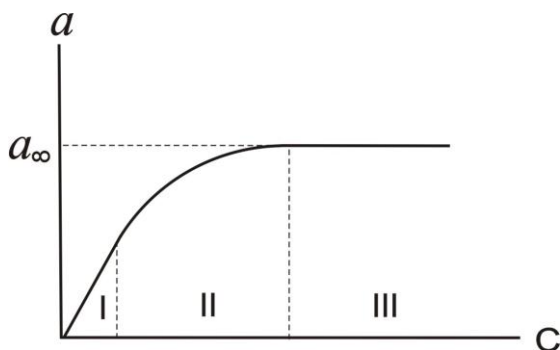


Рисунок. 11.1– Типовий вигляд ізотерми адсорбції

Вона має три характерні ділянки. Початкова, яка стрімко піднімається вгору майже прямолінійною ділянкою, показує, що за невеликих концентрацій адсорбція пропорційна концентра-

ції. Це область, у якій виконується закон Генрі: $a = K \cdot c$, де K – константа Генрі, яка не залежить від концентрації c . В області I поверхня адсорбенту більш вільна.

Майже горизонтальна ділянка III відповідає великим концентраціям і поверхні адсорбенту, яка повністю насичена адсорбатом. За цих умов, якщо на поверхні утворюється лише мономолекулярний шар адсорбату, кількість його практично не залежить від концентрації. Середня ділянка II кривої відповідає проміжним ступеням заповнення поверхні.

Важливою задачею теорії адсорбції є виведення рівняння ізотерми адсорбції. На сьогодні ця задача ще далека від розв'язання. Для опису ізотерми адсорбції запропоновано ряд емпіричних формул, найбільш відомою з яких є формула Фрейндліха

$$a = x/m = \beta \cdot c^{1/n}, \quad (11.1)$$

де x – кількість адсорбованої речовини, моль; m – маса адсорбенту; c – рівноважна концентрація; β і $1/n$ – константи. Константи β і $1/n$ рівняння Фрейндліха легко визначити графічним методом за ізотермою, що побудована в логарифмічних координатах:

$$\ln a = \ln \beta + 1/n \ln C. \quad (11.2)$$

Це рівняння прямої. Тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює $1/n$, а відрізок, що відтинається прямою на осі ординат, дорівнює $\ln \beta$. Значення константи β звичайно коливаються в широких межах. Фізичний зміст її буде зрозумілим, якщо припустити, що $C = 1$, тоді β є величиною адсорбції при рівноважній концентрації адсорбату 1 моль/л. Показник $1/n$ береться постійним, що знаходиться у межах 0,2–1,0 для адсорбції з газового середовища і 0,1–0,5 для адсорбції з розчинів. Тому рів-

няння Фрейндліха придатне лише для концентрацій, менших за 0,5 моль/л.

11.2. Мономолекулярна адсорбція. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Фундаментальним внеском у вчення про адсорбцію є теорія Ленгмюра. Ця теорія дозволяє враховувати найбільші відхилення від закону Генрі, пов'язані з обмеженістю поверхні адсорбенту. Ця обставина приводить до адсорбційного насичення поверхні адсорбенту в міру збільшення концентрації адсорбованої речовини. Таке положення є основним у теорії Ленгмюра та уточнюється такими припущеннями:

1) адсорбція локалізована на деяких адсорбційних центрах, кожен із яких взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбату;

2) адсорбційні центри енергетично еквівалентні;

3) адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною.

Для виведення ізотерми адсорбції Ленгмюра врахуємо, що із встановленням у системі адсорбційної рівноваги швидкість адсорбції ($V\downarrow$) повинна дорівнювати швидкості десорбції ($V\uparrow$). Для того щоб молекула адсорбувалася, вона повинна зіткнутися з поверхнею і потрапити на незайняте місце. Враховуючи, що кількість ударів пропорційна концентрації C , а ймовірність потрапити на незайняте місце пропорційна їх кількості, маємо

$$V\downarrow = k_1 C (1-\Theta), \quad (11.3)$$

де Θ – частка зайнятих місць; k_1 – константа швидкості адсорбції. Швидкість десорбції прямо пропорційна кількості адсорбованих молекул:

$$V\uparrow = k_2 \Theta, \quad (11.4)$$

де k_2 – константа швидкості десорбції.

При рівновазі $V\uparrow = V\downarrow$ і

$$k_1 c(1-\Theta) = k_2 \Theta.$$

Звідси

$$\Theta = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}, \quad (11.5)$$

де $K = k_1/k_2$ – константа адсорбційної рівноваги.

Позначимо символом \mathbf{a}_∞ максимальну адсорбцію або ємність адсорбційного моношару. Тоді

$$\Theta = \mathbf{a} / \mathbf{a}_\infty. \quad (11.6)$$

Отже,

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_\infty \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}. \quad (11.7)$$

Це рівняння має назву ізотерми адсорбції Ленгмюра. Для газів і парів концентрацію можна замінити пропорційним їй значенням тиску та ізотерма адсорбції набуде вигляду

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_\infty \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}. \quad (11.8)$$

Константи адсорбційної рівноваги K та K_p характеризують енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом. Чим сильніша ця взаємодія, тим більше значення константи адсорбційної рівноваги.

Важливими є екстраполяційні наслідки рівняння ізотерми Ленгмюра. При $C \rightarrow 0$ маємо $\mathbf{a} = \mathbf{a}_\infty \cdot K \cdot c$ і $\Theta = K \cdot c$. Ці вирази відповідають закону Генрі: величина адсорбції лінійно зростає зі збільшенням концентрації. Таким чином, рівняння

Ленгмюра є більш загальним співвідношенням, яке вміщує і рівняння Генрі.

При великих концентраціях, коли $K \cdot c \gg 1$,

$$a = a_{\infty} \quad \text{і} \quad \Theta = 1.$$

Ці співвідношення відповідають насиченню, коли вся поверхня адсорбенту покривається мономолекулярним шаром адсорбату.

Експериментальні результати за визначенням ізотерми адсорбції, як правило, обробляють за допомогою рівняння Ленгмюра, яке записане в лінійній формі:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_{\infty} K} + \frac{c}{a_{\infty}}. \quad (11.9)$$

Методика знаходження коефіцієнтів рівняння Ленгмюра наведена на рис. 11.2.

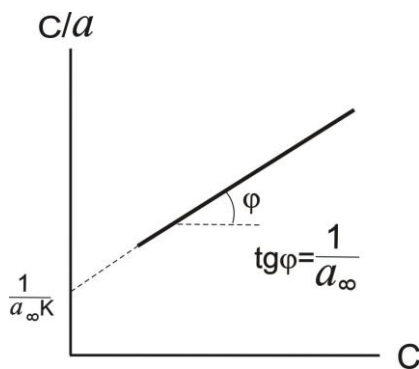


Рисунок 11.2 – До знаходження констант рівняння Ленгмюра

11.3. Полімолекулярна адсорбція. Рівняння БЕТ

Досвід показує, що поряд із ізотермами адсорбції, які описуються рівнянням Ленгмюра та про які ми говорили, час-то спостерігаються ізотерми, які не мають ділянки, паралель-

ної осі тисків, та які відповідають насиченню поверхні адсорбенту молекулами адсорбату. Така ізотерма наведена на рис. 11.3.

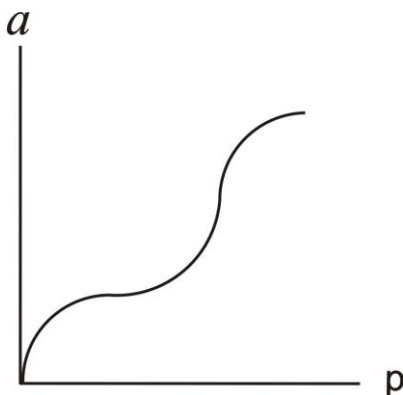


Рисунок 11.3 – Ізотерма полімолекулярної адсорбції

Найбільш вдала теорія (із багатьох), що описує подібні процеси, була створена в 1935–1940 рр. Брунауером, Емметом, Теллером стосовно адсорбції парів. Їх теорія отримала назву теорії БЕТ. Її основні положення:

1. Адсорбційні шари полімолекулярні, причому їх товщина на різних ділянках поверхні різна.
2. Адсорбційні сили тотожні силам, які спричиняють конденсацію.

Останнє положення може бути обґрунтовано так: лише перший шар молекул адсорбату перебуває в безпосередній близькості до поверхні твердого тіла. Другий і особливо останні шари прилягають до молекул, подібних до них, і їх утворення нагадує звичайну конденсацію пари на поверхні рідини.

На основі цих уявлень Брунауер, Еммет і Теллер вивели такі рівняння ізотерми адсорбції парів:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot K_{\pi} \cdot \frac{p}{p_s}}{(1 - \frac{p}{p_s}) [1 + (K_{\pi} - 1) \frac{p}{p_s}]}, \quad (11.10)$$

де K_{π} – константа рівноваги полімолекулярної адсорбції; p – тиск пари; p_s – тиск насиченої пари за даною температурою; a_{∞} – ємність моношару.

За умови низьких тисків, коли $p/p_s \ll 1$, ураховуючи, що $K_p = K_{\pi} \cdot 1/p_s$, отримуємо рівняння Ленгмюра:

$$a = \frac{a_{\infty} K_p p_s \frac{p}{p_s}}{1 + K_p p_s \frac{p}{p_s}} = a_{\infty} \frac{K_p p}{1 + K_p p}. \quad (11.11)$$

Рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції BET легко звести до лінійної форми:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a(1 - \frac{p}{p_s})} = \frac{1}{a_{\infty} K_{\pi}} + \frac{K_{\pi} - 1}{a_{\infty} K_{\pi}} \frac{p}{p_s}. \quad (11.12)$$

За нахилом цієї прямої та відрізка, що відтинається цією прямою на осі ординат, можна відшукати значення констант a_{∞} і K_{π} .

Теорія BET – так само, як і теорія Ленгмюра – вказує шлях для визначення питомої поверхні адсорбенту (будь-якої твердої речовини). Для цього відшукують ємність моношару a_{∞} для парів простих речовин (N_2 , Ar, Kr) за умови низьких температур. Потім, знаючи площу S_0 , яку займає одна молекула простої речовини, обчислюють питому поверхню адсорбенту:

$$S_{\text{пит}} = a_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0, \quad (11.13)$$

де N_a – число Авогадро. Це метод визначення питомої поверхні за БЕТ.

11.4. Енергетичні параметри адсорбції на однорідній поверхні

Між енергією Гіббса, ентальпією та ентропією адсорбції існує відоме співвідношення

$$\Delta T = \Delta H - T\Delta S.$$

Адсорбція – спонтанний процес, а будь-якому спонтанному процесу при $p, T = \text{const}$ відповідає умова $\Delta G < 0$. Ентропія також зменшується ($\Delta S < 0$), оскільки при адсорбції обмежується свобода руху молекул: в об'ємній фазі рухаються за трьома напрямками, а на поверхні – за двома. З наведеного рівняння випливає, що ентальпія адсорбції повинна мати той самий знак, тобто $\Delta H < 0$. Таким чином, адсорбція – екзотермічний процес.

Якщо адсорбція підпорядковується рівнянням Генрі та Ленгмюра, тобто константа рівноваги адсорбції в цих рівняннях не залежить від ступеня заповнення поверхні, то стандартна енергія Гіббса адсорбції може бути розрахована за рівнянням, справедливим для хімічних реакцій:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Ентальпію адсорбції визначають із експериментальної залежності константи рівноваги адсорбції від температури відповідно до рівняння ізобари Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Беручи до уваги слабку залежність зміни ентальпії від температури, відшукуємо

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.}$$

Тангенс кута нахилу прямої $\ln K - 1/T$ дорівнює $-\Delta H^0/R$, звідки легко визначити ΔH^0 .

Ентропію адсорбції, яка підпорядковується закону Генрі або рівнянню Ленгмюра, легко визначити, якщо відомі ΔH^0 та ΔG^0 , за рівнянням

$$\Delta S = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0 + RT \ln K}{T}.$$

Наведені співвідношення для розрахунку енергетичних параметрів адсорбції отримані виходячи з припущення, що поверхня адсорбенту однорідна (еквіпотенціальна) і на ній утворюється мономолекулярний шар адсорбату.

Якщо адсорбція відбувається на неоднорідній поверхні, то найбільш реакційноздатні адсорбційні центри будуть зайняті вже при малих рівноважних концентраціях. Таким чином, енергетичні параметри адсорбції залежать від ступеня заповнення поверхні адсорбатом. Наприклад, диференціальна теплота адсорбції буде зменшуватися в міру заповнення поверхні.

11.5. Взаємодія частинок в адсорбційному шарі та класифікація ізотерм адсорбції

Одним із опорних пунктів теорії Ленгмюра є констатація відсутності взаємодії частинок адсорбату в адсорбційному шарі. Однак ленгмюрівська адсорбція є лише окремих випадком у різноманітному світі адсорбційних процесів. На рис. 11.4 наведені різні форми ізотерм адсорбції з розбавлених розчинів.

Виходячи з форми початкової ділянки, були виділені чотири характерних класи ізотерм (S, L, H, C). Розподіл ізотерм на окремі типи в кожному класі пов'язаний із подальшою зміною їх форми при більш високих концентраціях. Клас

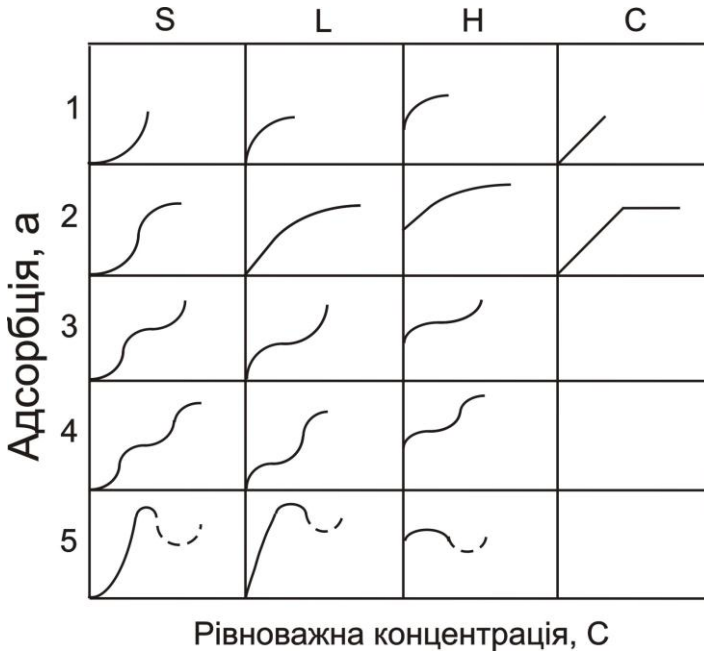


Рисунок 11.4 – Форми ізотерм адсорбції

L (клас Ленгмюра) є найбільш загальним. Ізотерми типу L2 досягають насичення, подальша адсорбція, вища за цей рівень, дає ізотерму типу L3. Якщо досягається друге плато – то маємо справу з ізотермою L4. Для ізотерм типу L5 характерна наявність максимуму. Максимум відображає зміну стану речовини в розчині – наприклад, асоціацію молекул при визначеній концентрації. Подібний, хоча й не такий повний, набір типів ізотерм отриманий і для інших класів.

Початкова ділянка ізотерм S-класу вигнута відносно осі концентрацій, однак далі часто йде точка перегину, що і надає ізотермі характерну S-подібну форму.

Ізотерми класу H (висока спорідненість – high) спостерігаються за найсильнішою адсорбції при дуже низьких концентраціях; вони перетинаються з віссю ординат. Ізотерми класу

C (constant) мають початкову лінійну ділянку, що вказує на сталий розподіл розчиненої речовини між розчином і адсорбентом (стала швидкість адсорбції).

Теоретичний аналіз різних типів ізотерм адсорбції дозволяє отримати багато корисної інформації про механізм адсорбції. При цьому слід брати до уваги величину енергії активації процесу видалення молекул адсорбату з поверхні адсорбенту. Якщо взаємодія між адсорбованими молекулами дуже мала, енергія активації не залежить від ступеня заповнення поверхні, а це призведе до ізотерми типу L або H.

