

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**



**ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ.  
ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І  
ТЕРМІНИ**

Навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів»

Запоріжжя

2021

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**

**ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ.  
ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І  
ТЕРМІНИ**

Навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів»

Запоріжжя

2021

УДК 544.3(075.8)  
К20

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМУ та  
рекомендовано для використання в освітньому процесі  
(протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 р.)*

**Автори:**

*А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова*

**Рецензенти:**

*Є. С. Пругло* - доцент кафедри клінічної фармації, фармакотерапії, фармакогнозії та фармацевтичної хімії Запорізького державного медичного університету, д-р фарм. наук, доцент;

*Р. О. Щербіна* - доцент кафедри природничих дисциплін для іноземних студентів та токсикологічної хімії Запорізького державного медичного університету, канд. фарм. наук, доцент.

**К20 Каплаушенко А. Г.**

Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка.  
Основні поняття і терміни: навчальний посібник для студентів  
II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей  
«Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів»  
/ А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. –  
Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 88 с.

Навчальний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для студентів закладів вищої освіти МОЗ України III-IV рівнів акредитації для спеціальностей 226 «Фармація» та 226 «Технології парфумерно-косметичних засобів». Навчальний посібник побудовано за загальними темами фізичної хімії.

Рекомендовано для використання при вивченні дисципліни, підготовці студентів деної форми навчання, лекцій, практичних занять з фізичної хімії.

**УДК 544.3(075.8)**

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	4
ПРЕДМЕТ, РОЗДІЛИ ТА МЕТОДИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ .....	6
ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ .....	7
ФОРМИ ОБМІНУ ЕНЕРГІЄЮ. ТЕПЛОТА ТА РОБОТА .....	12
ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ТЕПЛОЄМНІСТЬ .....	14
РОЗРАХУНОК ТЕПЛОТИ І РОБОТИ В ОСНОВНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ .....	17
ТЕПЛОВІ ЕФЕКТИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ .....	19
ЗАКОН ГЕССА .....	20
ТЕРМОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ. НАСЛІДКИ З ЗАКОНУ ГЕССА .....	24
ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ .....	26
ЗМІСТ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ .....	29
ЗМІНЕННЯ ЕНТРОПІЇ У ОСНОВНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ .....	31
СТАТИСТИЧНЕ ТЛУМАЧЕННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ .....	32
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ .....	36
УМОВИ РІВНОВАГИ СИСТЕМИ .....	39
РІВНЯННЯ ГІББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА .....	41
ПОНЯТТЯ ПРО ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ .....	43
ХІМІЧНА РІВНОВАГА .....	44
КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ .....	45
ВИЗНАЧЕННЯ ВИХОДУ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ .....	49
ЗМІЩЕННЯ СТАНУ РІВНОВАГИ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ .....	53
ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ .....	54
РІВНЯННЯ ІЗОБАРИ РЕАКЦІЇ .....	54
РОЗРАХУНКИ КОНСТАНТ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ .....	56
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ .....	57
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	58
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ .....	61
ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ .....	71
ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ .....	83
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА .....	85

## ПЕРЕДМОВА

Хімічна термодинаміка – найважливіший розділ фізичної хімії. Головна мета вивчення хімічної термодинаміки - це розв'язання фундаментальних завдань хімії і хімічної технології: кількісне обчислення енергетичних ефектів, які супроводжують хімічні реакції, що проходять при виготовленні фармацевтичних субстанцій, а також в організмі людини; визначення можливості самодовільного проходження процесів при заданих параметрах, а також умов, при яких дані процеси будуть проходити з максимальним виходом продуктів.

Знання хімічної термодинаміки дають теоретичну основу для вивчення хімічних процесів і визначення шляхів їх інтенсифікації. На жаль, вивчення дисципліни ускладнюється також браком навчальної літератури яка би ґрунтувалась на тому необхідному об'ємі теоретичного матеріалу, що є потрібним для студентів фармацевтичних спеціальностей. Крім того такий розділ як термодинаміка хімічної рівноваги дуже часто виноситься на окреме вивчення.

Запропонований авторами навчальний посібник з хімічної термодинаміки – спроба допомогти студентам краще оволодіти цим розділом фізичної хімії. При складанні даного посібника були використані матеріали з найпоширеніших підручників, задачників, монографій і довідників. Матеріал перероблено у відповідності з сучасною термінологією, позначеннями, одиницями вимірювання фізичних величин за системою СІ. Звернена увага на правильне написання основних і похідних одиниць вимірювання.

Даний навчальний посібник також містить питання для самопідготовки, контролюючі тести, приклади вирішення задач та задачі для самостійної роботи, лабораторні роботи, що виносяться на виконання під час практичних занять. Видання направлене на студентів очної та заочної форм навчання, які навчаються за спеціальністю "Фармація, промислова фармація" та вивчають фізичну хімію.

*Мета занять (загальна):* вивчити основи термодинаміки - поняття про термодинамічні системи і процеси, параметри стану, засвоїти закони термодинаміки, а також застосування основних положень термодинаміки до хімічних процесів. Засвоїти методи визначення теплот гідратоутворення і нейтралізації.

*Цільові завдання:*

- вивчити основи термодинаміки – 0-й, 1-й, 2-й і 3-й закони термодинаміки, а також теоретичний матеріал, який базується на даних законах;
- навчитися проводити термохімічні вимірювання та розрахунки;
- навчитися оперувати формулами і використовувати їх для вирішення ситуаційних завдань за темою заняття;
- отримати практичні навички експериментальної роботи з найпростішими калориметричними приладами.
- оволодіти методиками визначення теплоти гідратоутворення і теплоти реакції нейтралізації;
- навчитися давати оцінку достовірності отриманих результатів;
- засвоїти тестовий матеріал за темою заняття.

*Студент повинен знати:*

- види термодинамічних систем;
- параметри стану систем;
- перший закон термодинаміки, визначення поняття ентальпії;
- метод калориметрії;
- енергетичну характеристику хімічних процесів;
- процеси, що проходять самостійно і несамостійно;
- другий закон термодинаміки, поняття про ентропію, термодинамічні потенціали і термодинамічні умови рівноваги, критерії спрямованості мимовільних процесів.
- застосування основних положень термодинаміки до хімічних процесів.

*Студент повинен вміти:*

- вимірювати температуру розчину або реакційної маси;
- користуватися калориметричною установкою, магнітною мішалкою.
- проводити термохімічні розрахунки;
- визначати достовірність проведених вимірювань і розрахунків.

## 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, змінюванням об'єму тощо. У хімічних реакціях пов'язані фізичні та хімічні явища, вивчення цього взаємозв'язку – основна задача фізичної хімії.

Головна увага у фізичній хімії приділяється дослідженню законів проходження 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 окислювання 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, засновані на результатах фізико–хімічного дослідження реакцій, які є основою цих процесів.

Найбільш важливими розділами фізичної хімії є: будова речовини, хімічна термодинаміка, хімічна кінетика, електрохімія. Кожен розділ має свою внутрішню структуру і досить часто розглядається окремо. Наприклад, у хімічній термодинаміці виокремлюються такі підрозділи: основні закони,

термохімія, вчення про розчини, хімічну та фазову рівновагу тощо. Як окрема наука від фізичної хімії відокремилася колоїдна хімія.

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

## ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка історично виникла як вчення 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 розглядається, при заданих температурі, тиску та концентраціях і можуть проходити спонтанно (тобто без затрат роботи ззовні); яка межа спонтанного їх проходження і як належить змінювати ці умови, щоб процес проходив у потрібному напрямку та ступеню. 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 для теоретичного дослідження різних фізико-хімічних процесів, а також для розв'язання задач прикладного характеру.



Одним із основних понять хімічної термодинаміки є поняття термодинамічної системи. **Системою** називається тіло або група тіл, які взаємодіють енергетично, і теоретично або фізично віддалені від тіл, що їх оточують. Тіла, які оточують термодинамічну систему, називаються **зовнішнім або навколишнім середовищем**.

Системи класифікують на ізольовані, закриті та відкриті. **Ізольовані системи** не обмінюються 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.

**Гомогенною системою** називається система, всередині якої немає поверхонь, що відокремлюють одні частини системи від інших (суміші газів).

**Гетерогенною системою** називається 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).

**Фазою** називається гомогенна частина гетерогенної системи, яка має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відокремлена від інших частин поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібне змінювання властивостей. Фази бувають тверді, рідкі та газоподібні.

**Компонентом термодинамічної системи** називають деяку речовину, що входить до системи, яку можна видалити із системи і яка може існувати у вільному стані.

Стан термодинамічної системи може визначатися за 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 відсутністю 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):

$$P V = n R T,$$

де  $P$  – тиск,  $T$  – температура,  $V$  – молярний об'єм,  $n$  – кількість молів ідеального газу,  $R$  – універсальна газова стала.

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

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

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 щільності, значному підвищенні тиску та зниженні температури параметри газу змінюються більш складним способом. Рівняння Ван-дер-Ваальса є найбільш простим, що якісно та правильно відбиває різницю між реальним і ідеальним газом:

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

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

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

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

де  $B, C, D, \dots$  - віріальні коефіцієнти, що обумовлені відповідно парними ( $B$ ), потрійними ( $C$ ), четверними ( $D$ ) 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**.

Зміни стану термодинамічної системи, що пов'язані із змінами її параметрів, називається **термодинамічним процесом**. Процес зміни стану системи може бути рівноважним і нерівноважним.

**Рівноважним** називається процес, який розглядається як безперервна низка 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).