Якщо сила взаємодії між адсорбованими молекулами більша від сили взаємодії між розчиненою речовиною й адсорбентом, енергія активації підвищується й адсорбція описується ізотермою типу S. У цьому випадку молекули розчиненої речовини прагнуть розміститися на поверхні у вигляді ланцюгів.

Ізотерми типу H спостерігаються в тих випадках, коли проходить хемосорбція.

Ізотерма типу C є характерною для адсорбції на мікропористих адсорбентах і відповідає таким умовам, за яких кількість адсорбційних центрів залишається постійною в широкій області концентрацій. У міру заповнення одних центрів з'являються нові, і доступна для адсорбції поверхня збільшується пропорційно кількості адсорбованої речовини.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення понять "адсорбція", "адсорбат", "адсорбент". Від чого залежить ефективність адсорбенту?
2. Наведіть різні класифікації адсорбційних процесів. Визначте кожен вид адсорбції.
3. Як кількісно описують адсорбцію?
4. Зобразіть найбільш типову ізотерму адсорбції, проаналізуйте її.
5. Напишіть рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха. Яку область ізотерми адсорбції описує це рівняння?

6. Сформулюйте основні положення теорії мономолекулярної адсорбції.
7. Виведіть рівняння Ленгмюра й покажіть, що воно описує всі ділянки ізотерми адсорбції.
8. Дайте визначення полімолекулярних адсорбцій. Наведіть рівняння БЕТ і обґрунтуйте його практичне використання.
9. Розгляньте термодинамічні параметри адсорбції. З'ясуйте, як змінюються термодинамічні параметри в адсорбційних процесах.
10. Познайомтеся з різними формами ізотерм адсорбції та розгляньте причини їх відмінностей.

РОЗДІЛ 12. КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

Питання

- 12.1. Гетерогенні процеси: загальні уявлення
- 12.2. Поняття про дифузію. Закони дифузії
- 12.3. Кінетика гетерогенних реакцій за стаціонарною лінійною дифузією
- 12.4. Кінетика реакцій за нестаціонарною лінійною дифузією
- 12.5. Уявлення про топохімічні реакції
- 12.6. Каталіз

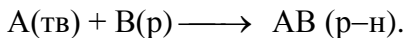
12.1. Гетерогенні процеси: загальні уявлення

На сьогодні теорія гетерогенних реакцій розроблена значно слабше, ніж теорія гомогенних реакцій, хоча гетерогенні реакції мають дуже велике практичне значення.

Гетерогенними називаються реакції, в яких реагуючі речовини перебувають у різних фазах, тобто сама реакція відбувається на межі розподілу фаз.

До гетерогенних відносять також процеси розчинення, кристалізації, випаровування, конденсації, електрохімічні процеси на межі електрод – розчин електроліту, гетерогенний каталіз.

Прикладом гетерогенної реакції є розчинення речовини А у речовині В. Вона проходить на межі поділу фаз А (тв) – розчин:



У загальному випадку гетерогенна реакція – це послідовність п'яти стадій (рис. 12.1), кожна з яких має свої особливості:

I – доставка речовини з глибини фази на поверхню поділу;

II – адсорбція вихідних речовин на поверхні поділу;

III – власне хімічна реакція на поверхні поділу;

IV – десорбція продуктів реакції з поверхні поділу;

V – відведення продуктів реакції із зони реакції углиб фази.

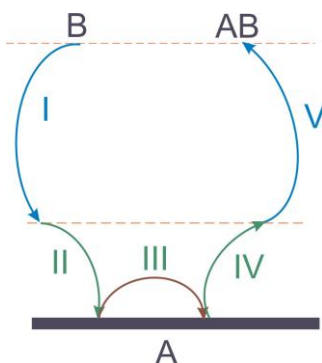


Рисунок 12.1. – Схема гетерогенної реакції

Кожна з цих стадій може бути лімітуючою, тобто мати дуже малу константу швидкості й чинити найбільший опір процесу. Для більшості гетерогенних реакцій найповільнішою стадією, яка визначає сумарну швидкість процесу, є підведення реагуючих речовин у реакційну зону (I). Дуже часто стадії II–IV об'єднують і розглядають як кінетичну область гетерогенної реакції.

Транспорт реагуючих речовин може здійснюватися конвекцією або дифузією. **Конвекцією називають переміщення всього середовища в цілому.** Конвекція розчину на межі з твердою поверхнею може відбуватися внаслідок пере-

міщення твердого тіла або, частіше за все, через перемішування розчину.

Виключне значення при проходженні гетерогенних реакцій має **дифузія**. Тому зупинимося докладніше на загальному описі дифузійних процесів.

12.2. Поняття про дифузію. Закони дифузії

Дифузією називається переміщення молекул речовини у нерухомому середовищі під дією градієнта концентрацій.

Розрізняють дифузію лінійну та просторову, нескінченну та обмежену, стаціонарну та нестаціонарну. **Лінійна** дифузія відбувається в одному напрямку, **просторова** – у різних напрямках. Дифузія називається **нескінченною**, якщо фронт дифузії у процесі гетерогенної реакції не встигає досягнути межі системи; дифузія є **обмеженою**, якщо фронт досягає межі системи. Під фронтом дифузії розуміють межу всередині розчину, де ще не помітні зміни концентрації, які спричинені процесом дифузії. При **стаціонарній** дифузії концентрація речовини в будь-якій заданій точці простору не змінюється з часом; при **нестаціонарній** – змінюється.

Швидкістю дифузії dn/dt називають кількість речовини n , яка проходить крізь даний поперечний переріз в одиницю часу.

Кількісні закономірності дифузії описуються двома рівняннями Фіка. Відповідно до першого рівняння Фіка швидкість дифузії пропорційна площині S поперечного перерізу та градієнту концентрацій dc/dx :

$$-\frac{dn}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (12.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії ($\text{м}^2/\text{с}$), який є швидкістю дифузії крізь переріз 1 м^2 при градієнті концентрацій $1 \text{ моль}/\text{м}^3$. Знак “мінус” у лівій частині з’являється тому, що дифузія відбувається у бік зменшення концентрації, тобто проти напрямку градієнта.

Друге рівняння Фіка можна вивести, якщо розглядати два поперечних перерізи 1 м^2 на відстані dx один від одного. Воно описує зміну концентрації речовини в елементі об’єму між цими перерізами ($1 \cdot dx \text{ м}^3$) за одиницю часу та для лінійної дифузії має вигляд

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (12.2)$$

Для просторової дифузії друге рівняння Фіка перетворюється у

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (12.3)$$

Залежність швидкості дифузії від температури задається рівнянням

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT), \quad (12.4)$$

або

$$\ln D = \ln D_0 - E_D/RT, \quad (12.5)$$

де D_0 – передекспоненціальний множник, а E_D – енергія активації дифузії. Слід звернути увагу на подібність наведених рівнянь із рівнянням Арреніуса (див. розділ 10).

12.3. Кінетика гетерогенних реакцій за стаціонарною лінійною дифузією

Гетерогенні процеси, як правило, здійснюються в перемішуваних розчинах, тобто доставка речовини до поверхні розподілу здійснюється шляхом конвекції. Однак, згідно з законами гідродинаміки, потік рідини поблизу поверхні твердого тіла уповільнюється, причому шар рідини молекулярних розмірів, безпосередньо прилеглий до поверхні, міцно утримується на ній. Це так званий дифузійний шар товщиною δ , крізь який доставлення речовини до поверхні здійснюється тільки за рахунок дифузії. У середині шару конвекція відсутня. Концентрація речовини в дифузійному шарі на границі з розчином дорівнює концентрації C_0 в об'ємі розчину, а всередині дифузійного шару концентрація речовини зменшується до величини C_s (рис. 12.2). Товщина дифузійного шару не є константою, а залежить від багатьох величин: густини, в'язкості розчину, швидкості розчину, швидкості перемішування розчину.

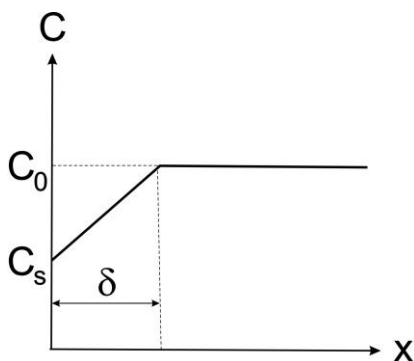


Рисунок 12.2– Зміна концентрацій реагентів при стаціонарній конвективній дифузії

Нехай швидкість стаціонарної дифузії та швидкість реакції на поверхні однакові. Нехай реакція на поверхні є реакцією першого порядку. Тоді

$$-D \frac{dC}{dx} = kC_s, \quad (12.6)$$

де k – константа швидкості реакції першого порядку. Замінимо коефіцієнт дифузії D константою швидкості дифузії β . Враховуючи, що $\beta = -D/\delta$, отримуємо рівняння першого закону Фіка:

$$-D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C_0 - C_s}{\delta} = \beta(C_0 - C_s) \quad (12.7)$$

і

$$\beta(C_0 - C_s) = kC_s. \quad (12.8)$$

Звідси

$$C_s = \frac{\beta}{\beta + k} C_0. \quad (12.9)$$

Для швидкості реакції W маємо

$$W = kC_s = \frac{\beta k}{\beta + k} C_0. \quad (12.10)$$

Таким чином, ми виразили швидкість реакції на поверхні через концентрацію речовини в об'ємі. Позначивши $\beta k/(\beta + k)$ через k' , отримуємо

$$W = k'C_0. \quad (12.11)$$

Константа швидкості k' макроскопічної реакції пов'язана з дійсною константою швидкості реакції k та константою швидкості дифузії β співвідношенням

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}. \quad (12.12)$$

Можливі два граничних випадки:

1. Швидкість хімічної реакції на поверхні значно більша за швидкість дифузії, тобто $k \gg \beta$. Тоді $k' = \beta$ і $W = \beta C_0$. Отже, загальна швидкість реакції визначається швидкістю дифузії (повільніша стадія). Цей випадок називається дифузійною областю проходження хімічної реакції. Із (12.9) випливає, що $C_s = (\beta/k)C_0$, і оскільки $k \gg \beta$, то $C_s \ll C_0$, тобто для дифузійної області характерні малі концентрації речовини на поверхні у порівнянні з концентрацією в об'ємі.

2. Швидкість хімічної реакції на поверхні значно нижча від швидкості дифузії $k \ll \beta$. У цьому випадку $k' \approx k$ і $W = kC_0$. Загальна швидкість реакції знову визначається швидкістю найбільш повільної стадії, тобто швидкістю реакції. Із (12.9) отримуємо $C_s \approx C_0$, тобто концентрація реагуючих речовин на поверхні та в об'ємі приблизно однакові.

Коли k і β порівнянні один із одним, спостерігається перехідна область.

Механізм гетерогенної реакції залежить від температури та може змінюватися. Це пов'язано з різним характером залежності k і β від температури. Власне кажучи, в обох випадках закон зміни швидкості зі зміною температури можна виразити одним рівнянням:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT); \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (12.13)$$

$$\beta = \beta_0 \exp(-E_D/RT); \quad \ln \beta = \ln \beta_0 - \frac{E_D}{RT}.$$

Однак енергія активації хімічної реакції значно більша за енергію активації дифузії $E_a \gg E_D$. Тому з підвищенням температури швидкість реакції зростає швидше за швидкість дифузії, і, починаючи з деякої температури, дифузія стає лімітуючою стадією. За низьких температур реакція відбувається у кінетичній області (рис. 12.3).



Рисунок 12.3 – Залежність $\ln k' - 1/T$

12.4. Кінетика реакцій за нестационарною лінійною дифузією

Нестационарна дифузія спостерігається в неперемішуваних розчинах або твердих тілах. Можна виділити два випадки гетерогенних реакцій, коли поверхня розподілу фаз плоска або сферична. Швидкість реакції, яка контролюється нестационарною дифузією, визначається з розв'язання рівнянь Фіка. Для того щоб воно стало кількісним, необхідно задати початкові та граничні умови. Зокрема, такі:

- у початковий момент часу, коли реакція на поверхні ще не почалася, концентрація речовини поблизу поверхні C_s дорівнює його концентрації C_0 у розчині:

$$t = 0 \text{ та } C_s = C_0 \text{ (початкова умова);}$$

2) якщо реакція на поверхні проходить дуже швидко (а це неодмінна умова реакцій, що проходять у дифузійній області), то в будь-який момент часу після початку процесу концентрація речовини біля поверхні практично дорівнює нулю:

$$t > 0 \text{ та } C_s = 0 \text{ (перша гранична умова);}$$

3) крім того, при напівнескінченній дифузії концентрація речовини в глибині розчину повинна бути постійною:

$$t > 0, X = \infty \text{ та } C(X,t) = C_0 \text{ (друга гранична умова).}$$

Для нестационарної лінійної напівнескінченної дифузії, коли речовина дифундує до плоскої поверхні, розв'язок другого рівняння Фіка при цих початковій та граничній умовах має вигляд:

$$C(x, t) = C_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}(z),$$

$$\operatorname{erf}(z) = \int_0^z e^{-z^2} dz, \quad (12.14)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

де $C(x, t)$ – концентрація речовини у даній точці на відстані x від поверхні твердого тіла в момент часу t ; $\operatorname{erf}(z)$ – інтеграл помилок (відшукується за спеціальними таблицями за значенням z).

Підставляючи знайдене значення $C(x,t)$ у перше рівняння Фіка, отримуємо рівняння для швидкості нестационарного гетерогенного процесу, який контролюється лінійною напівнескінченною дифузією (рівняння Коттреля):

$$W = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot C_0. \quad (12.15)$$

При $t \rightarrow \infty$ $W \rightarrow 0$.

Для нестационарної сферичної нескінченної дифузії, коли реагуючою твердою поверхнею є сфера, розв'язання рівнянь Фіка із заданими початковими та граничними умовами дадуть

$$W = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{C}{\sqrt{t}} + \frac{DC}{r}, \quad (12.16)$$

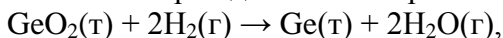
де r – радіус сфери. У цьому випадку після тривалого часу ($t \rightarrow \infty$) швидкість гетерогенного процесу на сферичній поверхні падає до деякого постійного значення

$$W_t \rightarrow \infty = \frac{DC}{r}. \quad (12.17)$$

12.5. Уявлення про топохімічні реакції

Кінетика реакцій за участі твердих речовин у наш час є важливою проблемою хімічної кінетики. Це пов'язано з тим, що такі реакції покладено в основу численних процесів хімічної промисловості, металургії, технології отримання матеріалів електронної та напівпровідникової техніки.

Більшість твердофазних реакцій відносять до класу топохімічних. **Топохімічною реакцією називається гетерогенна реакція, в якій бере участь хоча б одна тверда речовина й отримується хоча б один твердий продукт.** Прикладами топохімічних реакцій є відновлення діоксиду германію воднем при отриманні напівпровідникового германію



термічне розкладання карбонату кальцію



та багато інших реакцій. Розглянемо докладніше першу реакцію.

При взаємодії твердого GeO_2 та газоподібного водню (реакція проходить при $T \sim 600$ °C) утворюється металічний германій. Але утворюється не в усьому об'ємі реагенту, а у вигляді окремих острівків, що називаються зародками або ядрами (рис. 12.4). Центри цих зародків розміщуються на поверхні

вихідного твердого тіла в місцях дефектів. Зародки проростають в глибину кристала, спочатку незалежно один від одного, а потім – зливаючись та утворюючи загальний реакційний фронт.

Топохімічна реакція локалізована в зоні на межі розподілу між твердим GeO_2 і твердим Ge . Швидкість топохімічної реакції визначається як кількістю зародків германію, так і швидкістю їх зростання, тобто сумарною довжиною реакційної зони у всьому зразку в кожний момент часу.