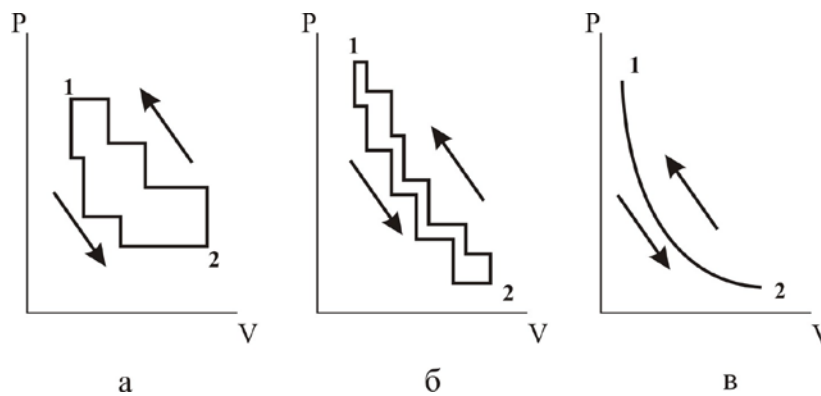


Рисунок 1.1 – Схеми ізотермічних процесів розширення газу:

а, б – нерівноважні; в – рівноважні

Термодинамічні процеси бувають **оборотними** та **необоротними**. **Оборотним** є рівноважний процес, якщо при проходженні його у зворотному напрямку система приходить у початковий стан і у зовнішньому 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.

У термодинаміці розрізняють чотири типи процесів у залежності від умов їх проходження:

- 1 – ізотермічний ( $T = \text{const}$ , а тому  $R T = P V = \text{const}$ );
- 2 – ізобаричний ( $P = \text{const}$ );
- 3 – ізохорний ( $V = \text{const}$ );
- 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.

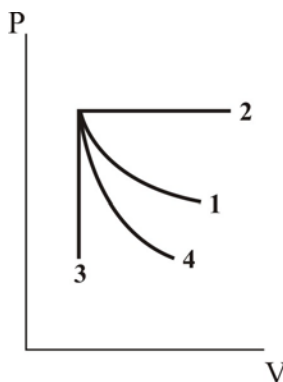


Рисунок 1.2 – Графік основних термодинамічних процесів

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 єдине ціле.

Внутрішня енергія є **функцією стану системи**. Це означає, що її зміна 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  $H$ , яка пов'язана із внутрішньою енергією співвідношенням

$$H = U + P V.$$

Слід відзначити, що абсолютні величини внутрішньої енергії і ентальпії систем не можуть бути знайдені, але для застосування хімічної термодинаміки під час вивчення хімічних явищ важливо знати тільки їх змінювання при переході системи з одного стану в інший. Очевидно,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P V).$$

Враховуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$P V = n R T,$$

при  $T = \text{const}$  отримуємо

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T.$$

## ФОРМИ ОБМІНУ ЕНЕРГІЄЮ. ТЕПЛОТА ТА РОБОТА

У хімічній термодинаміці розглядаються два основних способи обміну енергією між системою і навколишнім середовищем: обмін енергією у вигляді тепла 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.

Енергія, яка передається одним тілом іншому при їх взаємодії, яка залежить тільки від температури цих тіл, і яка не пов'язана з перенесенням речовини, називається **теплотою процесу**.

У термодинаміці прийнято енергію, одержану системою у формі теплоти, називати **підведеною теплотою** і мати за **позитивну**, а віддану – називати **відведеною** і мати за **негативну**.

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, яка не залежить від температури цих тіл і не пов'язана безпосередньо з перенесенням тепла від одного тіла до іншого, називається **роботою процесу**.

Роботу прийнято мати за **позитивну**, 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 з рухомих поршнем площею  $S$  (рис. 1.3). Поршень навантажений і утворює тиск  $P$ . Очевидно, що сила, яка діє на поршень, буде дорівнювати  $P S$ . Якщо поршень перемістився на елементарну відстань  $dh$ , то при цьому виконується елементарна робота

$$\delta A = P S dh.$$

Але

$$S \cdot dh = dV,$$

тому

$$\delta A = P dV.$$

Остаточна робота визначається інтегруванням цього рівняння:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV,$$

де  $V_1$  і  $V_2$  - об'єми, відповідні початковому та кінцевому станам.

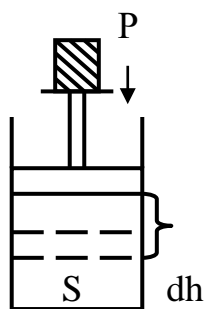


Рисунок 1.3 – Робота сил  
розширення

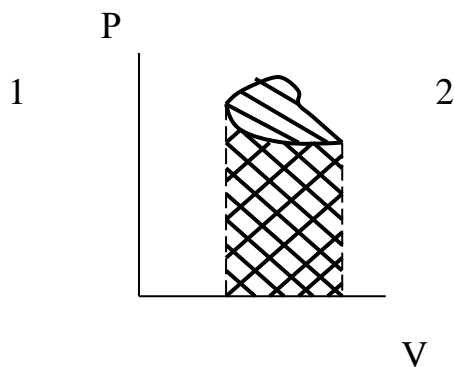


Рисунок 1.4 – Графічне  
подання роботи

На діаграмі  $P - V$  робота характеризується площею, розміщеною під кривою 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  $\delta Q$  та елементарна робота  $\delta A$  не являють собою повних диференціалів параметрів стану і є лише нескінченно малими кількостями теплоти і роботи. В хімічній термодинаміці теплоту і роботу прийнято виражати у Дж/моль.

## ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ТЕПЛОСМНІСТЬ

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 з 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 суворо еквівалентній кількості.

**Перший закон термодинаміки можна записати так: вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможливо 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 змінювань

$$dU = \delta Q - \delta A$$

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

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

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

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

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

$$\delta Q = dU + P dV.$$



У термодинаміці важливе значення має властивість системи, яка одержала назву – **теплоємність**.

Теплоємність – це кількість наданої системі теплоти віднесена до спостерігаемого при цьому підвищення температури. Розрізняють середню  $\bar{C}$  та істинну  $C$  теплоємності:

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad ; \quad C = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

Знайдемо зв'язок між ними

$$\delta Q = C dT \quad ; \quad \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT .$$

Підставляючи значення  $\Delta Q$  у вираз для  $\bar{C}$ , отримаємо

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

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

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

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

$$\delta Q = dH - P dV + P dV = dH .$$

Отже,

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

Щоб знайти зв'язок між  $C_p$  та  $C_v$ , треба продиференціювати за температурою вираз  $H = U + PV$ :

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

Для одного моля ідеального газу  $\frac{d(PV)}{dT} = R$  або  $C_p = C_v + R$  або  $C_p - C_v = R$ .

Теплоємність підлягає **правилу адитивності: теплоємність складних термодинамічних систем дорівнює сумі теплоємностей їх складових частин:**

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

Залежність теплоємності індивідуальних речовин від температури, як правило, описують емпіричною степеневою низкою:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2}$$

Для багатьох речовин коефіцієнти цієї низки наведені у таблицях.

## 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:

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

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

$$Q_T = A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

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

При  $V = \text{const}$   $dV = 0$ . Отже,  $\delta A_V = P dV = 0$ .

Рівняння першого закону термодинаміки набуде такого виду:

$$\delta Q_V = dU = C_V dT.$$

$$\text{Звідки } Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

Щоб відшукати значення цього інтеграла треба знати конкретний вид функції  $C_V = f(T)$ . Для ідеального газу  $C_V = \text{const}$  і  $Q_V = C_V(T_2 - T_1)$ .

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

У цьому випадку  $\delta A_P = P dV$  і з врахуванням рівняння Менделєєва-Клапейрона

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

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

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT.$$

Для відшукування цього інтеграла потрібно знати конкретний вид функції  $C_P = f(T)$ . Для ідеального газу  $C_P = \text{const}$  і  $Q_P = C_P(T_2 - T_1)$ .

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:  $dU + \delta A = 0$  л,  $\delta A = -dU = -C_V dT$ .

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

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

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

Отже,

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

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

$$A = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1), \text{ де } \gamma = C_p/C_v.$$

д) *Изобарно-ізоермічний процес* ( $P, T = \text{const}$ ).

Які у випадку ізотермічного процесу ( див. п. а)

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

Звідки

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

## 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.

Отже, для хімічних реакцій справедливе співвідношення першого закону термодинаміки

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

Тут  $Q$  – тепловий ефект хімічної реакції;  $\delta A = P dV$  – робота, яка здійснюється системою у ході реакції.

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

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

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 (\*):

$$Q_p = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} P dV = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = H_2 - H_1$$

Ізобарний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює зміні ентальпії системи.

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

## ЗАКОН ГЕССА

**Закон Гесса доводить, що 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 та 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  $\Delta H$ . 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 здійснено різними шляхами.

1. Прямою реакцією перетворення речовин А у речовини В з тепловим ефектом  $\Delta H_1$ .

2. Реакцією, яка складається з двох стадій з тепловими ефектами  $\Delta H_2$  і  $\Delta H_3$ .

3. Сукупністю реакцій з тепловими ефектами  $\Delta H_4$ ,  $\Delta H_5$ ,  $\Delta H_6$ ,  $\Delta H_7$ .

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

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

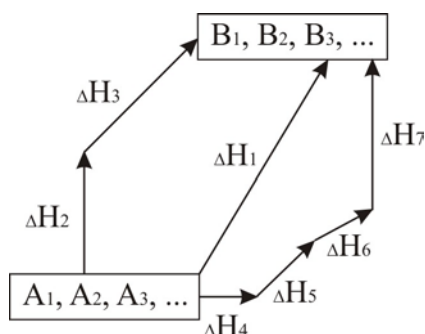


Рисунок 2.1 – Ілюстрація закону Гесса

Практичне значення закону Гесса складається з того, що він дозволяє обчислити теплові ефекти таких реакцій, для яких вони безпосередньо не можуть бути виміряні. Наприклад, тепловий ефект  $\Delta H_X$  реакції



неможливо обчислити безпосереднім вимірюванням, оскільки одночасно з цією реакцією завжди проходить реакція утворення  $CO_2$ . Для визначення  $\Delta H_X$  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 і експериментально спеціальними приладами, які називаються **калориметрами**.

Точні калориметричні вимірювання достатньо трудомісткі та потребують багато часу. Тому їх проводять тільки у випадках неможливості використання закону Гесса.

При написанні термохімічних рівнянь зазначають агрегатний стан реагентів та 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  $\text{CO}_2$  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 противному разі вони не можуть бути порівняні.

Тобто за такі умови приймають умови, за яких реакція проходить між речовинами, які перебувають у стандартних станах.

За стандартний стан окремих рідких та твердих речовин беруть їх сталий стан при температурі 298,15 К (25°C) та тиску 101325 Па. За даних умов вони підпорядковуються рівнянню стану ідеального газу. Тому теплові ефекти реакцій за стандартних умов позначають  $\Delta\text{H}^0_{298}$ .

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

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

**1 Якщо здійснюються 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).**

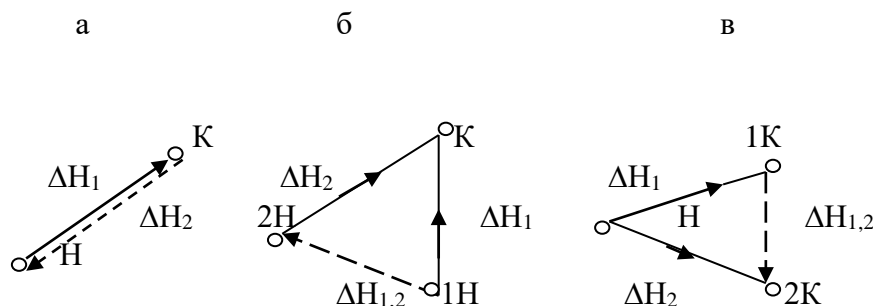
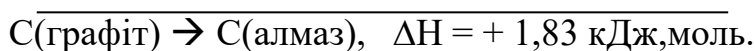


Рисунок 2.2 – Ілюстрація першого (а), другого (б) та третього (в) висновків із закону Гесса

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



**3. Якщо проходять дві реакції, які призводять з 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:



Отже,





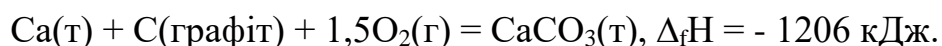


Ми отримуємо значення ентальпій плавлення, випарювання та сублімації води.

### ТЕРМОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ. НАСЛІДКИ З ЗАКОНУ ГЕССА.

**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 значимі два види теплових ефектів: **ентальпія утворення та ентальпія горіння сполук.**

**Ентальпія утворення** сполук 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 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{C}$  та ін.) дорівнює нулю, а ентальпії утворення більшості відомих речовин можна відшукати у довідниках.

За значною кількістю стандартних ентальпій утворення можна обчислити теплові ефекти багатьох хімічних реакцій.

При цьому використовують правило, яке впливає 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.**

Дане правило називають 1-м наслідком із закону Гесса.

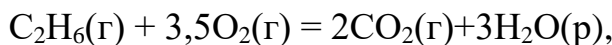
Припустимо, що хімічна реакція проходить відповідно до рівняння



Де a, b, c, d –стехіометричні коефіцієнти речовин А, В, С, D. Тоді

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

Для наочності розглянемо конкретний приклад. Реакцію горіння етану  $C_2H_6$  описується рівнянням



$$\Delta H_{298} = -1559,87 \text{ кДж/моль.}$$

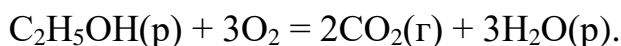
Обчислити ентальпію утворення етану, якщо відомі ентальпії утворення вуглекислого газу та води:  $\Delta_f H_{298}(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_f H_{298}(H_2O) = -285,84 \text{ кДж/моль}$ .

Відповідно до закону Гесса маємо:

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

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

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



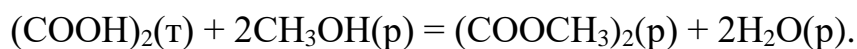
Продуктами сгоряння є  $CO_2$ ,  $H_2O(g)$  або  $H_2O(p)$ ,  $SO_3$  та інші. Якщо серед продуктів реакції крім оксидів, наявні інші речовини (наприклад,  $N_2$ ,  $HCl$ ), то це спеціально обумовлюється. Ентальпії згоряння вищих оксидів та інших продуктів сгоряння, а також кисню прийнято брати за нуль.

За допомогою ентальпій згоряння можна також розрахувати теплові ефекти хімічних реакцій, використовуючи правило, яке називають 2-м наслідком із закону Гесса: **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 даному розділі абстрактної реакції

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

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



У довіднику відшукуємо значення стандартних ентальпій згорання речовин:

$$\Delta_c H[(\text{COOH})_2] = -251,8 \text{ кДж/моль}, \Delta_c H[(\text{CH}_3\text{OH})] = -727,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_c H[(\text{COOCH}_3)_2] = -1680,2 \text{ кДж/моль}, \Delta_c H(\text{H}_2\text{O}) = 0.$$

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

Існує також 3-й наслідок із закону Гесса: Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком:

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{звор}}$$

### ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Розглянемо хімічну реакцію  $n \text{ N} + m \text{ M} = k \text{ K} + d \text{ D}$

Тепловий ефект цієї реакції  $\Delta H$ , при постійному тиску дорівнює різниці ентальпій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:

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

Диференціюючи цю рівність за температурою  $T$ , отримуємо:

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

Враховуючи, що  $\partial H / \partial T = C_p$ , маємо

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

Позначаючи  $\Delta C_p$  різницю теплоємностей кінцевих та вихідних речовин, що мають відповідні коефіцієнти, отримуємо

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

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

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

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

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT.$$

Отримуємо

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

або

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

Для розрахунку  $\Delta H_{T_2}$  – теплового ефекту при температурі  $T_2$  – треба знати  $\Delta H_{T_1}$  та мати дані про теплоємності всіх учасників реакції в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$ . За температуру  $T_1$  зручно взяти температуру 298 К, оскільки для цієї температури є велика кількість довідкових даних. У цьому випадку можна записати:

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

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

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

У третьому, найточнішому наближенні, враховують залежність теплоємностей від температури. Як уже зазначалося у даному курсі найточніше залежність теплоємності від температури можна описати степеневою функцією типу

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

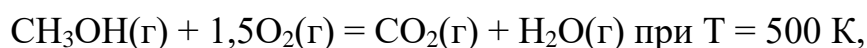
Якщо відомі коефіцієнти цього рівняння для всіх учасників реакції, то

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

Аналогічно розраховуються  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  та  $\Delta c'$ . Розв'язок рівняння Кірхгофа приводить у цьому випадку до співвідношення

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

Використовуючи описані наближення для розрахунку теплового ефекту реакції



одержуємо такі результати:

$$1 - \Delta H = -676,00 \text{ кДж/моль},$$

$$2 - \Delta H = -672,7 \text{ кДж/моль},$$

$$3 - \Delta H = -673,13 \text{ кДж/моль}.$$

## ЗМІСТ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

Усі процеси, які можна уявити, поділяються на **самодовільні, несамодовільні та рівноважні**. У природі, що нас оточує, постійно спостерігається довільне, одностороннє 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 довільно проходять доти, поки у системі не встановиться рівновага.

Експериментально доведено, що довільного проходження цих процесів у зворотному напрямку не відбувається, тобто ці процеси незворотні.

Процеси, зворотні **самодовільним**, називаються **несамодовільними**. Вони можуть проходити тільки при витрачанні енергії ззовні або у сполученні з самодовільними процесами всередині системи. У результаті несамодовільного процесу система віддаляється від стану рівноваги.

Перший закон термодинаміки не дозволяє передбачити, чи буде даний процес **самодовільним** або **несамодовільним**. Так, самодовільний перехід теплоти від холодного тіла до гарячого не заперечує першому закону термодинаміки. Йому не заперечують і такі процеси, як самодовільне розподілення розчину на складові його речовини або самодовільне стиснення газів.

На питання про те, буде проходити чи ні даний процес, наприклад хімічна реакція, самодовільно, якими параметрами буде характеризуватися система, коли вона перейде у стан термодинамічної рівноваги, можна отримати відповідь за допомогою другого закону термодинаміки.

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

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

Запропоновано багато різних формулювань другого закону термодинаміки. Усі вони рівноцінні одне одному та можуть бути виведені логічно одне з іншого. Одне з формулювань другого закону термодинаміки (**постулат Клаузіуса**) звучить так: **єдиним результатом будь-якої сукупності процесів не може бути перехід теплоти від холодного тіла до гарячого.**

Це ствердження за своєю суттєвістю 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 тепла 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, постулюючи існування деякої функції стану системи, що називається **ентропією (S)**: **існує функція стану системи (S), змінювання якої таким чином пов'язане із поглинутою теплотою та температурою системи:**

$$\delta Q < T dS \text{ – для самодовільних процесів,}$$

$$\delta Q = T dS \text{ – для оборотних процесів,}$$

$$\delta Q > T dS \text{ - для несамодовільних процесів.}$$

Звідси випливає, що в ізольованих системах, в яких можливі тільки самодовільні або оборотні процеси, ентропія не може зменшуватися, тобто  **$dS \geq 0$ .**

## ЗМІНЕННЯ ЕНТРОПІЇ У ОСНОВНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

Змінення ентропії у зворотному та незворотному процесах однакове, оскільки ентропія є функцією стану системи. Отже, щоб обчислити зміни ентропії у даному реальному процесі, треба цей процес подумки поділити на стадії, що проходять зворотно, та обчислити для них зміни ентропії за рівнянням для зворотних процесів. Взявши суму зміни ентропії на всіх стадіях, отримуємо зміни ентропії у реальному процесі (зворотному або незворотному).

Обчислимо змінювання ентропії для різних процесів, урахувавши, що

$$dS = \delta Q/T:$$

1) *Ізотермічний процес* ( $T = \text{const}$ ):  $\delta Q_T = P dV$  і  $dS_T = P dV / T$ .