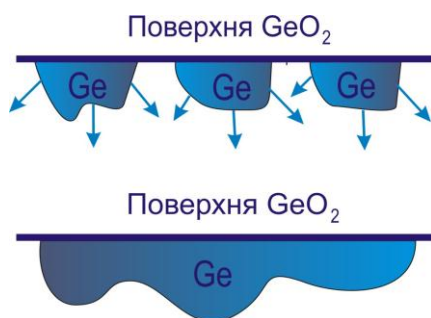


Рисунок 12.4 – Утворення зони в топохімічній реакції

Про швидкість перебігу топохімічної реакції роблять висновок за зміною ступеня перетворення α вихідної речовини:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = 1 - \frac{m_t}{m_0}, \quad (12.18)$$

де m_0 і m_t – початкова маса вихідної речовини та її маса через час t після початку реакції. Швидкість топохімічної реакції

$$W = -\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{d\alpha}{dt}. \quad (12.19)$$

Топохімічні реакції характеризуються специфічними кінетичними закономірностями. На початку реакції швидкість її невелика (індукційний період), потім зростає, проходить через максимум та знижується практично до нуля. Ступінь пере-

творення при цьому звичайно змінюється за S-подібною кривою (рис. 12.5). Такий характер кінетичних закономірностей можна пояснити. У міру того як утворюються зародки фази твердого продукту реакції, з'являється реакційна поверхня поділу фаз, яка зростає в часі як внаслідок зростання вже існуючих зародків, так і унаслідок утворення нових.

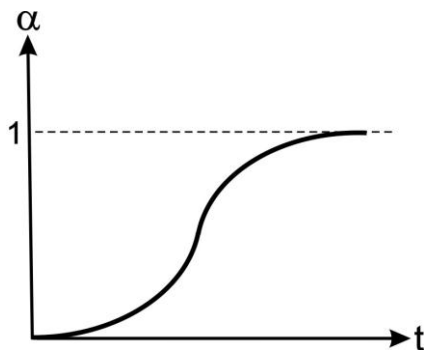


Рисунок 12.5 – Залежність $\alpha - t$

Відповідно до цього швидкість реакції на початку процесу невелика, а потім зростає. З розвитком поверхні поділу фаз зростаючі зародки продукту починають зливатися. Внаслідок відсутності вільної поверхні утворення нових зародків практично не відбувається. Тому площа реакційної поверхні поділу твердих фаз і відповідно швидкість реакції проходять через максимум. У подальшому злиття зародків приводить до зменшення реакційної поверхні та утворення суцільного шару твердого продукту, границя якого поступово просувається в глибину зерна вихідної твердої речовини. При цьому швидкість реакції поступово спадає до нуля.

Математичний опис топохімічних реакцій у загальному вигляді приводить до громіздких результатів із великою кількістю параметрів. Опис кінетики реакції, в якій зародки утво-

рюються тільки на поверхні, значно спрощується в деяких граничних випадках.

1. Зародки утворюються повільно, тому кожне зерно реагенту встигає повністю перетворитися в продукт, перш ніж на його поверхні з'явиться другий зародок. У цьому випадку

$$\alpha = 1 - \exp(-kt), \quad (12.20)$$

де k – константа швидкості зародкоутворення.

2. Зародки виникають відразу на всій поверхні й у великій кількості. Поверхня швидко покривається шаром продукту, і реакція поширюється вглиб за рахунок просування межі розподілу. Для сферичного зерна це еквівалентно зменшенню з постійною швидкістю V радіуса сфери, що обмежує речовину, яка не прореагувала (рис. 12.6).

Для цього випадку

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 - r^3/R^3, \\ (1 - \alpha)^{1/3} &= r/R, \\ (1 - \alpha)^{1/3} &= 1 - \frac{V \cdot t}{R}. \end{aligned} \quad (12.21)$$



Рисунок 12.6 – Розвиток топохімічної реакції в зерні сферичної форми

Це рівняння сфери, що стискається. Воно дозволяє визначити швидкість просування межі розподілу V , якщо реалізовані

умови, для яких виведене рівняння, і якщо всі зерна вихідної речовини мають однаковий розмір R .

За сучасного рівня розвитку кінетики топохімічних реакцій часто важко визначити, якому рівнянню віддати перевагу при обговоренні експериментальних даних. Найбільш правильним, а іноді й єдиним шляхом вибору кінетичного рівняння є спеціальний аналіз моделі, яка закладена у це рівняння, та визначення можливості її застосування до досліджуваної реакції.

12.6. Каталіз

Каталіз – надзвичайно важливий розділ хімічної кінетики. Близько 90% усієї продукції хімічних підприємств одержують із використанням каталізаторів.

Каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій за наявності речовин, які називаються каталізаторами і, беручи участь у процесі, самі наприкінці реакції залишаються хімічно незмінними.

Каталітичні реакції дуже різноманітні, однак досі не існує загальної теорії каталізу. Зазначимо деякі загальні властивості каталітичних реакцій:

1. Дія каталізатора на реакцію не відбивається на її стехіометричному рівнянні. Однак у першому наближенні швидкість реакції прямо пропорційна кількості каталізатора.
2. Каталізатор не зміщує хімічної рівноваги. Якщо реакція оборотна, то каталізатор однаковою мірою змінює швидкість як зворотної, так і прямої реакції.
3. Каталізатор має специфічність дії. Він може змінювати швидкість однієї реакції, але не впливати на швидкість іншої.

4. Деякі речовини (не каталізатори) посилюють дію каталізатора, інші – послаблюють. Такі речовини називаються промоторами, ядами.

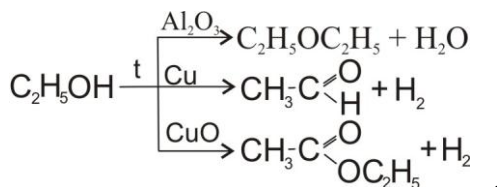
Каталіз буває позитивний і негативний. Негативний – це зменшення швидкості реакції. Якщо не має спеціального застереження, то позитивний каталіз називають просто каталізом.

За наявності каталізатора реакція прискорюється, тобто збільшується константа швидкості реакції (див. розділ 10):

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{S_a/R}$$

Таким чином, каталізатор збільшує швидкість реакції за рахунок зменшення енергії активації E_a або збільшення ентропії активації S_a (табл. 12.1 і 12.2; рис. 12.7).

З табл. 12.1 бачимо, що різні каталізатори по-різному знижують енергію активації. Це пов'язано з тим, що кожен каталізатор проводить реакцію своїм шляхом. Іноді цей шлях може привести до утворення інших продуктів:

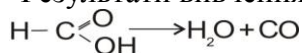


Дані табл. 12.2 підтверджують висновки про те, що, крім енергії активації, в каталітичних реакціях змінюється й ентропія активації. Інакше ніж збільшенням S_a в реакції на срібному каталізаторі не можна пояснити збільшення швидкості розкладання мурашиної кислоти.

Таблиця 12.1– Енергії активації деяких реакцій

Реакція	E_a , кДж/моль		Каталізатор
	без каталізатора	з каталізатором	
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	250	60	Pt
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	750	55	I_2
$2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{N}_2$	326	108	Каталаза W

Таблиця 12.2– Результати вивчення реакції



Каталізатор	E_a , кДж/моль	Відносне число активних молекул	Прискорення реакції
Скло	102,5	1	1
Золото	98,3	2,5	40
Срібло	129,7	0,003	40

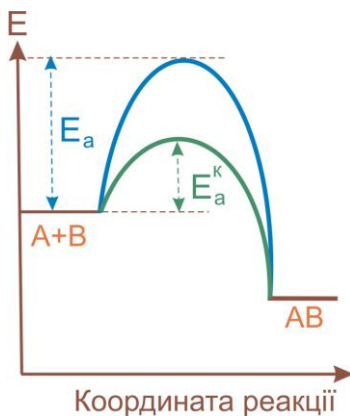
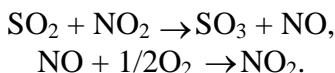


Рисунок 12.7– Вплив каталізатора на енергію активації

Розрізняють гомогенний та гетерогенний каталіз. При гомогенному – реагуючі речовини та каталізатор розміщуються в одній фазі. Як приклад можна навести реакцію окиснення сульфур діоксиду киснем за наявності каталізатора NO_2 . Механізм реакції: без каталізатора



з каталізатором



Гомогенний каталіз у розчинах часто спостерігається під дією іонів H^+ і OH^- .

При гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор перебувають у різних фазах. Механізм гетерогенного каталізу в принципі не відрізняється від механізму гомогенного. Атоми або групи атомів утворюють на поверхні твердого каталізатора нестійкі проміжні з'єднання. Завдяки цьому знижується енергія активації й реакція прискорюється в тому або іншому термодинамічно можливому напрямку. Однак механізм процесу при гетерогенному каталізі складніший. Гетерогенно-каталітичний процес проходить через ряд стадій:

- 1) дифузію вихідних речовин із об'єму до зовнішньої поверхні каталізатора;
- 2) дифузію вихідних речовин у порах зерна каталізатора;
- 3) адсорбцію вихідних речовин на поверхні каталізатора;
- 4) власне хімічну реакцію;
- 5) десорбцію продуктів із поверхні каталізатора;
- 6) дифузію продуктів від внутрішньої поверхні зерна каталізатора до поверхні пор;
- 7) дифузію продуктів із зовнішньої поверхні зерна в об'єм.

Будь-яка з цих стадій може контролювати процес. Таким чином, кінетичні закономірності гетерогенно-каталітичного процесу можуть описуватися як законами власне хімічної кіне-

тики, так і законами дифузії та адсорбції. Тому однозначний опис таких процесів неможливий.

Важливу роль при гетерогенному каталізі відіграє поверхня катализатора. Її намагаються зробити якомога більшою, щоб підвищити швидкість адсорбційних процесів та сумарну швидкість усього процесу. Часто катализатор напильють дуже тонким шаром на поверхню речовин, які мають пористу структуру (цеоліти, азбест, силікагель). Сумарна поверхня катализатора в цих випадках може досягати декількох десятків тисяч м² на один грам речовини.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення гетерогенної реакції.
2. Накресліть загальну схему гетерогенної реакції та виділіть її основні стадії.
3. Дайте визначення дифузії. Проведіть класифікацію дифузійних процесів.
4. Напишіть рівняння Фіка й охарактеризуйте величини, що входять у ці рівняння.
5. Розгляньте кінетику гетерогенної реакції при стаціонарній лінійній дифузії.
6. Познайомтеся з основними висновками теорії, що описує перебіг реакцій при нестаціонарній лінійній дифузії.
7. Які реакції називаються «топохімічними»? Опишіть основні особливості кінетики таких реакцій.
8. Дайте визначення поняття «каталіз». Перелічіть загальні властивості каталітичних реакцій.
9. Визначте гомогенний і гетерогенний каталіз. Наведіть приклади.
10. Назвіть причини впливу катализаторів на швидкість хімічних реакцій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЪНА ЧАСТИНА

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТАЛЬПІЇ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

1.1. Мета і методи виконання роботи

Мета роботи – експериментально визначити ентальпію реакції нейтралізації розчину натрій гідроксиду розчином хлоридної кислоти. Перевірити виконання закону Гесса.

Експериментальне визначення теплових ефектів проводять у спеціальних приладах – калориметрах. У роботі використовують калориметр із ізотермічною оболонкою (рис. 1.1).

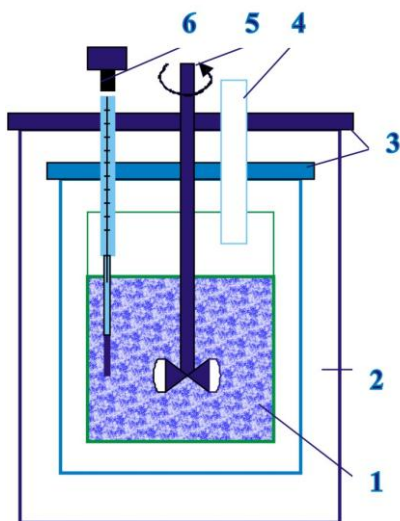


Рисунок 1.1 – Схема калориметра з ізотермічною оболонкою: 1 – калориметрична склянка; 2 – ізотермічна повітряна оболонка; 3 – кришки; 4 – скляна трубка для внесення реагентів; 5 – мішалка; 6 – термометр Бекмана

У припущенні відсутності теплообміну калориметра з навколишнім середовищем тепловий ефект процесу Q визначають за зміною температури в калориметрі ΔT :

$$Q = (K + Cm)\Delta T, \quad (1.1)$$

де K – стала калориметра, тобто теплоємність частин калориметра і допоміжних пристроїв, що беруть участь у теплообміні; m і C – маса і питома теплоємність вмісту калориметра.

З огляду на те що реакція між NaOH і HCl відбувається у водному розчині, експеримент проводять у два етапи. На першому визначають кількість теплоти (Q_1), що виділяється при розведенні хлоридної кислоти водою. На другому – кількість теплоти (Q_2) у процесі змішування водних розчинів натрій гідроксиду і хлоридної кислоти. Ентальпію реакції розраховують як $(Q_2 - Q_1)/n$, де n – кількість речовини хлороводню, що прореагував. Маса розчинів, що змішуються, визначають за їх об'ємом і густиною.

1.2. Підготовка до виконання роботи

Перед виконанням роботи студентів варто ознайомитися з правилами роботи з розчинами кислот і лугів.

Використовуючи літературу, що рекомендується, студентам необхідно самостійно вивчити такі питання: перший закон термодинаміки; закон Гесса і його наслідки; закон Кірхгофа; способи експериментального визначення теплових ефектів.

Ознайомитися з робочим місцем, ретельно вимити калориметричну склянку, зібрати калориметр, одержати в лаборанта секундомір і термометр Бекмана, засвоїти послідовність і зміст виконуваних операцій.

Ознайомитися з будовою термометра Бекмана, визначити ціну поділки термометра.

1.3. Обладнання та реактиви

Ізотермічний калориметр, дві мірні колби на 200 мл, мірна піпетка на 5 мл, секундомір, термометр Бекмана, розчин натрій гідроксиду (0,15 М), розчин хлоридної кислоти (5 М).

1.4. Порядок виконання роботи

Визначити теплоту розведення хлоридної кислоти водою (Q_1). Для цього:

1.4.1. За допомогою мірної колби налити в склянку 200 мл води. Помістити калориметричну склянку в калориметр. Зібрати калориметр відповідно до рис. 1.1.

1.4.2 Увімкнути секундомір. Щохвилини за допомогою термометра Бекмана вимірювати температуру води з точністю 0,005 градуса (внаслідок теплообміну калориметра з навколишнім середовищем може спостерігатися як підвищення, так і зниження температури калориметричної рідини).

1.4.3. Після того як зміни температури в калориметрі стануть постійними ($\sim 0,01$ градус) за хвилину, включити мішалку, продовжуючи один раз на хвилину вимірювати температуру доти, поки її зміна в калориметрі не встановиться на рівні 0,01 градус або менше.

1.4.4. Розпочати експеримент. Для цього проводити виміри температури впродовж 14 хв через кожні 30 с. На п'ятій хвилині піпеткою через трубку 4 у калориметр влити 5 мл розчину HCl, продовжуючи відлік температури. Результати експерименту занести до таблиці 1.1.

1.4.5. Вимкнути мішалку, розібрати калориметр, вилити розчин у раковину, промити дистильованою водою калориметричну склянку і кінчик термометра Бекмана. Протерти калориметричну склянку фільтрувальним папером. Покласти термометр Бекмана у футляр (**Увага! Термометр Бекмана**

вимагає обережного поводження, його необхідно тримати у вертикальному положенні носиком униз!).

1.4.6. Визначити теплоту змішування хлоридної кислоти та їдкого натру (Q_2). Для цього за допомогою мірної колби налити в калориметричну склянку 200 мл розчину NaOH. Виконати експеримент відповідно до пунктів 1.4.2–1.4.5. Дані експерименту занести до таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Результати калориметричного експерименту

Час, хв	Температура за шкалою термометра Бекмана	
	Дослід 1 (H_2O)	Дослід 2 (NaOH)
0		
0,5		
1,0		
1,5		
....		
13,5		
14,0		

1.5. Обробка результатів

1.5.1. Обробка результатів проводиться на комп'ютері за заздалегідь складеною програмою. Результат експерименту видається студентові у вигляді аркуша паперу, на якому наводяться вихідні дані, результати розрахунків, графіки.