Звідси

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT dV}{V \cdot T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

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

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п}},$$

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

2) *Ізохорний процес* ( $V = \text{const}$ ).  $\delta Q_V = C_V dT$  і  $dS_V = \frac{C_V}{T} dT$

Звідси  $\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$ . Для ідеального газу ( $C_V = \text{const}$ )  $\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$ .

3) *Ізобарний процес* ( $P = \text{const}$ ).  $\delta Q_P = C_P dT$  і  $dS_P = \frac{C_P}{T} dT$ .

Звідси  $\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$ . Для ідеального газу ( $C_P = \text{const}$ )  $\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$ .

4) *Адіабатичний процес*.



В адіабатичному процесі  $\delta Q = 0$ . Тому  $dS = 0$  і  $S = \text{const}$ . Таким чином, **адіабатичний рівноважний процес** можна назвати **ізоентропійним**.

5) Зміни ентропії ідеального газу.

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

$$\delta Q = dU + P dV = nC_V dT + P dV.$$

$$\text{Далі } \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T_2} \frac{C_{p(г)}}{T} dT.$$

Якщо у твердому стані речовина має більше однієї кристалічної модифікації, треба 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.

## СТАТИСТИЧНЕ ТЛУМАЧЕННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

Статистичний або ймовірнісний характер другого закону термодинаміки був відкритий Больцманом. Він 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 вони 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 даний макростан характеризується енергією  $E$ , то вона може бути розподілена між  $N$  частинками різними способами. Так, якщо  $N_1$  частинок мають енергію  $\varepsilon_1$  кожна,  $N_2$  – енергію  $\varepsilon_2$  тощо, то

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

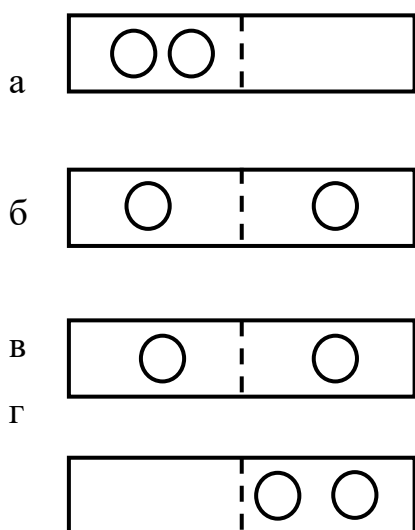
Одному й тому самому значенню  $E$  може відповідати різне розподілення частинок за енергіями, тобто різні мікростани.

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

Для розрахунку термодинамічної ймовірності використовують формулу:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_n!}$$

Розглянемо, як приклад, дві однакові частинки в об'ємі, розподіленому на 2 частини. Усі можливі розподілення 2 частинок на два відділення наведені на рис.3.3. 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 об'єму. Такий розподіл більш ймовірний. Зі статистичної точки зору другий закон термодинаміки може бути сформульований наступним чином: **самодовільні процеси проходять від менш ймовірних до більш ймовірних.**

Рисунок 3.3 – Система з двох частинок

Оскільки при проходженні в ізольованій системі самодовільних незворотних процесів збільшується ентропія системи, то, очевидно, ентропія і термодинамічна ймовірність є взаємопов'язаними величинами.

Припустимо, що є дві системи, які мають ентропії  $S_1$  і  $S_2$  та термодинамічні ймовірності  $W_1$  і  $W_2$ . Поєднуючи ці системи в одну, можна стверджувати, що термодинамічна ймовірність її буде дорівнювати добутку ймовірностей  $W_{12} = W_1 \cdot W_2$  (на підставі теорії ймовірності), а ентропія її – 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

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

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

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

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

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

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, маємо

$$S'(W_1) W_1 = S'(W_2) W_2 \quad \text{або} \quad S'(W) \cdot W = \text{const} = k. \quad \text{Звідси} \quad S'(W) = \frac{k}{W}.$$

Значення постійної інтегрування, як було встановлено Планком, може бути прирівняний до нуля, а коефіцієнт пропорційності  $k$  у наведеній формулі є **сталюю Больцмана**. Таким чином, рівняння, що пов'язує ентропію з термодинамічною ймовірністю, набуває виду

$$S = k \ln W.$$

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 визначено, 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 Дж/моль·К, у рідкому стані – 66,9 Дж/моль·К та у газоподібному – 188,7 Дж/моль·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 складає 2,439 Дж/моль·К, а графіту – 5,694 Дж/моль·К.

Із статистичного тлумачення ентропії випливає, що збільшення ентропії ізольованої системи відображає тільки найбільш ймовірне проходження реальних процесів, перехід системи з менш ймовірного стану у більш ймовірний.

**Однак статистичне тлумачення ентропії не виключає можливості переходу системи з більш ймовірного у 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 ми маємо один кубічний сантиметр газу при нормальних умовах, то тільки 1 раз протягом  $10^{140}$  років можна спостерігати 1 % відхилення щільності газу від рівноважного значення.

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Багато процесів хімічної технології проходять при постійних тиску і температурі, якщо вони відбуваються у відкритих апаратах, або при постійних об'ємі і температурі, якщо вони відбуваються у закритих апаратах, наприклад, у автоклавах.

У фізичній хімії про напрямок процесу та рівновагу у системі при постійних тиску і температурі роблять висновок за енергією Гіббса або при постійних об'ємі і температурі – за енергією Гельмгольца. Це пов'язане з тим, що на практиці розгляд ізольованих систем і використання  $\Delta S$  як критерію рівноваги та напрямку процесу є дуже незручним, оскільки розглядання ізольованої системи часто стикається з великими труднощами. Але за допомогою ентропії можна обчислити інші функції – енергію Гіббса та енергію Гельмгольца, які є критеріями рівноваги і напрямку процесу при постійних темпері і тиску або при постійних температурі і об'ємі відповідно.

Запишемо математичні вирази для першого та другого законів термодинаміки:

$$dU = \delta Q - \delta A \text{ і } \delta Q = TdS.$$

Отже

$$dU = TdS - \delta A.$$

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 зворотного процесу поєднане рівняння першого та другого законів термодинаміки може бути записане так:

$$dU = T dS - \delta A'_M - P dV$$

або

$$\delta A'_M = T dS - dU - P dV. \quad (*)$$

При  $S, V = \text{const}$  рівняння (\*) набуває виду

$$-dU = \delta A'_M \text{ або } -\Delta U_{S,V} = A'_M,$$

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

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

$$\delta A'_M = -(dU + PdV)$$

або

$$\delta A'_M = -d(U + PV).$$

Знаючи, що  $U + PV = H$ , після інтегрування маємо

$$-\Delta H_{S,P} = A'_M,$$

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

Визначимо роботу при постійних  $V$  і  $T$ . Рівняння (\*) 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:**

$$F = U - TS.$$

З урахуванням цього після інтегрування отримуємо

$$-\Delta F_{V,T} = A'_M,$$

**тобто зменшення енергії Гельмгольца у зворотному ізохорно-ізотерічному процесі дорівнює максимальній корисній роботі.**

При постійних температурі та тиску у праву частину рівняння (\*) можна додати  $VdP$  і  $SdT$ , що дорівнюють нулю. Отримуємо

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

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

$$G = U + PV - TS = H - TS = F + PV.$$

Тому можна записати  $-dG_{P,T} = \delta A'_M$ . Після інтегрування отримуємо

$$-G_{P,T} = A'_M.$$

Отже, зменшення енергії Гіббса у зворотному ізобарно-ізоотермічному процесі дорівнює максимальній корисній роботі.

Функція, спадання якої у зворотному процесі, що проходить 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. Якщо одиничним видом роботи є робота розширення, то можна записати:

$$dU = T dS - P dV; U = f(S, V),$$

$$dH = T dS + V dP; H = f(S, P),$$

$$dF = -S dT - P dV; F = f(T, V),$$

$$dG = -S dT + V dP; G = f(T, P).$$

Змінні, від яких залежать термодинамічні потенціали, називаються **природними**. Фізичний зміст диференціалів термодинамічних потенціалів залежить від того, які з чотирьох змінних прийняти за сталі. Якщо змінюються тільки дві природні змінні, а дві інші ( $P$  і  $T$ ) залишаються сталими, то змінювання внутрішньої енергії  $dU$  означає обмін енергією у вигляді теплоти і роботи.

Змінення 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 в ізохоричному процесі.

Змінювання  $dF$  при зміні природних змінних і сталості  $S$  і  $P$  показує, що відбувається обмін енергією тільки у вигляді роботи (величина  $SdT$  дорівнює роботі у рівноважному адіабатичному процесі).

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

На рис. 4.1(а) наведені співвідношення між найважливішими термодинамічними функціями, що були нами розглянуті.

На рис. 4.1(в) показаний взаємозв'язок характеристичних функцій з їх природними параметрами. З цієї схеми видно, що характеристичними функціями можуть бути не лише чотири термодинамічні потенціали ( $U$ ,  $H$ ,  $G$  і  $F$ ), але і параметри  $T$ ,  $P$ ,  $S$  і  $V$ , якщо їх виразити як функції інших величин, наприклад  $P = f(H, S)$ ,  $V = f(U, S)$  тощо.