1.5.2. Для більш глибокого розуміння принципу розрахунку ентальпії реакції необхідно засвоїти методику визначення комп'ютером стрибків температури ΔT у кожному досліді:

а) точки В і С температурної кривої (вона може мати дещо відмінний від наведеного на рис.1.2 вигляд) проєктують на вісь ординат, знаходять середину відрізка mn (точка k) і проводять горизонталь kl . Через точку l проводять вертикаль.

Відрізок EF відповідає зміні температури ΔT в калориметричному досліді.

б) розрахунок Q_1 і Q_2 проводять за формулою $Q=(K+Cm)\Delta T$, де $K = 262$ Дж/К – стала калориметра; $C=4,18$ Дж/г · К – питома теплоємність розчину; m – загальна маса розчину в кожному досліді (масу розчину визначають за об'ємом і густиною; густину розчину хлоридної кислоти беруть такою, що дорівнює 1г/мл).

в) розрахунки похибки експериментального значення ентальпії реакції проводять з урахуванням розрахованого за законом Гесса значення $\Delta H^0_{298} = -54400$ Дж/моль, взятого за теоретичне.

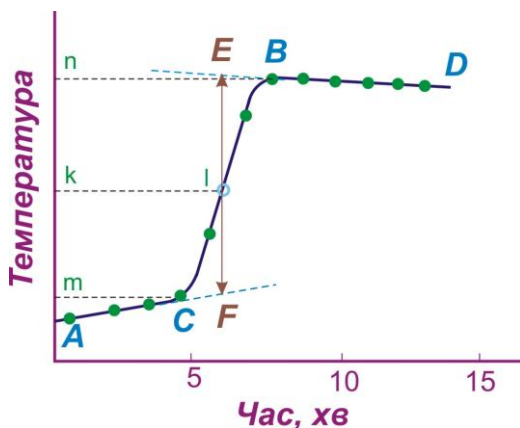


Рисунок 1.2 – Визначення зміни температури ΔT під час калориметричного досліді

1.6. Зміст звіту

Назва роботи; мета роботи; формулювання I закону термодинаміки, закону Гесса і його наслідків; короткий огляд методів визначення теплових ефектів хімічних реакцій; перелік обладнання та реактивів; результати експерименту; короткі висновки.

1.7. Література для оформлення роботи і підготовки теоретичного матеріалу

За посібником вивчити розділи 1 і 2 теоретичної частини, особливо звернути увагу на формулювання закону збереження і перетворення енергії, першого закону термодинаміки, закону Гесса і його наслідків. Зрозуміти генетичний зв'язок між ними. Засвоїти принцип розрахунку ентальпії реакції при стандартній і нестандартній температурах.

1.8. Питання для підготовки до захисту лабораторної роботи

1. Чи досягнута мета, поставлена перед початком роботи?
2. На якій підставі можна (або не можна) стверджувати, що закон Гесса виконується (або не виконується)?
3. Поясніть, що є причиною того, що експериментальне значення ентальпії реакції більше (або менше) теоретичного? Назвіть конструкційні недоліки калориметра.
4. Яким чином отримують теоретичне значення ентальпії реакції нейтралізації?
5. Сформулюйте закон збереження енергії, перший закон термодинаміки, закон Гесса. Знайдіть генетичний зв'язок між цими законами.
6. Сформулюйте наслідки закону Гесса. Яка практична значущість закону Гесса?
7. Чи можна замінити експериментальне визначення ентальпій реакцій їх розрахунком? Як це зробити?
8. Як проводять розрахунки ентальпій хімічних реакцій для стандартних і нестандартних умов?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2 ВИЗНАЧЕННЯ КРІОСКОПІЧНОЇ СТАЛОЇ ВОДИ

2.1. Мета і метод виконання роботи

Мета роботи – експериментально визначити значення кріоскопічної сталої води K , порівняти експериментально знайдену величину K з її теоретичним значенням.

Для досягнення поставленої мети знаходимо залежність зниження температури кристалізації $\Delta T_{\text{кр}}$ розчину від його концентрації C : $\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot C$. Потім графічно визначаємо значення кріоскопічної сталої. Для визначення температур кристалізації рідин у роботі використовується кріостат, схема якого наведена на рис. 2.1

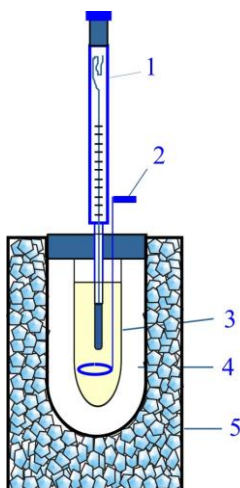


Рисунок 2.1 – Схема кріостата: 1 – термометр Бекмана;
2 – мішалка; 2–мешалка; 3–пробірка з рідиною;
4 – зовнішня пробірка; 5 – стакан з охолоджу-
вальною сумішшю

2.2. Підготовка до виконання роботи

Використовуючи рекомендовану літературу, студентам необхідно самостійно вивчити такі питання: закон Рауля; властивості ідеальних і реальних розчинів неелектролітів; причини, що зумовлюють відхилення властивостей розведених розчинів від закону Рауля. Необхідно також ознайомитися з діаграмою стану води і за її допомогою одержати відомості про температури кристалізації і кипіння розведених розчинів.

Ознайомитися з робочим місцем, пристроєм кріостата, підготувати лід для заповнення кріостата, добре засвоїти послідовність виконуваних операцій.

2.3. Обладнання та реактиви

Кріостат, термометр Бекмана, звичайний термометр, технохімічні та аналітичні ваги, склянка на 500 мл, мірний циліндр, сечовина ($\text{NH}_2)_2\text{CO}$, натрій хлорид NaCl (кухонна сіль).

2.4. Порядок виконання роботи

2.4.1. На технохімічних терезах зважити порожню пробірку 3 (рис. 2.1), налити у неї мірним циліндром 40 мл дистильованої води та знову зважити. Визначити масу води (m_1). Поставити пробірку в склянку з охолоджувальною сумішшю.

2.4.2. На аналітичних вагах зважити п'ять наважок сечовини по 0,1–0,15 г (з точністю 0,0001 г).

2.4.3. Заповнити кріостат охолоджувальною сумішшю (подрібнений лід і кухонна сіль).

2.4.4. Носик термометра Бекмана помістити в пробірку 3 кріостата. Пробірку 3 з термометром Бекмана і дровою мішалкою встановити в зовнішню пробірку 4.

2.4.5. Визначити температуру кристалізації води. Для цього, постійно перемішуючи воду, спостерігати за зниженням

рівня ртуті в капілярі термометра Бекмана, потім – за різким її підйомом за рахунок виділення прихованої теплоти кристалізації. Після зупинення стовпчика ртуті у верхній точці зафіксувати температуру з точністю $0,005^{\circ}$.

2.4.6. Визначити температури замерзання розчинів сечовини. Для цього:

а) вийняти пробірку з криостата, нагріти її рукою, розплавити кристали льоду;

б) відкрити пробірку, швидко всипати першу наважку сечовини, повністю розчинити кристали, перемішуючи суміш мішалкою;

в) помістити пробірку з розчином у криостат і визначити значення температури кристалізації розчину (див. п.2.4.5);

г) послідовно вносячи другу, третю, четверту, п'яту наважки відповідно до п. 2.4.6 (а–в), визначити температури кристалізації розчинів сечовини;

д) результати кріометричних досліджень занести до табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати кріометричного експерименту

Маса сечовини, м	Температура кристалізації за шкалою термометра Бекмана, град.
0	T_0
m_1	T_1
m_2	T_2
m_3	T_3
m_4	T_4
m_5	T_5

2.5. Обробка результатів

2.5.1. Обробка результатів проводиться на комп'ютері за задалегідь складеною програмою. Результати експерименту видаються студентові у вигляді таблиці і графіка лінійної залежності $\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot C$.

2.5.2. Експериментальне значення K визначається за рівнянням прямої, наведеним на графіку.

2.6. Зміст звіту

Назва роботи; мета роботи; формулювання закону Рауля; основи кріометрії; перелік обладнання та реактивів; опис кріостата; результати вимірювання температур кристалізації; таблиці; графіки; результати розрахунків; короткі висновки.

2.7. Література для оформлення звіту і підготовки теоретичного матеріалу

За посібником вивчити розділ 8 теоретичної частини («Хімічна і фазова рівновага»). Засвоїти сутність закону Рауля і його застосування до кріометричних вимірів. Теоретично обґрунтувати зниження температури кристалізації і підвищення температури кипіння розведених розчинів неелектролітів.

2.8. Питання для підготовки до захисту лабораторної роботи

1. Чи досягнута мета, поставлена перед початком роботи?
2. Поясніть методику розрахунку кріоскопічної сталої в даному експерименті.
3. Чи можна вважати, що застосований метод дозволяє визначити надійне значення кріоскопічної сталої води?
4. Опишіть конструкцію кріостата. З якою метою до кристалів льоду додають кухонну сіль?

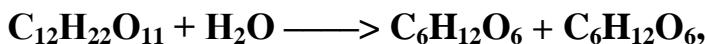
5. Поясніть, чому розбавлені розчини неелектролітів кристалізуються при температурах, нижчих, ніж чистий розчинник?
6. Чи можна знайдене в роботі значення криоскопічної сталої використовувати для визначення температур кристалізації водних розчинів інших речовин?
7. Що можна сказати про значення температур кипіння розбавлених розчинів неелектролітів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3

ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ІНВЕРСІЇ САХАРОЗИ

3.1. Мета і метод виконання роботи

Мета роботи – вивчити кінетику реакції



Сахароза

Глюкоза

Фруктоза

визначити константу швидкості і порядок досліджуваної реакції.

Швидкість інверсії сахарози (гідроліз одержав назву інверсії, оскільки він супроводжується зміною кута обертання площини поляризованого світла) у нейтральному середовищі дуже мала, але різко зростає за наявності сильних кислот. Кінетику цієї реакції зручно вивчати за зміною кута обертання площини поляризації досліджуваного розчину у часі. Сахароза обертає площину поляризації вправо, а суміш продуктів інверсії – вліво. В міру проходження реакції кут обертання площини поляризації зменшується, падає до нуля і потім стає негативним. Закінченню реакції відповідає граничне постійне негативне значення кута обертання α_∞ .

Для вимірювання кута обертання площини поляризації використовують спеціальні оптичні прилади – поляриметри. З принципом роботи поляриметра можна ознайомитися в одному з практикумів, що рекомендуються з фізичної хімії. У цій роботі використовують напівтіньовий коловий поляриметр фірми «Carl Zeiss».

3.2. Підготовка до виконання роботи

Перед початком роботи необхідно повторити правила техніки безпеки під час роботи з електричними приладами і розчинами сильних кислот. Використовуючи літературу, що рекомендується, студентам необхідно самостійно вивчити такі питання: поняття швидкості хімічної реакції; порядок хімічної реакції і способи його визначення; кінетичні рівняння реакцій першого і другого порядків і їх вирішення; поняття про оптично активні сполуки; принцип роботи поляриметра.

Ознайомитися з робочим місцем, одержати у лаборанта секундомір, засвоїти послідовність і зміст виконання операцій, навчитися заповнювати водою поляриметричну трубку.

3.3. Обладнання та реактиви

Коловий поляриметр; секундомір; сушильна шафа; два мірних циліндри; дві колби на 150 мл; 10% розчин сахарози; розчин хлоридної кислоти.

3.4. Порядок виконання роботи

3.4.1. Перевірити справність поляриметра. Для цього:

а) ввімкнути поляриметр у мережу;

б) витягти з жолоба поляриметра поляриметричну трубку. Визначити кут обертання. З цією метою, обертаючи аналізатор, домогтися однакової напівтіньової освітленості усього поля зору в окулярі. Кут повороту аналізатора відрахувати за шкалою, що рухається при його обертанні, і нерухомим ноніусом з точністю $0,05^\circ$ (рис. 3.1) За відсутності поляриметричної трубки в жолобі поляриметра напівтіньове положення повинне відповідати нулеві за шкалою.

3.4.2. Мірним циліндром відібрати 30 мл свіжо-приготованого розчину сахарози і внести в порожню конічну колбу.

3.4.3. Другим мірним циліндром відміряти 30 мл розчину хлоридної кислоти і змішати його з розчином сахарози. У момент змішування включити секундомір.

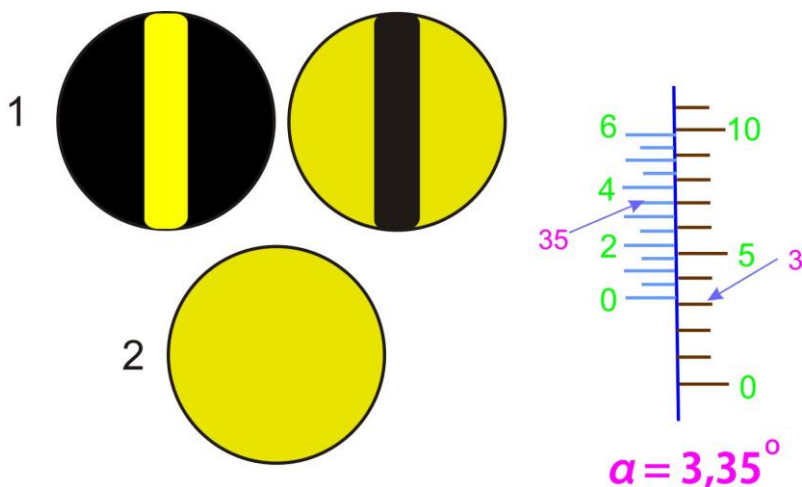


Рисунок 3.1 – Поле зору окуляра (а) і відлік за шкалою поляриметра (б): 1 – перед вимірюванням; 2 – у момент вимірювання ($\alpha = +3,35^\circ$)

3.4.4. Суміш розділити на дві приблизно однакові частини. Одну, закривши кришкою, поставити в сушильну шафу на 1,5 години при $T = 55^\circ\text{C}$.

3.4.5. Розчин із другої колби швидко влити в добре вимиту поляриметричну трубку. При наповненні трубки слідкувати за тим, щоб до неї не потрапило повітря. Для цього трубку залити до країв, щоб рідина утворила опуклий меніск, потім

обережно збоку насунути покривне скельце і нагвинтити кільце, що притискає скло до торця трубки. Перевірити, чи не підтікає трубка, обтерти її зовні фільтрувальним папером, звернувши особливу увагу на чистоту, сухість і прозорість кожного скла, що закриває торці трубки, помістити її в жолоб поляриметра.

3.4.6. Через кожні 5 хвилин з моменту ввімкнення секундоміра впродовж однієї години проводити вимірювання кута обертання. Кожне окреме вимірювання виконувати по можливості швидко, фіксуючи час відліку за секундоміром.

3.4.7. Вилити розчин із поляриметричної трубки, промити її і скельця дистильованою водою.

3.4.8. Визначити кут обертання, що відповідає кінцеві реакції α_{∞} . Для цього через 1,5 години від початку реакції поляриметричну трубку заповнити охолодженим до температури досліду розчином реакційної суміші, що знаходилася при 55 °С. Виміряти α_{∞} .

3.4.9. Результати вимірювань занести до табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати кінетичного експерименту

$\alpha_{\infty} = \dots$	
t, хв	α , град.
5	
10	
15	
...	
60	

3.5. Обробка результатів

3.5.1. Обробка результатів проводиться на комп'ютері за задалегідь складеною програмою. Результати розрахунку видаються студентові у вигляді аркуша паперу, на якому наводяться таблиця 3.1 і графік кінетичної залежності.

3.5.2. Значення констант швидкості реакції (k), наведені в підсумковій таблиці, розраховані за формулою

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty},$$

де α_0 , α_t , α_∞ – кути обертання площини поляризації, що відповідають початку реакції, моменту часу t і закінченню реакції.

3.6. Зміст звіту

Назва роботи; мета роботи; розв'язання кінетичного рівняння для реакції першого порядку; константа швидкості реакції, її фізичний зміст і розмірність; огляд методів визначення порядку реакції; опис принципу роботи поляриметра; перелік обладнання та реактивів; результати експерименту; таблиці; графіки; короткі висновки.

3.7. Література для оформлення роботи і підготовки теоретичного матеріалу

За посібником вивчити розділ 9 теоретичної частини. Засвоїти поняття: швидкість реакції, кінетичне рівняння хімічної реакції, класифікація хімічних реакцій за механізмом (прості і складні), молекулярністю і порядком. Зрозуміти принципи встановлення порядку хімічних реакцій інтегральними способами. Використовуючи графічний спосіб і спосіб підстановки, за даними свого експерименту підтвердити перший порядок досліджуваної реакції. Розібратися в методиці проведених розрахунків.

3.8. Питання для підготовки до захисту лабораторної роботи

1. Чи досягнута мета, поставлена перед початком роботи?

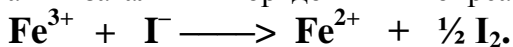
2. За результатами експерименту поясніть методику розрахунку константи швидкості реакції. Яка її розмірність?
3. Поясніть, на якій підставі в даному кінетичному експерименті вимірювалася не концентрація однієї з речовин у розчині, а кут обертання площини поляризації розчину?
4. Які способи визначення порядку хімічних реакцій відомі? Що принципово відрізняє один від одного диференціальні та інтегральні способи визначення порядку реакцій?
5. Що називають кінетичним рівнянням хімічної реакції? Запишіть кінетичне рівняння для досліджуваної реакції.
6. Враховуючи перший порядок даної реакції, поясніть, як кількісно залежить її швидкість від концентрацій реагуючих речовин (сахарози і води).
7. Чи може ця ж реакція мати інший порядок? Як для цього потрібно проводити реакцію?
8. За своїми експериментальними даними, використовуючи різні інтегральні способи, підтвердіть перший порядок досліджуваної реакції.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4

ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ЙОДИД-ІОНІВ ЙОНАМИ ФЕРУМУ(3+)

4.1. Мета і метод виконання роботи

Мета роботи – визначити порядки реакції за відповідними реагентами і загальний порядок хімічної реакції



Диференціальне кінетичне рівняння реакції

$$W = \left(-\frac{dC}{dt} \right)_{t=0} = kC_o^{n_1}(\mathbf{Fe}^{3+}) \cdot C_o^{n_2}(\mathbf{I}^-),$$

де $C_o(\mathbf{Fe}^{3+})$ і $C_o(\mathbf{I}^-)$ – початкові концентрації \mathbf{Fe}^{3+} і \mathbf{I}^- .

Експериментальне визначення порядків реакції за йонами $\mathbf{Fe}^{3+}(n_1)$ та йонами $\mathbf{I}^-(n_2)$ виконують методом графічного диференціювання.

n_1 визначають із серії експериментів, у яких змінюють $C_o(\mathbf{Fe}^{3+})$, а $C_o(\mathbf{I}^-)$ зберігають сталою.

Аналогічно визначають n_2 , проводячи ряд дослідів, у яких $C_o(\mathbf{Fe}^{3+}) = \text{const}$, а $C_o(\mathbf{I}^-)$ – у кожному досліді різна.

Порядки n_1 і n_2 визначають у кожному випадку з рівнянь лінійних залежностей $\ln W - \ln C_o$. Загальний порядок реакції $n = n_1 + n_2$.

4.2. Підготовка до виконання роботи

Перед виконанням роботи необхідно ще раз ознайомитися з правилами техніки безпеки під час роботи в лабораторії фізичної хімії.

Використовуючи літературу, що рекомендується, студентам необхідно самостійно вивчити такі питання: поняття

швидкості хімічної реакції; диференційні та інтегральні способи визначення порядку реакції.

Ознайомитися з робочим місцем, вимити використаний посуд, одержати у лаборанта секундомір, засвоїти послідовність і зміст виконуваних операцій.

На чернетці підготувати чотири таблиці (табл. 4.3) для внесення результатів експерименту.

4.3. Обладнання та реактиви

Чотири пронумерованих конічних колб на 100 мл; шість маркованих бюреток; секундомір; розчини: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; KI ; H_2SO_4 ; K_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; дистильована вода; 1 % розчин крохмалю.

4.4. Порядок виконання роботи

Порядки n_1 і n_2 визначають окремо за завданням викладача.

4.4.1. У чотири колби з бюреток налити розчини $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KI , H_2SO_4 , K_2SO_4 і дистильовану воду у кількостях, що зазначені в табл. 4.1 (для визначення n_1) або в табл. 4.2 (для визначення n_2). У кожену колбу внести по дві краплі розчину крохмалю (індикатор на йод). Рівень розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у бюретці встановити на нульову позначку.

4.4.2. У колбу 1 влити з бюретки 2 мл розчину KI у випадку визначення n_1 або 2 мл розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ у випадку визначення n_2 і одночасно увімкнути секундомір (секундомір вимкнути тільки після виконання операцій 4.4.2–4.4.6 !!!). Відразу ж внести першу порцію розчину натрій тіосульфату (об'єм порції для кожної колби зазначається викладачем залежно від температури проведення експерименту).

Таблиця 4.1 – Об'єми реагентів у суміші для визначення p_1

Розчин	Об'єм розчину, мл			
	колба 1	колба 2	колба 3	колба 4
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2,0	3,0	4,0	5,0
H_2SO_4	1,0	1,0	1,0	1,0
K_2SO_4	3,0	2,0	1,0	0,0
H_2O	2,0	2,0	2,0	2,0

Таблиця 4.2 – Об'єми реагентів у суміші для визначення p_2

Розчин	Об'єм розчину, мл			
	колба 1	колба 2	колба 3	колба 4
KI	2,0	3,0	4,0	5,0
H_2SO_4	1,0	1,0	1,0	1,0
K_2SO_4	3,0	2,5	2,5	2,0
H_2O	2,0	1,5	0,5	0,0

4.4.3. Розчин перемішати і спостерігати за зміною його кольору на фоні аркуша білого паперу.

4.4.4. За секундоміром відзначити час появи перших помітних для ока ознак синього кольору у розчині (t_1).

4.4.5. Внести другу порцію розчину натрій тіосульфату і визначити час появи перших ознак синього кольору (t_2).

4.4.6. Аналогічно визначити t_3 , t_4 .

4.4.7. Вимкнути секундомір.

4.4.8. Виконати операції 4.4.2–4.4.7 для колб 2, 3, 4.

4.4.9. Вилити вміст усіх колб у зливну каналізацію, вимити колби, упорядкувати робоче місце.

4.4.10. Результати кінетичних вимірювань для кожної колби занести до табл. 4.3 (4 таблиці).

Таблиця 4.3 – Результати експерименту з визначення порядку реакції

Колба № ...		
	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	t , с
1		
2		
3		
4		

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – сумарний об'єм розчину натрій тіосульфату, введеного в систему до моменту часу t .

4.5. Обробка результатів

4.5.1. Обробка результатів експерименту проводиться на комп'ютері за заздалегідь складеною програмою. Результати розрахунків видаються студентові у вигляді аркуша паперу, де наводяться таблиці і графіки з вихідними даними і результатами розрахунків.

4.5.2. Необхідно розібратися з методикою розрахунку порядку реакції. Для цього усвідомити зміст величин, наведених у таблицях і графіках, де V – загальний об'єм реакційної суміші, мл; C – концентрація йона Fe^{2+} у кожен момент часу t , моль/л; B – коефіцієнт рівняння $1/C = A + B \cdot 1/t$, зворотно пропорційний швидкості хімічної реакції (W); C_0 – початкова концентрація $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (визначення n_1) або KI (визначення n_2), моль/л.

4.5.3. Визначити загальний порядок $n = n_1 + n_2$ хімічної реакції і, ґрунтуючись на чисельному значенні n , припустити, простою чи складною є ця реакція.

4.6. Зміст звіту

Назва роботи; мета роботи; короткі теоретичні відомості з хімічної кінетики; огляд методів визначення порядку реакції; перелік обладнання та реагентів; результати вимірювання швидкості реакції; розрахунки порядку реакції; таблиці; графіки; короткі висновки.

4.7. Література для оформлення роботи і підготовки теоретичного матеріалу

За посібником вивчити розділ 9 теоретичної частини. Засвоїти поняття: швидкість реакції, кінетичне рівняння хімічної реакції, класифікація хімічних реакцій за механізмом (прості та складні), молекулярністю і порядком. Зрозуміти принципи встановлення порядку хімічних реакцій інтегральними і диференціальними способами. Обґрунтувати схему проведення експерименту з визначення порядку хімічної реакції диференціальним способом, що був використаний у роботі.

4.8. Питання для підготовки до захисту лабораторної роботи

1. Чи досягнута мета, поставлена перед початком роботи?
2. Дайте визначення поняття "порядок хімічної реакції".
3. У чому принципова відмінність у методиці роботи з визначення n_1 і n_2 ?
4. Які висновки можна зробити, розрахувавши загальний порядок даної реакції?
5. Що розуміють під терміном "механізм реакції"? На які групи поділяють всі хімічні реакції за їх механізмом?
6. Що називають молекулярністю хімічної реакції? Наведіть класифікацію простих реакцій за їх: молекулярністю; порядком.
7. Які хімічні реакції називають «формально-простими»?

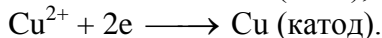
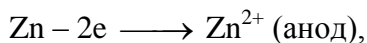
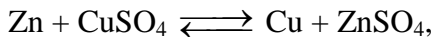
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5

ВИМІРЮВАННЯ ЕРС ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

5.1. Мета і метод виконання роботи

Мета роботи – вивчити температурну залежність ЕРС гальванічного елемента, обчислити температурний коефіцієнт dE/dT , а також зміну ентальпії ΔH , енергії Гіббса ΔG і ентропії ΔS для реакції, що проходить в гальванічному елементі.

Гальванічним елементом називають пристрій, у якому енергія хімічної реакції (обов'язково окисно-відновної) перетворюється в електричну. Будь-який гальванічний елемент складається з двох електродів – катода та анода, занурених у розчини електролітів. Між цими розчинами встановлюють контакт за допомогою електролітного містка. На катоді проходить реакція відновлення йонів з розчину, а на аноді – реакція окиснювання матеріалу анода. У досліджуваному гальванічному елементі відбуваються процеси:



Виміряти ЕРС гальванічного елемента за допомогою звичайного (навіть найчутливішого) вольтметра не можна, тому що останній показує не ЕРС, а зниження напруги, яке залежить від опору вольтметра.

Для вимірювання точного значення ЕРС гальванічного елемента необхідно домогтися **оборотності** процесу, що проходить. Це досягається шляхом компенсації струму гальванічного елемента зустрічним струмом від акумулятора. Така схема вимірювання називається **компенсаційною**.

У цій роботі для вимірювання ЕРС застосовують високоомний потенціометр Р-37, що містить всі елементи компенсаційної установки. На панелі приладу містяться клєми для підключення акумуляторної батареї, нормального елемента Вестона, досліджуваного елемента і нуль-інструмента (гальванометра з чутливістю $10^{-8} - 10^{-9}$ А/мітка), декади опорів і температурний коректор.

5.2. Підготовка до виконання роботи

Перед виконанням роботи необхідно ще раз ознайомитися з правилами техніки безпеки під час роботи в хімічній лабораторії та з електричними приладами.

Використовуючи літературу, що рекомендується, студентам необхідно самостійно вивчити такі питання: виникнення електродного потенціалу на межі метал – розчин; принцип роботи гальванічного елемента; сутність компенсаційного методу вимірювання ЕРС; термодинаміка гальванічного елемента; рівняння Гіббса – Гельмгольца.

Ознайомитися з робочим місцем, засвоїти послідовність і зміст виконуваних операцій.

5.3. Обладнання та реактиви

Стакани з насиченими розчинами сульфатів цинку і міді, мідний і цинковий електроди, електролітичний місток, акумулятор, потенціометр Р-37, нормальний елемент Вестона, електроплитка, термометр, водяна баня, з'єднувальні проводи.

5.4. Порядок виконання роботи

5.4.1. Підготувати електроди до роботи. Для цього електроди зачистити наждачним папером, промити дистильова-

ною водою, занурити в стакани з розчинами $\text{CuSO}_4(\text{Cu})$ і $\text{ZnSO}_4(\text{Zn})$.

5.4.2. Кінці електролітичного містка промити дистильованою водою, обтерти фільтрувальним папером і ввести в стакани з електродами.

5.4.3. На кришці одного з електродів закріпити термометр.

5.4.4. Зібрати схему (рис. 5.1) для вимірювання ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента.

5.4.5. Виміряти ЕРС гальванічного елемента при температурах $20\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ через кожні 10 градусів. З цією метою:

а) у водяну баню налити водопровідну воду. Термостатувати розчини $5\text{--}10$ хв при температурі T_1 ;

б) виміряти ЕДС гальванічного елемента при температурі T_1 . Для цього перемикач роду робіт потенціометра перевести на вимірюваний ланцюг і за допомогою вимірювальних декад опорів установити стрілку нуль-інструменту в нульове положення.

Вимірювана ЕРС E_1 дорівнює сумі показань на всіх декадах. При вимірюваннях необхідно перемикач роду робіт лише короткочасно переводити на вимірюваний ланцюг, відразу ж повертаючи його в неробоче положення;

в) ввімкнути електроплитку і нагріти воду у водяній бані приблизно на $10\text{ }^\circ\text{C}$. Після термостатування при температурі T_2 виміряти ЕРС гальванічного елемента E_2 ;

г) виміряти E_3, E_4, E_5 відповідно до пп. б і в;

д) розібрати робочу установку, промити дистильованою водою електроди та електролітичний місток.

5.4.6. Дані вимірювань занести до табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Результати вимірювань ЕРС гальванічного елемента

T, K	E, В
T ₁	E ₁
....	
T ₅	E ₅

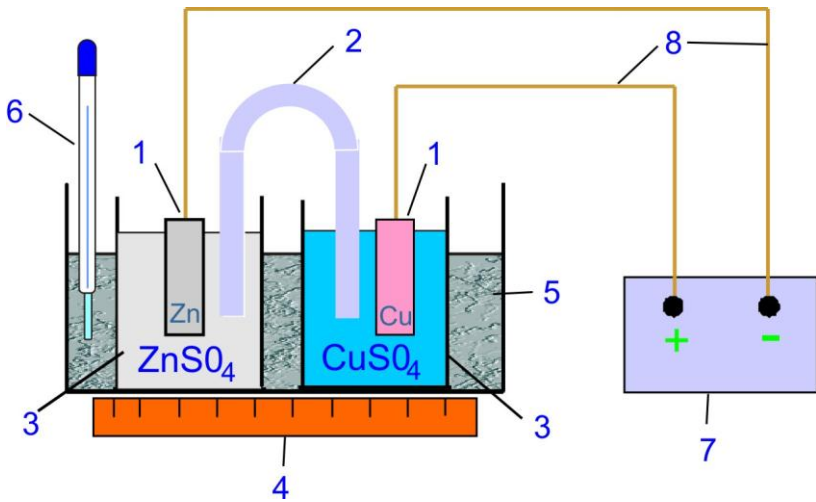


Рисунок 5.1 – Схема установки для вимірювання ЕРС мідно-цинкового гальванічного елемента: 1 – електроди; 2 – електролітичний місток; 3 – стакани з розчинами; 4 – електроплитка; 5 – водяна баня; 6 – термометр; 7 – потенціометр; 8 – з'єднувальні проводи

5.5. Обробка результатів

5.5.1. Обробка результатів експерименту проводиться на комп'ютері за заздалегідь складеною програмою. Студент одержує аркуш паперу з таблицею і графіком, у яких містяться результати експерименту і розрахунки.