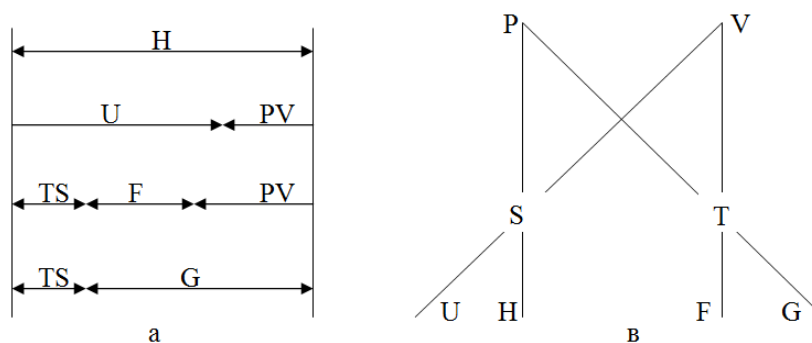


Рис. 4.2. Співвідношення між основними термодинамічними функціями (а) і схема взаємозв'язку характеристичних функцій та їх природних параметрів (б)

## УМОВИ РІВНОВАГИ СИСТЕМИ

Дотепер ми розглядали тільки рівноважні процеси. При рівноважних процесах  $\delta Q < T dS$ , 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

$$dU \leq T dS - P dV,$$

$$dH \leq T dS + V dP,$$



$$dF \leq -S dT - P dV,$$

$$dG \leq -S dT + V dP.$$

Якщо взяти кожен функцію при сталих природних змінних, то отримуємо  $dU \leq 0$  ( $S, V = \text{const}$ ),

$$dH \leq 0$$
 ( $S, P = \text{const}$ ),

$$dF \leq 0$$
 ( $T, V = \text{const}$ ),

$$dG \leq 0$$
 ( $T, P = \text{const}$ ).

Наведені нерівності є умовами можливості мимовільного проходження процесів у термодинамічних системах: у системі можуть довільно проходити тільки процеси, що супроводжуються зменшенням термодинамічних потенціалів (за умови сталості відповідних природних змінних).

Отже, всі довільні 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 вид:

$$dU = 0, d^2U > 0 \text{ при } S \text{ і } V = \text{const},$$

$$dH = 0, d^2H > 0 \text{ при } S \text{ і } P = \text{const},$$

$$dF = 0, d^2F > 0 \text{ при } T \text{ і } V = \text{const},$$

$$dG = 0, d^2G > 0 \text{ при } T \text{ і } P = \text{const}.$$

Найбільш важливим для практичного використання є дві останніх 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 змінення трьох критеріїв напрямку процесу та стан рівноваги системи ( $S, G$  і  $F$ ). Звідси випливає, що у стані рівноваги системи (точки В) всі три функції досягають екстремального значення: ентропія – максимуму, а енергії Гіббса і Гельмгольца – мінімуму. Лінії АВ відповідають незворотному процесу, що проходить довільно, а лінії ВС – недовільному процесу, для здійснення якого необхідно надати енергію ззовні.

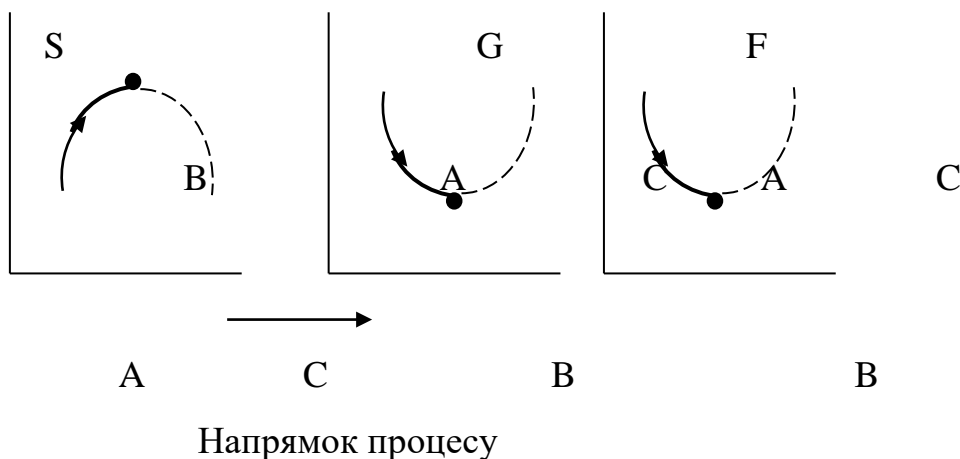


Рисунок 4.2 – Змінення ентропії, енергії Гіббса та енергії Гельмгольца при проходженні процесу

### РІВНЯННЯ ГІББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Розглянемо енергію Гіббса як функцію температури і тиску:

$$G = f(T, P),$$

а енергію Гельмгольца як функцію температури та об'єму:

$$F = f(T, V).$$

Виразимо повні диференціали функцій  $G$  і  $F$  через частині похідні :

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

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

З іншого боку,

$$dG = -SdT + VdP,$$

$$dF = -SdT - PdV.$$

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 низку важливих рівнянь хімічної термодинаміки. Збільшення енергії Гіббса або енергії Гельмгольца можна виразити рівностями:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

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

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,

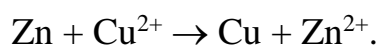
$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \text{ і } \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

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

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

Треба підкреслити, що  $Q_V$  і  $Q_P$  належать до повністю нерівноважного процесу, в якому робота дорівнює нулю. Робота, що не дорівнює нулю, була 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 проходить реакція



Корисна робота у цьому процесі досягає максимальної величини, якщо його провести зворотно, додаючи, наприклад, у ланцюг зустрічну ЕРС, що нескінченно мало відрізняється від ЕРС нашого елемента. Робота перенесення електричного заряду дорівнює  $A = n \cdot F \cdot E$ , де  $n$  – валентність іону,  $F$  – стала Фарадея,  $E$  – електро-рушійна сила елемента. Ця робота отримується як наслідок хімічної реакції, яка у даному випадку проходить термодинамічно зворотно. Можна цю саму реакцію провести повністю незворотно, просто розчиняючи цинкову пластину і відновлюючи мідну. Тоді  $A = 0$ . Теплота,

що виділяється (поглинається) у цьому процесі, дорівнює  $Q_p = \Delta H$ . Рівняння Гіббса-Гельмгольца для даного процесу має вид

$$nFE = -Q_p + T\left(\frac{\partial nFE}{\partial T}\right)_p, \text{ звідки } E = -\frac{Q_p}{nF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

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

### ПОНЯТТЯ ПРО ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

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

$$\Delta G = Q_p.$$

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

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

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

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

Із теплової теореми Нернста можна отримати низку найважливіших висновків. Наприклад, відомо, що  $\delta Q / dT = \Delta C$ . Тому можна сказати, що при абсолютному нулі алгебраїчна сума теплоємностей конденсованих систем дорівнює нулю:  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C = 0$ . Це положення Нернст поширив і на самі теплоємності:  $\lim_{T \rightarrow 0} C = 0$

Можна показати, що при абсолютному нулі температури змінення ентропії й сама ентропія конденсованих тіл дорівнюють нулю. Висновки із положень теплової теореми обертають 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, змінення 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 низка 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, що 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.**

## ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Хімічні реакції з будь-якого початкового стану не протікають, як правило, до повного перетворення початкових (вихідних) речовин в продукти. Вони йдуть лише до стану рівноваги.

Звичайно при протіканні реакцій в металургійних процесах мають справу зі стійкою рівновагою. Це рівновага, при якій система, виведена із стану рівноваги будь-якою зовнішньою дією, повертається в стан рівноваги при припиненні цієї дії. Головними ознаками стійкої рівноваги є:

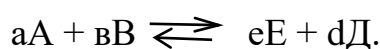
- незмінність рівноважного стану при збереженні зовнішніх умов;
- рухливість рівноваги – самодовільне відновлення рівноваги при припиненні зовнішньої дії;

- динамічний характер рівноваги, тобто устанавлення і збереження рівноваги внаслідок рівності швидкостей прямої та зворотної реакцій;
- можливість підходу до стану рівноваги з двох протилежних сторін;
- мінімальне значення ізобарного потенціалу в момент рівноваги.

### КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Як вже зазначалось, стан рівноваги настає не від того, що хімічна реакція зупинилась, а тому що швидість прямої і зворотної реакцій стають рівними.

Розглянемо оборотну хімічну реакцію в загальному виді



На підставі закону діючих мас, формулювання і кінетичний вивід якого були дані в 1867 році Гульбергом і Вааге, швидкість реакції пропорційна концентраціям (тискам для газів) реагуючих речовин, взятих у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні хімічної реакції.

Виходячи з цього, швидкість прямої реакції  $v_{\text{пр.}}$ , що протікає зліва направо, дорівнює

$$v_{\text{пр.}} = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

а швидкість зворотної реакції ( $v_{\text{зв.}}$ ), що протікає справа наліво, становить

$$v_{\text{зв.}} = K_2 \cdot C_E^e \cdot C_D^d,$$

де  $K_1$  і  $K_2$  – константи швидкості прямої і зворотної реакцій;  $C_A$  і  $C_B$  – рівноважні концентрації початкових речовин А і В, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_E$  і  $C_D$  – рівноважні концентрації кінцевих речовин Е і Д, моль/м<sup>3</sup>; а, в, е і d – відповідно число моль реагуючих речовин А, В, Е і Д за рівнянням реакції.

В момент рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій рівні між собою:

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{зв.}}; \quad K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_E^e C_D^d.$$

Константи швидкості прямої і зворотної реакцій є сталими величинами для кожної оборотної реакції. Тому відношення цих констант також стала

величина ( $K$ ), яка називається константою хімічної рівноваги реакції і визначається рівнянням

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_E^e \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}. \quad (5.1)$$

Таким чином, константою рівноваги хімічної реакції називається добуток рівноважних концентрацій кінцевих речовин, поділений на добуток рівноважних концентрацій початкових речовин, причому всі концентрації взяті у ступенях, які однакові із стехіометричними коефіцієнтами реакції.

Константа рівноваги не залежить від концентрацій початкових і кінцевих речовин, але залежить від природи речовин і температури.

Для реакцій, що протікають між газами, константу рівноваги визначають через парціальні тиски реагуючих речовин за таким рівнянням

$$K_p = \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (5.2)$$

де  $P_A$  і  $P_B$  – рівноважні парціальні тиски початкових газів А і В,  $P_A$ ;  $P_E$  і  $P_D$  – рівноважні парціальні тиски кінцевих газів Е і Д,  $P_A$ ; а, в, е і d – відповідно число моль реагуючих і утворених газів А, В, Е і Д за рівнянням реакції.

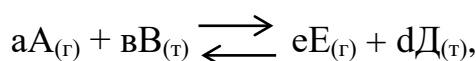
Для оборотної реакції, що протікає в концентрованих розчинах (або між реальними газами), константу рівноваги визначають через активності (або фугітивності) реагуючих речовин, наприклад, рівнянням

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (5.3)$$

де  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_E$  і  $a_D$  – відповідно активності реагуючих речовин А, В, Е і Д.

Така константа рівноваги називається термодинамічною константою рівноваги.

Для оборотної гетерогенної реакції



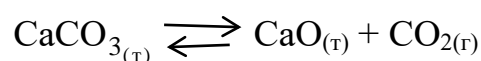
де  $A_{(г)}$  і  $E_{(г)}$  – газоподібні речовини;  $B_{(т)}$  і  $D_{(т)}$  – тверді речовини, константа рівноваги дорівнює

$$K_p = \frac{P_E^e}{P_A^a}, \quad (5.4)$$

де  $P_A$  і  $P_E$  – рівноважні парціальні реагуючих газів  $A$  і  $E$ .

Парціальні тиски твердих речовин при даній температурі сталі і не залежать від маси твердих речовин. Тому вони не входять до рівняння константи рівноваги.

Для оборотних реакцій розкладу, наприклад,



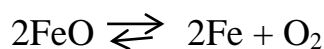
константа рівноваги дорівнює

$$K_p = P_{\text{CO}_2},$$

де  $P_{\text{CO}_2}$  – тиск оксиду вуглецю (IV), що перебуває в рівновазі з карбонатом кальцію.

$P_{\text{CO}_2}$  називається тиском (пружністю) дисоціації карбонату кальцію. Температура, при якій тиск (пружність) дисоціації карбонату дорівнює зовнішньому тиску ( $1,013 \cdot 10^5$  Па), називається температурою розкладу карбонату кальцію.

Термічний розклад оксидів, наприклад, FeO, протікає за рівнянням



і константа рівноваги реакції дорівнює

$$K_p = P_{\text{O}_2},$$

де  $P_{\text{O}_2}$  – тиск кисню, що перебуває в рівновазі з оксидом заліза (II) і називається тиском (пружністю) дисоціації оксиду заліза (II).

Температура, при якій пружність дисоціації оксиду дорівнює зовнішньому тиску, називається температурою розкладу оксиду.

Часто концентрація (особливо при реакціях між твердими речовинами, або твердими і рідкими) виражається через мольні частки –  $N$ . Мольна частка



даної речовини ( $N_i$ ) дорівнює відношенню числа моль даної речовини ( $n_i$ ) до загального числа моль всіх компонентів у системі ( $\sum n_i$ )

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

У такому разі константу рівноваги виражають через мольні частки реагуючих речовин

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}, \quad (5.5)$$

де  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_E$  і  $N_D$  – мольні частки початкових (вихідних) і кінцевих (продуктів) речовин. Мольна частка безрозмірна величина.

Якщо при проходженні реакції не відбувається зміни моль газоподібних речовин, то

$$K_c = K_p = K_N.$$

Для реакцій, що супроводяться зміною числа моль газоподібних речовин, чисельні значення констант рівноваги, що виражені різними способами, розрізняються. Зв'язок між ними легко встановити, використавши рівняння Менделєєва-Клапейрона для суміші ідеальних газів:

$$\begin{aligned} P_i &= C_i RT; \\ P_i &= N_i P_{\text{заг.}}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

де  $P_i$  – парціальний тиск даного газу, Па;  $P_{\text{заг.}}$  – загальний тиск в системі, Па;  $R$  – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К;  $C_i$  і  $N_i$  – концентрація (моль/м<sup>3</sup>) і мольна частка відповідно.

Враховуючи (6.6), одержуємо співвідношення

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_N (P_{\text{заг.}})^{\Delta n}, \quad (5.7)$$

де  $\Delta n$  – зміна числа моль газоподібних речовин у реакції ( $\Delta n = n_2 - n_1$ , де  $n_1$  – число моль вихідних газоподібних речовин;  $n_2$  – число моль кінцевих газоподібних речовин реакції).

Числове значення константи рівноваги залежить від хімічної природи реагуючих речовин і температури, але не залежить від концентрації (P, N) реагуючих речовин.  $K_N$  залежить також від загального тиску в системі.

При змішуванні всіх реагуючих речовин (початкових і кінцевих) перебіг реакції може відбуватись у бік утворення продуктів реакції або в бік утворення вихідних речовин. Чисельне значення константи рівноваги є мірою (критерієм) термодинамічної імовірності тієї чи іншої реакції.

Аналізуючи рівняння (5.1-5.5), можна зробити висновок: чим більша величина константи рівноваги, тим більша концентрація (P, N) продуктів реакції, порівняно з вихідними речовинами, тобто тим більше рівновага реакції зміщена праворуч. І навпаки. Якщо концентрації вихідних і кінцевих речовин однакові (тобто зміщення реакції не відбувається), константа рівноваги дорівнює одиниці.

Таким чином, при визначенні напрямку хімічної реакції можна користуватися правилом:

- **якщо  $K > 1$ , то самодовільно протікає пряма реакція, при  $K \geq 10^5$  – пряма реакція проходить на 100%;**
- **якщо  $K < 1$ , то самодовільно проходить зворотна реакція, при  $K \leq 10^{-5}$  – зворотна реакції проходить на 100%;**
- **якщо  $K = 1$ , швидкості прямої і зворотної реакцій однакові і з будь-якого боку (від вихідних чи від кінцевих речовин) реакція проходить на 50%.**

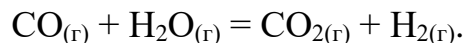
### ВИЗНАЧЕННЯ ВИХОДУ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ

Константа рівноваги показує відношення концентрацій (парціальних тисків, мольних часток) кінцевих та вихідних речовин і за її величиною судять про ступінь перетворення вихідних речовин у продукти, одержання яких є кінцевою метою металургійних процесів.

Розглянемо приклади визначення виходу продуктів для різних типів реакцій.

### Гомогенні реакції.

Гомогенною називається реакція, в якій всі реагуючі речовини знаходяться в однаковому агрегатному стані, наприклад,



Константа рівноваги цієї реакції визначається рівнянням

$$K_p = \frac{P_{\text{рівн.,CO}_2} \cdot P_{\text{рівн.,H}_2}}{P_{\text{рівн.,CO}} \cdot P_{\text{рівн.,H}_2\text{O}}} \quad (5.8)$$

її значення при 298 К дорівнює приблизно  $1 \cdot 10^5$ .

Щоб знайти рівноважні парціальні тиски реагуючих речовин складемо табл. 5.1, в якій визначимо число моль реагуючих речовин в різні моменти реакції. Число моль взятих для реакції речовин може бути довільним. Для спрощення розрахунків візьмемо по 10 моль CO і H<sub>2</sub>O.

Таблиця 5.1

Співвідношення кількості моль реагуючих речовин у різні моменти реакції

	Число моль в системі			
	CO	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>
Взято для реакції	10	10	-	-
Утворилось при реакції	-	-	×	×
Прореагувало	×	×	-	-
Залишилось у стані рівноваги	10-×	10-×	×	×

Загальна кількість моль реагуючих речовин у стані рівноваги дорівнюватиме  $\sum n_i = 10-x + 10-x + x + x = 20$ ,

а парціальні тиски кожної з реагуючих речовин становитимуть:

$$P_{\text{рівн.,CO}} = N_{\text{CO}} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\sum n_i} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{10-x}{20} \cdot P_{\text{заг.}};$$

$$P_{\text{рівн.,H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum n_i} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{10-x}{20} \cdot P_{\text{заг.}} ;$$

$$P_{\text{рівн.,CO}_2} = N_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum n_i} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{x}{20} \cdot P_{\text{заг.}} ;$$

$$P_{\text{рівн.,H}_2} = N_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n_i} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{x}{20} \cdot P_{\text{заг.}} .$$

Підставивши рівноважні тиски речовин в рівняння (5.8), визначимо кількість моль прореагувавших речовин (x):

$$K_p = \frac{x \cdot P_{\text{заг.}} \cdot x \cdot P_{\text{заг.}} \cdot 20 \cdot 20}{20 \cdot 20(10-x)P_{\text{заг.}}(10-x)P_{\text{заг.}}} = 1 \cdot 10^5 ;$$

$$K_p = \frac{x^2}{(10-x)^2} = 1 \cdot 10^5 ;$$

$$x^2 = 1 \cdot 10^5 (10-x)^2 = 1 \cdot 10^5 (x^2 - 20x + 100) ;$$

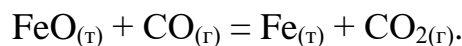
$$\frac{x^2}{1 \cdot 10^5} = x^2 - 20x + 100 = 0 ;$$

$$x = \frac{20 \pm \sqrt{400 - 400}}{2} = 10 .$$

Отже, реакція при 298 К протікає на 100%, бо з 10 моль початкових речовин усі 10 моль перетворились в продукти реакції.