5.5.2. Варто звернути увагу на основні принципи розрахунків:

а) у досліджуваному інтервалі температур залежність $E = f(T)$ лінійна. Температурний коефіцієнт ЕДС $\frac{dE}{dT}$ визначається з рівняння цієї залежності;

б) ентальпія, ентропія та енергія Гіббса реакції, що проходить в гальванічному елементі, розраховуються за формулами:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -zFE, \\ \Delta S &= zF \frac{dE}{dT}, \\ \Delta H &= -zFE + zFT \frac{dE}{dT},\end{aligned}$$

де z – число електронів, що беруть участь в електродному процесі; $F = 9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль – постійна Фарадея.

5.6. Зміст звіту

Назва роботи; мета роботи; визначення гальванічного елемента; визначення понять «ентальпія», «ентропія», «енергія Гіббса»; рівняння Гіббса-Гельмгольца; компенсаційний метод виміру ЕРС; перелік обладнання та реактивів; результати вимірювання ЕРС; таблиці; графіки; короткі висновки.

5.7. Література для оформлення роботи і підготовки теоретичного матеріалу

За посібником вивчити розділ 4 теоретичної частини, особливо звернути увагу на зміст рівнянь Гіббса-Гельмгольца. За рекомендованим підручником з'ясувати сутність процесів, що відбуваються у мідно-цинковому гальванічному елементі.

5.8. Питання для підготовки до захисту лабораторної роботи

1. Чи досягнута мета, поставлена перед початком роботи?
2. Дайте визначення гальванічного елемента. Опишіть пристрій гальванічного елемента, що вивчається в цій роботі.
3. Напишіть рівняння реакції, що лежить в основі роботи даного гальванічного елемента.
4. Як потрібно проводити цю реакцію, щоб: 1) робота була максимальною; 2) робота дорівнювала нулю. Чому дорівнює тепловий ефект реакції в кожному з цих випадків?
5. Чому дорівнює температурний коефіцієнт ЕРС даного гальванічного елемента? Яка його розмірність?
6. З урахуванням чисельного значення температурного коефіцієнта ЕРС і його розмірності поясніть, як кількісно залежить ЕРС даного гальванічного елемента від температури.
7. Чи може температурний коефіцієнт ЕРС бути негативним? Що це означає?
8. Що означають знаки перед розрахованими значеннями ΔH , ΔG , ΔS ?

РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

Задача 1

Обчислити ентальпію заданої реакції (таблиця 1) при температурі T і визначити, наскільки при цій температурі тепловий ефект реакції при постійному тиску Q_p відрізняється від теплового ефекту реакції при постійному об'ємі Q_v .

Таблиця 1 – Вихідні дані для задач 1, 2, 3

Варіант	Реакції	T, K	Варіант	Реакція	T, K
01	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{r})$	500	14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{r})$	400
02	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2$	600	15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	900
03	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{r}) = \text{HCl}(\text{r}) + \text{NH}_3$	500	16	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2(\text{r}) + 4\text{CO}_2$	700
04	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1200	17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2(\text{r})$	400
05	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	800	18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	900
06	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	500	19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	800
07	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{r}) = \text{MgO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	400	20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	500
08	$\text{CaCO}_3(\text{r}) = \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2$	700	21	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4(\text{r}) + \text{CO}_2$	400
09	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400	22	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{r}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{r}) + \text{H}_2$	500
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{r}) = \text{CaO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	350	23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	400
11	$\text{S}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2$	900	24	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{r}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r})$	450
12	$\text{S}_2(\text{r}) + 4\text{CO}_2 = 2\text{SO}_2 + 4\text{CO}$	800	25	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{r})$	800
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	600			

Методичні вказівки до розв'язання

1. Вивчивши розділи 1 і 2 теоретичної частини, визначте, змінам яких функцій стану системи дорівнюють теплові ефекти Q_p та Q_v і як пов'язані ці функції між собою?
2. Розрахуйте ентальпію реакції при стандартній температурі.
3. Запишіть рівняння Кірхгофа у загальному вигляді.
4. Розрахуйте Δ_a , Δ_b , Δ_c , Δ_c' і за рівнянням Кірхгофа визначте ентальпію реакції при температурі T .
5. Розрахуйте різницю $Q_p - Q_v$.

Задача 2

Розрахуйте ентальпію заданої реакції (див. таблицю 1):

1. При стандартних умовах, використовуючи правило, що впливає із закону Гесса.
2. Для температури T , використовуючи наближення рівняння Кірхгофа, яке враховує залежність теплоємностей речовин від температури:
 - 2.1. Теплоємності речовин від температури не залежать.
 - 2.2. Теплоємності речовин від температури залежать.

Необхідні для розрахунку термодинамічні характеристики речовин взяти з таблиці 2.1 розділу 2 теоретичної частини.

Методичні вказівки до розв'язання

1. Розрахуйте ΔH^0_{298} .
2. Розрахуйте ΔC_p для стандартних умов. Припустивши що ΔC_p не залежить від температури, розрахуйте ΔH_T .
3. Розрахуйте значення Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ і за формулою рівняння Кірхгофа знайдіть точне значення ΔH_T .

Задача 3

1. Обчислити зміну ентальпії ΔH^0_{298} для заданої реакції (табл.1). Звернути увагу на знак отриманої величини і зазначити, екзотермічна чи ендотермічна дана реакція.
2. Обчислити зміну ентальпії заданої реакції для температури T (ΔH_T) за розгорнутою формулою закону Кірхгофа. Необхідні для розрахунку дані взяти з табл. А.1.
3. З огляду на залежність константи рівноваги від температури $\lg K_p = a/T + b \cdot \lg T + c \cdot T + d$ розрахувати значення K_p для

заданої температури T , узявши значення коефіцієнтів a , b , c , d з табл. А.2.

4. Побудувати графік залежності $\lg K_p = f(T)$. Для цього вибрати 5 точок через 50^0 з інтервалом температур $(T-100)$ – $(T+100)$ К.
5. За побудованим графіком визначити тепловий ефект реакції і порівняти його з розрахованими значеннями в пп.1 і 2.

Методичні вказівки до розв'язання

1. Розрахуйте ΔH^0_{298} .
2. Запишіть рівняння Кірхгофа у загальному вигляді.
3. Розрахуйте Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ і за рівнянням Кірхгофа визначте ентальпію реакції при температурі T .
4. Графік лінійної залежності $\ln K_p = f(1/T)$ слід будувати на комп'ютері. На площину графіка виведіть рівняння прямої та порівняйте його з рівнянням ізобари хімічної реакції (розділ 5 теоретичної частини).
5. З отриманого на графіку рівняння розрахуйте ΔH реакції.

Задача 4

1. Обчислити зміну стандартної ентальпії ΔH^0_{298} для заданої реакції (табл. 2).
2. Обчислити зміну ентальпії заданої реакції для температури T (ΔH_T) за розгорнутою формулою закону Кірхгофа (табл. А.1).
3. Знайти зміну енергії Гіббса (ΔG^0_{298}) для заданої реакції, розрахувавши ΔS^0_{298} і використовуючи раніше знайдене значення ΔH^0_{298} .
4. Користуючись знайденою величиною ΔG^0_{298} , знайти значення константи рівноваги даної реакції K_p при 298^0C . Визначити розмірність константи рівноваги.

5. Розрахувати $\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT$ і знайти ΔG_T .
6. Користуючись знайденим значенням ΔG_T , розрахувати значення константи рівноваги K_p для температури T .
7. Порівняти значення K_p для стандартної і нестандартної температур і зробити висновок щодо впливу температури напрямком зсуву хімічної рівноваги.

Таблиця 2 – Вихідні дані для задачі 4

Варіант	Реакція	T, K	Варіант	Реакція	T, K
01	$\frac{1}{2}\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(r) = \frac{1}{2}\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	738	14	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(r)$	1428
02	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(r) = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	593	15	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(r)$	1273
03	$\frac{1}{2}\text{CH}_4 = \frac{1}{2}\text{C} + \text{H}_2$	1173	16	$\frac{1}{2}\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$	673
04	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	723	17	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	1173
05	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(r) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	773	18	$\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_2$	323
06	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(r)$	873	19	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	473
07	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}(r) = \text{CO} + \text{H}_2$	623	20	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	773
08	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	1373	21	$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$	1273
09	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	1473	22	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	293
10	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}(r)$	643	23	$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2$	523
11	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	1273	24	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	573
12	$\frac{1}{2}\text{C} + \frac{1}{2}\text{CO}_2 = \text{CO}$	883	25	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$	473
13	$2\text{H}_2\text{O}(r) = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	1573			

Методичні вказівки до розв'язання

1. Розрахуйте ΔH_{298}^0 .
2. Розрахуйте Δ_a , Δ_b , Δ_c , Δ_c' і за рівнянням Кірхгофа визначте ентальпію реакції при температурі T .
3. Розрахуйте ентропію хімічної реакції ΔS_{298}^0 і ΔS_T (розділ 3 теоретичної частини).
4. Енергію Гіббса реакції для стандартної і нестандартної температур розрахуйте за рівнянням $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.
5. Константи хімічної рівноваги розрахуйте з рівняння $\Delta G = -RT \ln K_p$.
6. Висновок щодо впливу температури на хімічну рівновагу зробіть двома способами: 1) порівнюючи значення конс-

тант рівноваги при стандартній і нестандартній температурах; 2) виходячи з принципу Ле-Шательє - Брауна (розділ 5 теоретичної частини).

Задача 5

Визначити зміну ентропії ΔS у даної маси речовини при нагріванні (охолодженні) її в інтервалі температур від T_1 до T_2 , якщо відомі температури плавлення і кипіння, теплоємності в різних агрегатних станах, ентальпії плавлення та випаровування (таблиця 3).

Методичні вказівки до розв'язання

1. Зверніть увагу на розмірності всіх величин, наведених в умові задачі.
2. Запишіть вираз для розрахунку зміни ентропії ΔS 1 моль речовини при нагріванні його від T_1 до T_2 (розділ 3 теоретичної частини). Урахуйте при цьому можливі фазові переходи.
3. Ураховуючи дану масу речовини, внесіть зміни в записане рівняння і зробіть розрахунок ΔS . Слідкуйте, щоб всі доданки в формулі для обчислення мали одну й ту саму розмірність.

Таблиця 3 – Вихідні дані для задачі 5

Варіант	Речовина	Маса, кг	T ₁ , К	T ₂ , К	Плавлення		Випаровування		Питома теплоємність C _p , КДж/кг·К		
					T _{пл} , К	$\frac{\Delta H_{пл}}{КДж}$ моль	T _{кип} , К	$\frac{\Delta H_{вип}}{КДж}$ моль	твердий стан	рідкий стан	газ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Br ₂	20	240	350	265,9	10,551	332,2	30,733	0,674	0,461	0,225
2	H ₂ O	27	260	400	273,2	6,138	373,2	45,069	1,570	4,187	1,919
3	Hg	50	220	650	234,3	2,332	620,2	63,642	0,137	0,139	0,104
4	CCl ₄	15	250,3	370	250,3	2,512	349,9	30,021	-	0,846	0,543
5	HCOOH	20	260	400	281,5	12,687	373,7	23,112	1,620	2,135	1,058
6	CH ₃ OH	25	175,3	400	175,3	3,170	337,9	35,296	-	2,512	1,371
7	CH ₃ COOH	30	260	430	289,8	11,724	391,4	24,410	2,039	2,057	1,197
8	CHCl ₃	20	209,7	350	209,7	9,211	334,4	29,323	-	0,963	0,545
9	(CH ₃) ₂ CO	25	160	350	178,6	5,719	329,2	31,896	2,261	2,177	1,129
10	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	140	350	156,9	7,537	307,2	26,713	1,256	2,215	1,934
11	C ₅ H ₁₂	40	143,5	330	143,5	8,241	309,3	25,813	-	2,261	1,667
12	C ₆ H ₆	25	260	400	278,7	9,836	353,3	30,774	1,468	1,842	1,046
13	C ₆ H ₁₄	30	177,8	350	177,8	13,038	341,9	28,890	-	2,248	1,162
14	C ₆ H ₅ CH ₃	50	160	400	178,2	6,624	383,8	33,538	0,921	1,884	1,281
15	C ₆ H ₁₂	40	260	400	279,7	2,679	354,2	30,733	1,507	1,842	1,233
16	C ₁₀ H ₈	50	300	550	353,5	19,302	491,2	43,541	1,612	2,094	1,023

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
17	$C_6H_5C_2H_5$	25	286,5	450	286,5	17,125	411,4	36,691	-	1,964	1,891
18	C_8H_{10}	30	277,9	450	277,9	11,282	419,2	36,720	-	1,717	1,226
19	$AlCl_3$	40	180	500	192,4	35,3	429,5	37,47	0,682	0,974	0,539
20	$AlBr_3$	10	350	550	370,6	11,3	511	51,1	0,376	0,469	0,289
21	$CaCl_2$	20	1000	2300	1055	28,5	2230	235,3	0,654	0,924	0,532
22	$SbCl_3$	50	300	550	346,4	12,6	493,6	43,54	0,483	0,586	0,339
23	$PbCl_2$	25	700	1300	771	24,3	1220	38,18	0,277	0,375	0,199
24	$SnCl_2$	30	500	1000	520	14,53	925	81,64	0,398	0,543	0,286
25	$ZnCl_2$	40	550	1050	590	10,26	1005	119,3	0,497	0,742	0,418

Задача 6

Газоподібні речовини А і В реагують за заданим рівнянням (табл. 4) з утворенням газоподібної речовини С. Виразити константу хімічної рівноваги K_p через рівноважну кількість речовини С, яка дорівнює Z , якщо вихідні речовини А і В узяті в стехіометричних кількостях, а загальний рівноважний тиск у системі дорівнює P .

Визначити значення K_p і K_c при $T=500\text{K}$, якщо $P = 9730960 \text{ Па}$, а $Z = 0,45$ моль.

Таблиця 4 – Вихідні дані для задачі 6

Варіант	Рівняння реакції	Варіант	Рівняння реакції
01	$A + B = \frac{1}{2}C$	14	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = 3C$
02	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = 2C$	15	$A + 3B = 3C$
03	$3A + B = C$	16	$3A + B = 3C$
04	$2A + 3B = 3C$	17	$A + 2B = 2C$
05	$2A + \frac{1}{2}B = 2C$	18	$A + 2B = 3C$
06	$3A + \frac{1}{2}B = C$	19	$A + B = 2C$
07	$A + 2B = C$	20	$2A + 2B = C$
08	$A + B = 3C$	21	$2A + 2B = 3C$
09	$\frac{1}{2}A + B = 2C$	22	$3A + 3B = 2C$
10	$\frac{1}{2}A + B = 3C$	23	$\frac{1}{2}A + B = \frac{1}{2}C$
11	$2A + \frac{1}{2}B = 3C$	24	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = C$
12	$2A + 3B = 2C$	25	$A + B = \frac{2}{3}C$
13	$3A + \frac{1}{2}B = 3C$		

Методичні вказівки до розв'язання

1. Запишіть вираз для розрахунку константи хімічної рівноваги K_p . Визначте шлях розрахунку величин, які містяться в цьому виразі. Для цього:
 - 1.1. За рівнянням реакції розрахуйте кількості речовин А і В, необхідних для утворення Z моль речовини С.
 - 1.2. Визначте рівноважні кількості А і В.
 - 1.3. Визначте сумарну рівноважну кількість речовин і мольні частки всіх трьох речовин у рівноважній суміші.

- 1.4. Визначте рівноважні парціальні тиски всіх речовин.
2. Визначте K_p , запишіть розмірність цієї величини, виходячи із загальної формули.
 3. Запишіть формулу, яка пов'язує K_p і K_c і визначте K_c . Зазначте розмірність K_c .

Задача 7

За залежністю тиску насиченої пари P від температури T (табл. 5) виконати таке:

1. Побудувати графіки залежності $\ln P$ від $1/T$ для твердого і рідкого станів (графіки будувати на комп'ютері в одній системі координат, для кожної прямої вивести її рівняння).
2. Визначити координати потрібної точки (P і T).
3. Розрахувати значення ентальпій сублімації, випаровування і плавлення.
4. Визначити температуру кипіння речовини при нормальному тиску.