### Гетерогенні реакції.

Гетерогенною називається реакція, у якій реагуючі речовини знаходяться в різному агрегатному стані, наприклад



Як вже вказувалось, константа подібної реакції описується рівнянням

$$K_p = \frac{P_{\text{рівн.,CO}_2}}{P_{\text{рівн.,CO}}} = 2 \quad (\text{при } 800 \text{ К}). \quad (5.9)$$

Таблиця 5.2

Співвідношення кількості моль реагуючих речовин у різні моменти реакції

	Число моль в системі			
	FeO	CO	Fe	CO <sub>2</sub>
Взято для реакції	10	10	-	-
Утворилось при реакції	-	-	×	×
Прореагувало	×	×	-	-
Залишилось у стані рівноваги	10-×	10-×	×	×

Розмірковувати аналогічно попередньому, одержуємо

$$\sum n_i = 10 - x + x = 10;$$

$$P_{\text{рівн., CO}} = N_{\text{CO}} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\sum n_i} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{10 - x}{20} \cdot P_{\text{заг.}};$$

$$P_{\text{рівн., CO}_2} = N_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum n_i} \cdot P_{\text{заг.}} = \frac{x}{20} \cdot P_{\text{заг.}};$$

$$K_p = \frac{x \cdot P_{\text{заг.}} \cdot 10}{10 \cdot (10 - x) P_{\text{заг.}}} = \frac{x}{10 - x} = 2;$$

$$x = 20 - 2x; \quad 3x = 20; \quad x = 6,67.$$

Отже реакція при 800 К проходить на 66,7%, бо з 10 моль вихідних речовин прореагувало по 6,67 моль.

Треба застерегти від помилкових висновків, полягаючих в тому, що додатна величина  $\Delta G_T^0$  або малі значення  $K_p$  ( $K_p < 1$ ) означають повну неможливість протікання реакції в прямому напрямку і одержання технологічно прийняттого виходу продуктів реакції. В таблиці 5.3 наведений вихід продуктів розглянутої вище гомогенної реакції при різних значеннях констант рівноваги.

Таблиця 5.3

Вихід продуктів реакції в залежності від константи рівноваги

$K_{\text{рівн}}$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^1$	1	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Вихід, %	1000,00	99,99	99,90	99,00	90,90	50,00	9,09	0,99	0,10	0,01	0,00

Крім того, у ряді випадків і при малих значеннях константи рівноваги вдається підібрати умови проведення реакції (температуру, тиск, співвідношення реагентів тощо) такими, що можна одержати практично задовільні результати.

### ЗМІЩЕННЯ СТАНУ РІВНОВАГИ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ

Рівновага є динамічним процесом, бо вона зумовлена одночасним протіканням процесів у двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю.

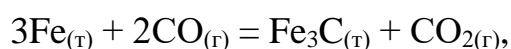
Зміна одного з факторів, що визначають рівноважний стан, порушує рівновагу. Згодом система самодовільно, без затрати роботи, переходить з нерівноважного стану в рівноважний.

Напрямок переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний, тобто зміщення рівноваги залежно від зміни зовнішніх умов, визначається **принципом Ле-Шательє: якщо змінити одну з умов, при яких система перебуває в стані рівноваги, то рівновага зміщується в напрямі того процесу, який протидіє зробленій зміні.**

При підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з поглинанням теплоти, а при зниженні температури – в бік процесу, що протікає з виділенням теплоти.

При збільшенні тиску рівновага зміщується в бік меншого об'єму, тобто в бік утворення меншого числа моль газів, а при зменшенні тиску – в бік утворення більшого числа моль газів.

При збільшенні концентрації однієї з початкових (вихідних) речовин рівновага зміщується в бік утворення кінцевих речовин (продуктів), а при зменшенні концентрації вихідної речовини – в бік утворення початкових речовин. Наприклад, для реакції одержання карбіду заліза



що проходить з виділенням теплоти ( $\Delta H_{298}^0 = -149,84$  кДж), при підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з

поглинанням теплоти, тобто ліворуч. Підвищення загального тиску зміщує рівновагу реакції в бік утворення  $\text{CO}_2$ , тобто праворуч. І навпаки.

Для реакції одержання міді  $2\text{Cu}_2\text{O}_{(т)} + \text{Cu}_2\text{S}_{(т)} = 6\text{Cu}_{(т)} + \text{SO}_{2(г)}$ , що відбувається з поглинанням теплоти ( $\Delta H_{298}^0 = 128,96$  кДж), підвищення температури зміщує рівновагу в бік протікання ендотермічного процесу, тобто праворуч. Збільшення загального тиску зміщує реакцію в бік меншого числа моль газів, тобто ліворуч. І навпаки.

Якщо число моль газоподібних речовин у вихідних і кінцевих речовин однакове, зміна тиску не призведе до зміщення рівноваги реакції.

### ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ ІЗОБАРИ РЕАКЦІЇ

Принцип Ле-Шательє дозволяє лише якісно судити про вплив температури на зміщення рівноваги реакції. Визначити вплив температури на величину константи рівноваги можна за **рівнянням ізобари**, яке було відкрито Гіббсом у 1879 році і знайшло широке застосування завдяки працям Вант-Гоффа. Це рівняння виражає залежність константи рівноваги від температури при сталому тиску і має вид

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2}, \quad (5.10)$$

де  $\Delta H_T$  – тепловий ефект реакції, Дж;  $T$  – температура, К;  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);  $K_p$  – константа рівноваги реакції.

З рівняння ізобари виходить, що вплив температури на величину константи рівноваги залежить від знака і величини теплового ефекту реакції. Дійсно, якщо реакція проходить з поглинанням теплоти ( $\Delta H > 0$ ), то підвищення температури супроводжується збільшенням величини константи рівноваги. Для екзотермічних реакцій ( $\Delta H < 0$ ) підвищення температури приводить до зменшення константи рівноваги. Якщо  $\Delta H = 0$ , температура на величину константи рівноваги не впливає (рис. 5.1).

Для практичних кількісних обчислень треба знати величини констант рівноваги при різних температурах. Тому рівняння ізобари (5.10) треба інтегрувати. При інтегруванні в межах температур від 0 до  $T$  для випадків, коли тепловий ефект залежить від температури (що має місце майже завжди) дістанемо рівняння

$$\ln K_{p,T} = -\frac{V\Delta H_o^0}{RT} + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{RT^2} \cdot dT + B,$$

де  $B$  – стала інтегрування, обрахунки якої потребують додаткових постулатів, які не можуть бути одержані на основі першого і другого законів термодинаміки.

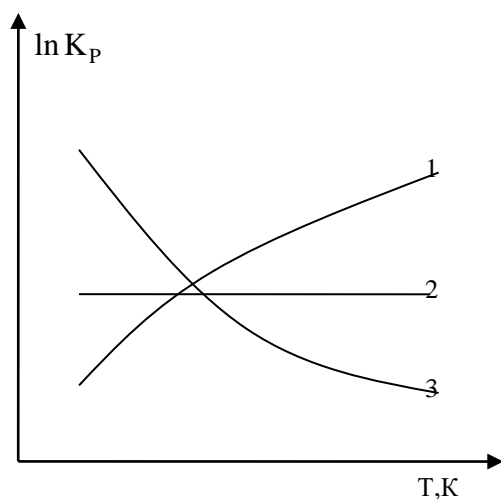


Рис. 5.1. Залежність  $\ln K_p$  від температури: 1.  $\Delta H > 0$ ; 2.  $\Delta H = 0$ ; 3.  $\Delta H < 0$

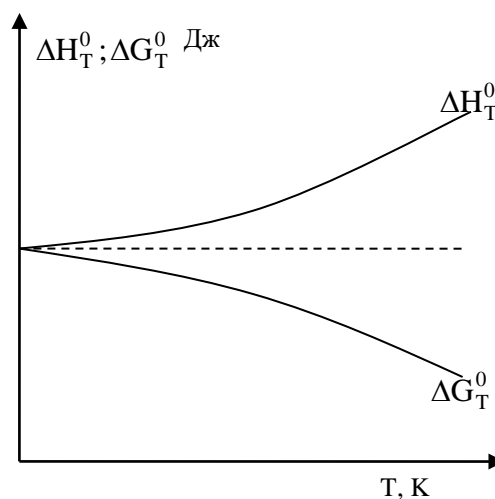


Рис. 5.2. Залежність  $\Delta H_T^0$  і  $\Delta G_T^0$  від температури

Ці постулати одержали назву теплової теореми Нернста або третього закону термодинаміки.



## РОЗРАХУНКИ КОНСТАНТ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

В теоретичних розрахунках і на практиці звичайно визначають як константи рівноваги за стандартних умов ( $T = 298 \text{ K}$  і  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ), так і константи рівноваги при будь-якій температурі.

Константу рівноваги при  $298 \text{ K}$  ( $K_{p,298}$ ) можна визначити, виходячи з рівняння ізотерми реакції Вант-Гоффа

$$\lg K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,3RT}. \quad (5.11)$$

Можна визначити  $K_{p,298}$  і шляхом алгебраїчного підсумовування допоміжних реакцій, стандартні константи рівноваги яких відомі. У даному випадку правило визначення константи рівноваги має вид:

якщо

$$X = \pm mI \pm nII \pm \dots \pm iI; \quad (5.12)$$

то

$$\lg K_{p,298,x} = \pm m \lg K_{p,298,I} \pm n \lg K_{p,298,II} \pm \dots \pm i \lg K_{p,298,I}, \quad (5.13)$$

де  $X$  – базове рівняння, для якого треба визначити  $K_{p,298,x}$ ; I, II, ..., I – допоміжні реакції, стандартні константи рівноваги яких ( $\lg K_{p,298,I}$  і т.д.) відомі;  $m, n, \dots, i$  – коефіцієнти при допоміжних реакціях.