Методичні вказівки до розв'язання

1. За посібником вивчити розділи 6.1 і 6.2 теоретичної частини. Зверніть увагу на інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
2. Побудуйте графіки за допомогою програми Excel, виведіть рівняння прямих на площину графіка (див. додаток В).
3. Рівняння обох прямих використайте для всіх розрахунків задачі.

Таблиця 5 – Вихідні дані для задачі 7

ВАРІ- АНТ	СТАН			
	ТВЕРДИЙ		РІДКИЙ	
	Т,К	Р, ПА	Т,К	Р, ПА
1	2	3	4	5
01	268,2	401	269,2	505
	269,2	437	271,2	533
	270,2	475	273,2	573
	271,2	517	275,2	656
	272,2	533	278,2	760
			283,2	982
		299,2	1600	
02	248	7998	260	23327
	254	13300	265	27190
	258	17995	270	31860
	259	19995	278	40290
	260	23327	280	40555
			282	47990
03	55	1333	60	12663
	58	3999	64	17329
	60	7332	66	22394
	62	11997	67,8	27993
	63	14663	69	31992
	64	17329	71	39990
04	100	4132	105	17329
	104	8531	112	29659
	107	14663	114	34738
	109	19995	115	38657
	110,5	25367	116	46435
	112	29653	117	53053
05	229,2	133,3	278,2	5986
	248	694,5	285,7	6665
	257	1333	298,2	12697
	267,2	2966	302,2	16396
	278,2	5332	304,2	18929
06	173	7330	190	31192
	178	11600	196	38657
	183	16795	198	46655
	186	19995	202	55986
			206	69476
			208	77314

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5
07	196	101325	212	592751
	203	190491	220	648480
	213	402360	223	674824
	220	648480	239	1005114
			241	1065237
			242	1131722
08	276,6	1413	277,2	1826
	278,2	1706	279,2	2052
	279,2	1879	281,4	2372
	280,2	2066	283,2	2626
	281,2	2319	285,2	2932
			288,7	3279
09	230	26260	236	63315
	233	31458	246	78647
	237	39990	248	83979
	240	49987	249	86645
	243	58518	251	96942
	245	66650	252	100508
10	1758,2	22,66	1832	187
	1788,2	63,98	1905	387
	1810,2	99,97	1938	486
	1835,2	115,99	1956	573
	1873,2	266,60	1991	800
			2010	973
11	242,1	1333	293	26660
	252,4	2666	303	37724
	263,8	5332	308	46188
	271,2	7998	311	51720
	280,9	13330	313	56186
	293,0	26660	316	63317
12	183,2	333	201	4665
	188,0	586	204	5305
	196,2	1850	214	7198
	199,2	3000	219	7998
	203,7	5305	230,2	13328
			233	21728
13	131	1333	137	6665
	136,5	1999	141	7331
	137	2666	144	8665
	139,2	3999	146	9998
	141,5	5332	149	12663
	144	7998	151,4	15996

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5
14	273,2	3266	274,2	3730
	274,2	3466	275,2	4000
	276,2	3932	276,2	4160
	277,2	4306	278,2	4530
	278,2	4466	283,2	6050
			290,2	8930
15	177,3	15996	180	26660
	180	19995	185,5	32992
	182	23994	188	37057
	184	28659	191	43456
	185,5	31992	194	51987
		196,8	59985	
16	99	10675	111	63984
	101,9	13995	115,5	68649
	103	17330	117	72782
	104,5	19995	118	77980
	107,2	26660	119	82646
	68649	119,6	87711	
17	272,5	3333	275,7	4879
	274,2	3599	280,2	5599
	275,7	4066	281,7	5799
	277,2	4399	283,3	6199
	279,2	5065	285,2	6932
	5799	286,7	7731	
18	353,2	40	363,2	187
	363,2	80	393,2	680
	373,2	187	395,2	733
	383,2	393	400,7	973
	393,2	680	403,7	1133
		408,7	1400	
19	205,2	16796	219,2	55319
	208,0	19195	224,2	59985
	209,2	22662	226,7	66650
	213,2	29859	229,2	75981
	216,4	35991	231,2	83979
	45988	232,7	87975	
20	334,6	267	348,2	1046
	338,4	352	353,7	1266
	343,2	533	358,2	1399
	348,2	733	363,8	1666
	353,2	1040	368,8	2066
	1266	373,8	2466	

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5
21	423,5	23994	446,4	47000
	433,2	31325	448,2	47555
	437,7	35324	451,2	49987
	441,2	39323	457,2	55986
	444,2	43322	462,2	63317
	448,2	47454	468,2	71345
22	223,2	133	244,2	1299
	237,2	467	253,2	1319
	246,2	800	270,1	2465
	252,2	1213	286,2	3865
	253,2	1319	292,2	4398
			303,2	7664
23	418	133	490,5	5332
	446,5	667	504,8	8020
	460,2	1333	523	13300
	474,9	2666	552	26660
	490,5	5332	583	53320
			612	101308
24	377,2	7064	383,2	10662
	381,2	8531	388,2	12397
	383,2	9331	392,2	13997
	386,2	10397	393,3	14796
	389,2	11997	397,2	16929
	392,2	13997	401,2	19462
25	230	1333	236	23660
	233	2666	246	35720
	237	5332	248	46188
	240	7998	249	51720
	243	13330	251	56186
	245	26660	252	63317

Задача 8

1. Знайти константу швидкості заданої реакції (табл. 6) для даної температури T за заданим множителем k_0 .
2. Побудувати графік $C = f(t)$. Для побудови графіка самостійно задати 6 значень концентрацій C в інтервалі $0 - C_0$. За заданим значенням C , використовуючи формулу для реакції відповідного порядку, розрахувати 6 значень часу t .
3. Знайти час напівперетворення: а) графічно (з п. 2); б) за відповідною формулою.
4. Показати, що задана реакція має порядок n , зазначений в умові. Для цього визначити порядок реакції: а) графічно (за аргумент узяти час (з п. 2), а на осі ординат відкласти таку функцію від концентрації, щоб одержати пряму у вибраних координатах); б) способом підстановки (дані для розрахунку взяти з п. 2).
5. Розрахувати, у скільки разів збільшиться швидкість реакції за рахунок зниження енергії активації у результаті застосування каталізатора (при збереженні колишнього порядку).

Методичні вказівки до розв'язання

1. За рівнянням Арреніуса розрахуйте значення константи швидкості реакції для заданої температури (формат константи швидкості - $\square, \square\square\square \cdot 10^x$, наприклад $6,354 \cdot 10^{-5}$). Враховуючи даний в умові порядок реакції, наведіть розмірність константи швидкості. Врахуйте, що розраховане у пункті 1 значення константи швидкості реакції використовується у всіх інших пунктах завдання.
2. При побудові графіка не забувайте називати осі. Графік повинен мати розмір не менше половини аркуша формату А5.

Таблиця 6 – Вихідні дані для задачі 8

Варіант	n	k_0	T, K	E_a , КДж/моль	C_0 , $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	Змен- шення E_a , %
01	1	$3,2 \cdot 10^{11}$	800	228,4	3,0	18
02	2	$1,5 \cdot 10^{10}$	298	38,0	0,02	10
03	2	$1,5 \cdot 10^{10}$	313	38,0	0,005	15
04	1	$1,4 \cdot 10^{13}$	260	60,8	4	12
05	2	10^5	293	67,0	0,1	16
06	2	10^5	303	67,0	0,2	8
07	1	$4,95 \cdot 10^{13}$	310	103,5	0,15	14
08	1	$4,95 \cdot 10^{13}$	340	103,5	0,85	25
09	1	10^{14}	500	176,0	0,9	4
10	1	10^{14}	560	176,0	5,0	16
11	2	$1,68 \cdot 10^{10}$	303	76,5	0,06	22
12	1	$1,68 \cdot 10^{10}$	323	76,5	0,12	7
13	1	$9,8 \cdot 10^{15}$	550	214,5	2,0	11
14	1	$9,8 \cdot 10^{15}$	580	214,5	1,0	20
15	2	$9,13 \cdot 10^4$	298	52,0	0,7	17
16	2	$9,13 \cdot 10^4$	308	52,0	0,6	13
17	1	$7,2 \cdot 10^{12}$	600	217,9	2,0	5
18	1	$7,2 \cdot 10^{12}$	650	217,9	0,25	19
19	3	$2,7 \cdot 10^4$	290	5,45	0,002	7
20	3	$2,7 \cdot 10^4$	320	5,45	0,001	14
21	2	$1,66 \cdot 10^7$	298	47,0	0,8	23
22	2	$1,66 \cdot 10^7$	313	47,0	0,3	15
23	1	$1,3 \cdot 10^{12}$	673	207,4	2,4	18
24	1	$1,3 \cdot 10^{12}$	713	207,4	1,5	24
25	2	$9,2 \cdot 10^{10}$	720	186,2	1,8	17

Задача 9

У таблиці 7 наведені значення констант швидкості k_1 і k_2 деякої реакції при двох різних температурах T_1 і T_2 .

1. Обчислити енергію активації даної реакції.
2. Знайти константу швидкості реакції при температурі T_3 .

3. Визначити, скільки речовини прореагувало до моменту часу t , якщо початкова концентрація C_0 , а порядок реакції дорівнює n .
4. Визначити температурний коефіцієнт швидкості реакції і перевірити застосовність правила Вант–Гоффа для даної реакції.

Таблиця 7 – Вихідні дані до задачі 9

Варіант	n	Температура, К			Константа швидкості		t ₁ , хв	C, моль/л
		T ₁	T ₂	T ₃	k ₁	k ₂		
01	2	574,5	497,2	438,2	0,0856	0,00036	60	0,03
02	2	550,7	524,6	568,2	0,0159	0,0026	10	0,1
03	2	599,0	672,0	648,2	0,00146	0,0568	28	2,83
04	2	683,0	716,0	693,2	0,0659	0,375	27	1,83
05	2	456,2	540,0	632,0	$9,42 \cdot 10^{-7}$	0,0031	17	2,38
06	2	628,4	780,4	976,2	$8,09 \cdot 10^{-5}$	0,1059	18	1,87
07	2	1525,0	1251,0	1423,0	47059	1073	45	2,83
08	2	986,0	1165,0	1053,2	6,72	977,0	65	1,75
09	1	298,2	288,2	388,2	0,00203	$4,75 \cdot 10^{-4}$	32	0,93
10	1	953,2	918,2	988,2	0,0183	0,0038	80	0,87
11	1	552,2	593,2	688,2	$6,09 \cdot 10^{-5}$	0,00132	35	2,5
12	1	283,2	305,2	383,2	1,00	7,15	35	1,67
13	2	288,2	313,2	303,2	0,00031	0,00815	89	3,85
14	1	655,0	745,0	698,2	0,0053	0,676	104	0,8
15	1	833,2	923,2	956,2	0,00687	0,146	40	1,52
16	2	273,3	303,2	288,2	0,0336	2,125	10	0,87
17	2	297,7	316,8	303,2	0,68	5,23	18	0,96
18	2	353,2	403,2	423,2	$2,22 \cdot 10^{-5}$	0,00237	26	0,50
19	2	282,6	318,1	343,2	2,307	21,65	15	0,95
20	2	298,2	308,2	313,2	$6,53 \cdot 10^{-4}$	$1,663 \cdot 10^{-3}$	25	1,60
21	2	298,2	308,2	323,2	0,01609	0,03784	80	2,96
22	2	273,2	313,2	298,2	$2,056 \cdot 10^{-5}$	$1,094 \cdot 10^{-3}$	67	3,55
23	2	323,2	358,2	338,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,294	5	0,50
24	2	273,2	298,2	285,8	0,029	1,04	100	3,89
25	2	298,2	338,2	318,2	1,44	2,01	90	2,67

Методичні вказівки до розв'язання

1. Для двох даних температур запишіть рівняння Арреніуса і розв'яжіть систему з двох рівнянь. Розрахуйте E_a і k_0 .
2. Розраховані величини використовуйте для знаходження константи швидкості реакції при температурі T_3 .
3. Для розрахунків у п. 3 запишіть інтегральне кінетичне рівняння для реакції даного вам порядку, розрахуйте C і знайдіть $C_0 - C$.
4. Перевіряючи правило Вант-Гоффа, розрахуйте 3 значення температурного коефіцієнта, використовуючи попарно значення k для трьох температур. Висновок зробіть за середнім значенням.

Задача 10

Усіма можливими способами визначте порядок реакції, розрахуйте константу швидкості і час напівперетворення даної реакції.

Варіант 1. Під час перебігу реакції між еквівалентними кількостями карбон(II) оксиду і хлору відповідно до рівняння $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ при 300 К у присутності каталізатора спостерігалось таке зменшення загального тиску в системі:

t, хв	0	5	10	15	21
P, кПа	96,52	89,99	87,19	82,93	79,99

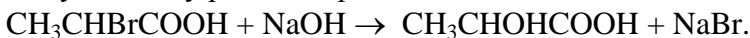
Варіант 2. Фенілдіазохлорид розкладається за рівнянням $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$. В експерименті, що проводився при 323 К, отримані такі результати:

t, хв	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
V(N ₂), мл	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Варіант 3. Кінетика реакції димеризації бутадієну в газовій фазі вивчалася шляхом вимірювання загального тиску під час реакції при 326 °С. Отримано такі дані:

t, хв	0	3,25	8,02	12,18	17,30	24,55
P, кПа	84,25	82,46	79,92	77,89	75,63	72,90
t, хв	33,00	42,50	55,08	68,05	90,55	
P, кПа	70,37	67,90	65,35	63,27	60,43	

Варіант 4. Лужний гідроліз α -бромпропіонової кислоти провадився у водному розчині при 64 °С :



Початкові концентрації луку і кислоти відповідно дорівнюють 1,07 і 0,2 моль/л. За кінетикою реакції стежували за зміною концентрації броміду натрію С:

t, хв	1,65	2,27	3,27	6,17	10,4	12,95	69,3
C, моль/л	0,012	0,018	0,020	0,040	0,062	0,073	0,180

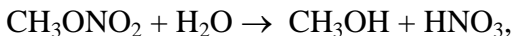
Варіант 5. Гідроген пероксид реагує з тіосульфат-іоном за рівнянням



Швидкість реакції не залежить від концентрації йонів гідрогену. Початкові концентрації H_2O_2 – 0,03680, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - 0,02040 моль/л. При 25 °С були отримані такі дані:

t, хв	16	36	43	52
$C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot 10^3$, моль/л	10,30	5,18	4,16	3,13

Варіант 6. Для реакції гідролізу метилнітрату водою



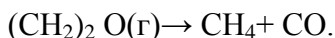
що відбувається в надлишку води при температурі 95 °С і початковій концентрації метилнітрату 0,02153 моль/л, були отримані такі експериментальні дані:

t, хв	0	130	240	360	480	600
$C(\text{HNO}_3) \cdot 10^3$, моль/л	0	1,75	3,48	4,85	6,27	7,57
t, хв	750	920	1117	1350	1695	∞
$C(\text{HNO}_3) \cdot 10^3$, моль/л	8,99	10,49	11,97	13,53	14,97	21,53

Варіант 7. Реакція розкладання нітроген (V) оксиду в газовій фазі відбувається за рівнянням $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$. Кінетика цього процесу вивчалася за допомогою вимірювання збільшення тиску (ΔP) у реакційній системі в різні моменти часу при $V = \text{const}$. При 328,1 К були отримані такі дані:

t, хв	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔP , кПа	9,73	12,67	15,47	18,13	20,26	22,40	24,40	26,13
t, хв	14	16	18	22	26	30	38	∞
ΔP , кПа	31,46	33,60	35,46	38,53	39,86	41,20	42,66	44,13

Варіант 8. Термічна дисоціація етиленоксиду відбувається за рівнянням:



При 687,7 К загальний тиск реакційної суміші змінюється з часом таким чином:

t, хв	0	3	7	9	12	18
P, Па	15533	16073	16761	17164	17763	18848

Варіант 9. При дослідженні кінетики реакції гідролізу метилтозилату при 25 °С отримані такі спектрометричні дані:

t, год	0	5	18	24	44	67	∞
Погли- нання	0,791	0,746	0,645	0,611	0,526	0,471	0,420

Варіант 10. Реакція $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2CH_3COCH_3 + C_2H_6$ відбувається при 154,9 °С. Кінетика реакції вивчалася шляхом вимірювання загального тиску в системі. Усі речовини при температурі експерименту – гази. Отримані такі дані:

t, хв	0	2	3	5	6	8	9
P, Па	22571	24411	25225	26811	27611	29158	29918
t, хв	11	12	14	15	17	18	20
P, Па	31411	32024	33371	34024	35264	35957	37037

Варіант 11. Метилацетат піддається гідролізу в розчині хлоридної кислоти: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$. Через визначені інтервали часу відбиралися проби однакового об'єму і титрувалися розчином NaOH. Отримано такі результати:

t, с	339	1242	2745	4546	∞
V(p-ну NaOH), мл	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

Варіант 12. Діазобензолхлорид у водному розчині розкладається за рівнянням $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$. За кінетикою реакції стежили, вимірюючи об'єм азоту, що виділяється. Були отримані такі результати:

t, хв	116	192	355	481	1429	∞
V(N ₂), мл	9,7	16,2	26,3	33,7	54,3	60,0

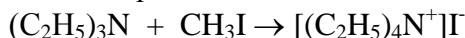
Варіант 13. У таблиці наведені дані з кінетики розкладання гексафенілетану (ГФЕ):

t, хв	0	0,5	1,05	2,20	3,65	5,5	7,85	9,45	14,75
C(ГФЕ), моль/л	0,1000	0,0934	0,0867	0,0733	0,0600	0,0465	0,0334	0,0265	0,0134

Варіант 14. Реакція конденсації акролеїну і бутадієну вивчалася при 294 °С: $\text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$. Були отримані такі дані:

t, с	0	181	542	925	1374	1988
P(акр), Па	55755	53582	49796	46529	43543	40317
P(бут), Па	31997	29691	25691	22265	19118	15759

Варіант 15. Швидкість реакції

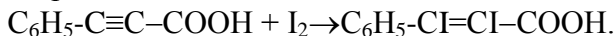


визначалася при 25 °С, причому знайдено:

t, с	1200	1800	2400	3600	4500	5400
X, моль/л	0,00876	0,01066	0,01208	0,01392	0,01476	0,01538

X – концентрація триетиламіну, що прореагував за час t. Початкові концентрації обох речовин дорівнюють 0,0198 моль/л.

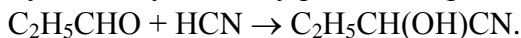
Варіант 16. Реакція йодування фенілпропіонової кислоти відбувається за рівнянням



Кінетика реакції вивчалася шляхом визначення концентрації йоду в різні моменти часу:

t, хв	0	114	273	405	662	1388
C(к-ти)=C(I ₂), моль/л	0,0251	0,0213	0,0177	0,0155	0,0124	0,0079

Варіант 17. Реакція між пропіоновим альдегідом і синильною кислотою відбувається у водному розчині за рівнянням



При 25 °С були отримані такі дані:

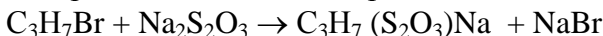
t, хв	2,78	5,33	8,17	15,23	19,80	∞
C(HCN), моль/л	0,0990	0,0906	0,0830	0,0706	0,0653	0,0424
C(C ₂ H ₅ CHO) моль/л	0,0566	0,0482	0,0406	0,0282	0,0229	0,0000

Варіант 18. Заміщення броміду тіосульфат-іоном вивчалася при 37,5 °С: $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{Br}^-$.

Були отримані такі дані:

t, с	0	1110	2010	3192	5052	11232
C(S ₂ O ₃ ²⁻), моль/л	0,0966	0,0904	0,0863	0,0819	0,0766	0,0668
C(C ₃ H ₇ Br), моль/л	0,0395	0,0333	0,0292	0,0248	0,0196	0,0097

Варіант 19. При вивченні кінетики реакції



відбирали проби 10,02 мл і титрували їх 0,02572 М розчином йоду ($2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$).

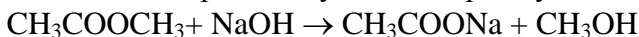
Були отримані такі результати:

t, хв	0	18,5	33,5	84,2	123	187	1314	∞
V(I ₂), мл	37,6	35,2	33,6	29,9	28,0	26,0	22,2	22,2

Варіант 20. Кінетику радіоактивного розпаду радону

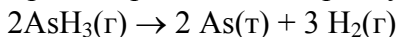
$Rn \rightarrow RnA$ вивчали, вимірюючи обсяг радону:

t, год	0	70	110	140	165
V(Rn), мл	0,102	0,062	0,044	0,033	0,026
t, год	200	250	450	600	750
V(Rn), мл	0,020	0,016	0,004	0,0015	0,000

Варіант 21. Кінетика реакції лужного гідролізу метилацетату

вивчалася шляхом вимірювання концентрації луку. Початкові концентрації речовин були однакові. Отримано результати:

t, хв	0	3	5	7
C(NaOH), моль/л	0,01	0,0074	0,0063	0,0055
t, хв	10	15	25	
C(NaOH), моль/л	0,0046	0,0036	0,0025	

Варіант 22. Кінетика реакції розкладання арсину

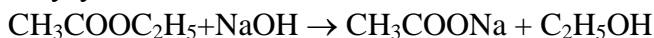
вивчалася шляхом вимірювання загального тиску в системі:

t, год	0	5,5	6,5	8,0
P, Па	97751	107422	109054	111350

Варіант 23. Кінетика реакції $N_2O_5(g) \rightarrow N_2O_4(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ вивчалася шляхом визначення концентрації N_2O_5 , моль/л. Отримано результати:

t, хв	0	184	319	526	867
C(N_2O_5)	2,33	2,08	1,91	1,67	1,36
t, хв	1198	1877	2315	3144	
C(N_2O_5)	1,11	0,72	0,55	0,34	

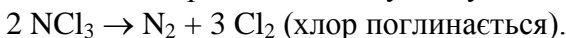
Варіант 24. При вивченні кінетики омилення етилацетату (ЕА) розчином луку



вимірювали концентрації обох реагентів:

t, с	0	178	273	531
C(EA), моль/л	0,00980	0,00892	0,00864	0,00792
C(NaOH), моль/л	0,00486	0,00398	0,00370	0,00297
t, с	866	1510	1918	2401
C(EA), моль/л	0,00742	0,00646	0,00603	0,00574
C(NaOH), моль/л	0,00230	0,00151	0,00109	0,00080

Варіант 25. Кінетику розкладання рідкого нітроген трихлориду вивчали шляхом вимірювання об'єму азоту:



Отримано такі результати:

t, год	4	6	22	∞
V(N ₂), мл	10	13	26	28,5

Методичні вказівки до розв'язання

1. Перш ніж приступити до розв'язання задачі, уважно проаналізуйте вихідні дані. З'ясуйте, характеристики скількох реагуючих речовин змінюються. Визначте, якими інтегральними рівняннями потрібно скористатися.
2. Визначте, чи є у вихідних даних початкові концентрації C_0 реагуючих речовин.
3. Якщо серед вихідних даних є характеристика при $t = \infty$ (момент закінчення реакції), вихідні дані потрібно перерахувати у відповідності до рівнянням реакції так, щоб для одного (або двох) з реагуючих речовин з'явилася початкова концентрація.
4. Врахуйте, що замість концентрації можна використовувати й інші характеристики речовин (об'єм, тиск і т. д.).
5. Зважайте на те, що реакції у всіх варіантах першого або другого порядку (перевірку на нульовий і третій порядки виконувати не треба).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Стромберг Армин Генрихович. Физическая химия : учеб. для студ. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – изд. 2-е перераб. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
2. Товбин Мойсей Владимирович. Физическая химия: учеб. для студ. вузов / М. В. Товбин. – Киев: Вища школа, 1975. – 488 с.
3. Киреев Валентин Александрович. Краткий курс физической химии: учеб. для студ. вузов / В. А. Киреев. – изд. 5-е, стеретип. – М.: Химия, 1978. – 624 с.
4. Филиппов Юрий Васильевич. Физическая химия: учеб. для студ. вузов / Ю. В. Филиппов, М. П. Попович. – М. : МГУ, 1980. – 400 с.
5. Чумак Віталій Лукич. Фізична хімія: підручник / В. Л. Чумак, С. В. Іванов. – К. : Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с.
6. Киселёва Екатерина Васильевна. Сборник примеров и задач по физической химии: сб. задач для студ. вузов / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников., И. В. Кудряшов. - М. : Высшая школа, 1983. – 456 с.
7. Практикум по физической химии: уч. пособие для студ. вузов / под ред. В. В. Буданова, Н. К. Воробьёва . – изд. 5-е, испр. – М. : Химия, 1986. – 352 с.
8. Краткий справочник физико–химических величин: справочник / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

(обов'язковий)

Таблиця А.1 – Термодинамічні властивості речовин

Речовина	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК	C_p^0 298- Дж/мольК	$C_p = f(T)$, Дж/мольК			
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
Br ₂ (р)	0	152,21	75,69	75,69	0	0	0
Br ₂ (г)	30,91	245,37	36,07	37,32	0,50	-1,26	0
C(алмаз)	1,83	2,37	6,11	9,12	13,22	-6,19	0
C(графіт)	0	5,74	8,54	16,86	4,77	-8,54	0
Cl ₂ (г)	0	222,98	33,93	37,03	0,67	-2,85	0
H ₂ (г)	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	0
N ₂ (г)	0	191,50	29,12	27,88	4,27	0	0
O ₂ (г)	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	0
S(монокл)	0,38	32,55	23,64	23,64	0	0	0
S(ромбіч)	0	31,92	22,68	22,68	0	0	0
S ₂ (г)	128,37	228,03	32,51	36,11	1,09	-3,51	0
CO(г)	-110,53	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	0
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	37,11	44,14	9,04	-8,54	0
COCl ₂ (г)	-219,50	283,64	57,76	67,15	12,03	-9,04	0
CaCO ₃ (г)	-1206,83	91,71	83,47	104,52	21,92	-25,94	0
CaO(г)	-635,09	38,07	42,05	49,62	4,52	-6,95	0
Ca(OH) ₂ (г)	-985,12	83,39	87,49	105,19	12,01	-19,00	0
HCl(г)	-92,31	186,79	29,14	26,53	4,60	1,09	0
H ₂ O(г)	-291,85	39,33	0	4,41	109,50	46,47	0
H ₂ O(р)	-285,83	69,95	75,30	39,02	76,64	11,96	0
H ₂ O(л)	-241,81	188,72	33,61	30,00	10,71	0,33	0
MgO(г)	-601,49	27,07	37,20	48,98	3,14	-11,44	0
Mg(OH) ₂ (г)	-924,66	63,18	76,99	46,99	102,85	0	0
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	0
NH ₄ Cl(г)	-314,22	95,81	84,10	0	0	0	0
NO(г)	91,26	210,64	29,86	29,58	3,85	-0,59	0
NOCl(г)	52,59	263,50	39,37	44,89	7,70	-6,95	0
NO ₂ (г)	34,19	240,06	36,66	41,16	11,33	-7,02	0
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	79,16	83,89	39,75	-14,90	0
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,70	0
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,17	311,29	77,40	87,91	16,15	-14,23	0
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	50,09	64,98	11,75	-16,37	0
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	35,71	14,32	74,66	0	-17,43
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	43,56	11,32	122,01	0	-37,90
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	229,49	52,64	5,75	175,11	0	-57,85
C ₆ H ₆ (г)	82,93	269,20	81,67	-21,09	400,12	0	-169,87
C ₆ H ₁₂ (г)	-123,14	298,24	106,27	-51,71	598,77	0	-230,00
CH ₃ OH(г)	-201,00	239,76	44,13	15,28	105,20	0	-31,04
CH ₃ CHO(г)	-166,00	264,20	54,64	13,00	153,50	0	-53,70
C ₂ H ₅ OH(г)	-234,80	281,38	65,75	10,99	204,70	0	-74,20
C ₂ H ₅ OH(р)	-276,98	160,67	111,96	0	0	0	0

Таблиця А.2 – Коефіцієнти для розрахунку K_p

Варіант	a	b	c	d
01	3724	-9,1298	0,00308	3,408
02	5750	-2,136	-0,000857	-4,710
03	-9650	1,83	-0,00324	28,239
04	-66250	-1,75	0	-10,206
05	-47500	-1,75	0	-13,706
06	-5749	1,75	-0,0005	7,898
07	-4600	0,623	-0,00102	17,776
08	-9680	-1,385	0,000219	17,756
09	-2692	1,75	-0,00483	1,944
10	-5650	0,67	0,000414	9,616
11	-13810	-0,877	0,00267	8,386
12	-23000	4,34	-0,00162	2,256
13	10373	1,222	0	-18,806
14	2250	-1,75	0,000455	2,806
15	9874	-7,14	0,00188	-1,372
16	23000	-4,34	$2 \cdot 10^{-7}$	-2,576
17	5020	1,75	0	3,848
18	-2203	0	$-5,16 \cdot 10^{-5}$	2,300
19	7674	-6,23	0,000906	-1,292
20	-29500	1,75	-0,001215	8,295
21	11088	3,113	-0,002852	-1,483
22	-6365	2,961	-0,000766	-2,662
23	-1485	7,54	-0,00425	7,006
24	4522	5,42	-0,00229	-2,81
25	9590	-9,9194	0,002285	-6,452

ДОДАТОК В (обов'язковий)

Основні принципи побудови графіків лінійних залежностей з використанням програми Excel

Excel є дуже зручним додатком Windows, який легко і наглядно виконує графічні побудови. Найчастіше при оформленні результатів наукових експериментів необхідно будувати лінійні залежності. Розглянемо основні принципи таких побудов.

1. Відкриваємо аркуш Excel.
2. Вводимо дані для побудови графіка. Це можна робити або у вигляді рядків, або у вигляді стовпців. При цьому програма перший рядок (стовпець) розуміє як аргумент (X), а всі інші – як функції (Y). Таким чином, перший рядок повинен містити всі значення аргументу, а в інших рядках (їх повинно бути стільки, скільки прямих необхідно побудувати) під відповідними значеннями X необхідно розмістити значення Y.
3. Натискаємо на кнопку «Майстер діаграм» на панелі інструментів. З'являється вкладка «Тип діаграми».
4. Вибираємо точкову діаграму (на рисунку тільки маркери, не з'єднані ніякими лініями). Натискаємо «Далі».
5. З'являється панель «Джерело даних діаграми». Натискаємо на червону стрілку у вікні «Діапазон» і на аркуші з даними позначаємо їх пунктиром, переводячи його на ділянки всіх даних. Знову натискаємо на червону стрілку згорнутої панелі. Натискаємо «Далі».
6. На панелі, що з'явилася – «Параметри діаграми», – містяться декілька вкладок, за допомогою яких можна дати назву діаграмі, назвати осі, забрати або залишити легенду (назву всіх побудованих прямих), забрати лінії сітки тощо. Натискаємо «Далі» і «Готово».

7. На аркуші Excel з даними з'являється діаграма, на якій стоять тільки маркери різного вигляду, що відповідають різним прямим. Наступним етапом є побудова лінійних залежностей за кожним типом маркерів.
8. Підводимо курсор до будь-якого маркера одного типу і натискаємо праву кнопку миші. У контекстному меню вибираємо «Додати лінію тренда», на вкладці «Тип лінії» вибираємо «лінійна», а на вкладці «Параметри» ставимо прапорець у віконці «Показати рівняння на діаграмі». Натискаємо ОК. Графік побудований. Його можна зробити більш красивим, змінюючи його розмір, товщину ліній, тип, розмір і фарбу маркерів, місце надписів і рівняння.
9. Далі відповідно до пункту 8 будуюмо всі інші прямі за останніми маркерами.
10. Роздруковуємо або весь аркуш, або тільки графік.