Визначення констант рівноваги реакцій при будь-якій температурі засновано на застосуванні рівнянь ізотерми реакції Вант-Гоффа і Гіббса-Гельмгольца у виді:

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta G_T^0}{2,3RT}; \quad (5.14)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (5.15)$$

При визначенні  $\Delta H_T$  і  $\Delta S_T$  можна скористатись емпіричним температурним рядом теплоємності (3.8; 4.9). У цьому випадку дістанемо рівняння Тьомкіна-Шварцмана

$$\lg K_{p,T} = -\frac{V\Delta H_{298}^0}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}). \quad (5.16)$$

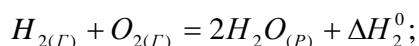
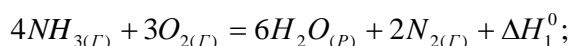
Якщо визначати  $\Delta H_T$  і  $\Delta S_T$  за допомогою функцій тепловмісту і приведеної енергії Гіббса, одержимо рівняння

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{2,3RT} + \frac{\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})}{2,3RT} + \frac{1}{2,3R} \Delta \left( -\frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right). \quad (5.17)$$

Можна розрахувати константу рівноваги прямим методом за рівняннями (5.1; 5.2), визначивши експериментально рівноважні концентрації (парціальні тиски) реагуючих речовин.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Навести методи розрахунків теплових ефектів реакцій.
2. Сформулювати закон Гесса та його наслідки.
3. Виведіть усі можливі співвідношення між термодинамічними функціями  $H$ ,  $U$ ,  $G$ ,  $F$ ,  $S$ .
4. У чому полягає зміст другого закону термодинаміки?
5. Що характеризують термодинамічні потенціали? Для вирішення яких питань вони використовуються?
6. Які величини входять до рівняння ізотерми хімічної реакції?
7. 10г водню перебуває під тиском 0,5 Мпа при  $0^{\circ}C$ . Після розширення ( $p = const$ ) газ зайняв об'єм 50л. Визначити виконану роботу, кількість одержаної газом теплоти і зміну внутрішньої енергії (теплоємність водню  $C_p = 29,3 \text{ Дж}/(\text{моль } K)$ ).
8. Визначити кількість теплоти, необхідної для нагрівання 100 г  $CO_2$  від 20 до  $120^{\circ}C$  при  $P = const$  і  $V = const$ , якщо  $C_p = 7,00 + 0,0071T - 0,186 \cdot 10^{-5}T^2$ .
9. Визначити тепловий ефект реакції утворення  $NH_3$  з простих речовин за стандартних умов з тепловими ефектами реакцій:



$$\Delta H_1^{\circ} = 1530,28 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_2^{\circ} = -571,68 \text{ кДж}.$$

10. При переході 2,7 кг води у пару при  $T_{кип} = 373 \text{ K}$ , обчислити зміну  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  (при  $P = const$ ),  $\Delta F$  (при  $V = const$ ) і роботу розширення  $A$  ( $\Delta H_{вип.(H_2O)}^0 = 2261 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$ ).

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### ***Визначення теплоти гідратоутворення калориметричним методом***

Хід роботи: Робота виконується в калориметрі. Виконання експерименту йде в два етапи.

#### *Досвід № 1.*

1. Зважити 5 г солі  $KNO_3$  з точністю до 0,01 г.
2. У посудину Дьюара залити 300 мл дистильованої води, опустити термометр, мішалку і визначити температуру протягом 5 хв. з інтервалом 30 сек.
3. У воду, що знаходиться в посудині Дьюара, внести сіль  $KNO_3$ , швидко закрити посудину і знову зробити вимір температури протягом 5 хв. через кожні 30 сек. (Спостерігати стрибок температури).
4. Побудувати графік зміни температури від часу.
5. Визначити зміну температури графічним шляхом.
6. Розрахувати постійну калориметра, вважаючи, що тепловий ефект розчинення  $\Delta H_{KNO_3} = 35,62 \text{ кДж/моль}$  (8,4 ккал / моль) за рівнянням:

$$C_k = \frac{\Delta H \cdot g}{M \cdot \Delta t} - 0,3$$

де  $C_k$ -постійна калориметра,

$\Delta H$  - теплота розчинення (8,4 ккал / моль або 35,62 кДж / моль);

$g$  - наважка солі, г;

$M$  - молекулярна маса  $KNO_3$ ;

$\Delta t$  - знайдене зміна температури за графіком;

0,3 - навішування води, залитої в калориметр, кг.

#### *Досвід № 2. Визначення теплоти гідратоутворення.*

1. Зважити сіль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в кількості 8 г з точністю до 0,01 г.
2. У посудину Дьюара залити 300 мл дистильованої води, визначити температуру протягом 5 хв. з інтервалом 30 сек.
3. Внести в посудину наважку солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і визначити зміну температури протягом 5 хв. з інтервалом 30 сек.
4. Побудувати графік у координатах час-температура і знайти  $\Delta t$ .
5. Визначити тепловий ефект розчинення солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  за формулою:

$$\Delta H_2 = \frac{(0,3 + C_k)M\Delta t}{g}$$

Позначення: відповідають наведеним вище.

6. Взяти наважку безводної солі  $\text{CuSO}_4$  5 г з точністю до 0,01 г і повторити операції, описані в пунктах 2,3,4 та 5 цього розділу ( $\Delta H_1$ ).
7. Визначити теплоту гідратуутворення кристаллогидрата за знайденими тепловими ефектам у п. 5 і п. 6 згідно закону Гесса.

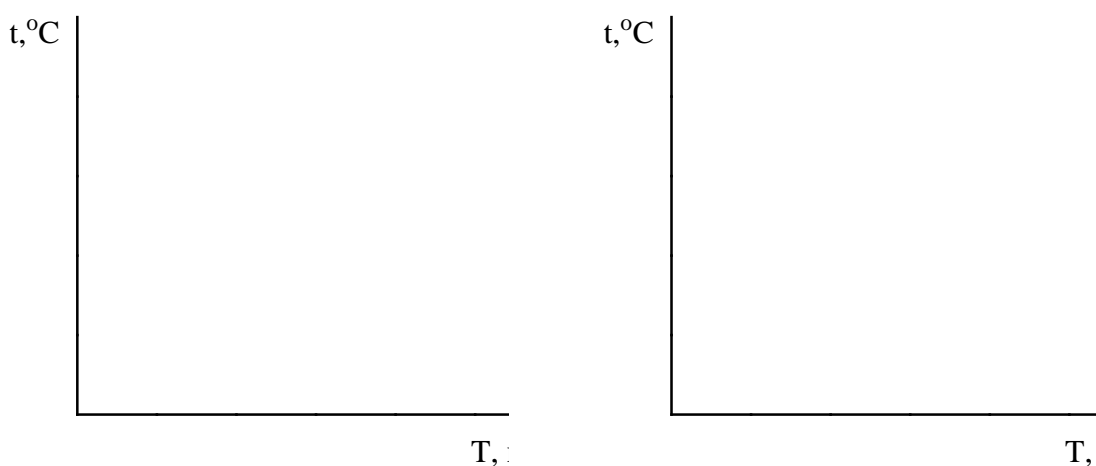
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

де  $\Delta H_1$  - теплота розчинення безводної солі,

$\Delta H_2$  - теплота розчинення кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,

$\Delta H_3$  - теплота гідратуутворення яку необхідно знайти ( $\Delta H$  можна виражати в ккал / моль або кДж / моль).

*Графічне визначення зміни температури*





***Визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти сильною основою***

1. Визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти і сильної основи слід проводити в калориметричній установці.
2. За допомогою мірної колби налийте в калориметричний склянку 150 мл 0,4 М розчину соляної кислоти. Сліди соляної кислоти, що залишилися в колбі змийте в калориметр невеликою кількістю дистильованої води. У мірний циліндр налийте 12 мл 6 М розчину КОН.
3. Опустіть в калориметричний стакан сердечник магнітної мішалки, увімкніть блок живлення установки і, обертаючи ручку регулювання обертання магнітної мішалки, добийтеся оптимальної швидкості її обертання.
4. Виберіть час роботи електричного нагрівача.
5. Визначте тепловий хід калориметричній установці (ділянка АВ на рис. 8), записуючи в таблицю 1 свідчення температури через кожні 30 с протягом 5 хв.
6. Влийте через лійку в калориметричний склянку 12 мл 6 М розчину КОН і з цього моменту записуйте зміну температури в калориметричній системі через як можна менші інтервали часу (5-10 с). Після

того, як температура стабілізується, протягом 5 хв фіксуйте зміну температури через кожні 30 с.

7. Визначте теплове значення калориметричної установки.

8. Побудуйте графік залежності температури калориметричної системи залежно від часу або роздрукуйте його на комп'ютері.

### ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Хімічна термодинаміка - це галузь науки, що вивчає:

- A. Перетворення різних видів енергії у формі теплоти і роботи.
- B. Способи переходу теплоти від одного тіла до іншого;
- C. Взаємні перетворення різноманітних видів енергії;
- D. Взаємні перетворення теплоти і роботи;

2. Хімічна термодинаміка вивчає:

- A. Теплові ефекти, напрямки та рівноваги хімічних процесів.
- B. Механізми протікання реакцій;
- C. Швидкість хімічних реакцій і рівноваги;

3. Хімічна термодинаміка базується:

- A. На трьох основних законах (засадах);
- B. На різноманітних законах і рівняннях фізики;
- C. На двох основних законах (засадах);
- D. На п'яти основних законах (засадах).

4. Термодинамічна система - це:

- A. Сукупність матеріальних об'єктів, відокремлених від навколишнього середовища.
- B. Певна послідовність з'єднання складових частин;
- C. Пристрій, що дозволяє перетворювати теплоту в роботу;

- D. Сукупність матеріальних і нематеріальних об'єктів;
- E. Сукупність матеріальних об'єктів і навколишнього середовища;

5. Залежно від характеру взаємодії з навколишнім середовищем термодинамічні системи діляться на:

- A. Ізольовані, відкриті та закриті.
- B. Одно-, двох-, трикомпонентні;
- C. Гомогенні і гетерогенні;
- D. Екзогенні та ендогенні;
- E. Рівноважні і нерівноважні;

6. Ізольована система - це:

- A. Система, не обмінюється ні речовиною, ні енергією з навколишнім середовищем;
- B. Система, відокремлена від навколишнього середовища;
- C. Система, не обмінюється речовиною з навколишнім середовищем;
- D. Система, не обмінюється теплотою з навколишнім середовищем.

7. Закрита система - це:

- A. Система, обмінюється з навколишнім середовищем лише енергією.
- B. Система - ізольована від навколишнього середовища;
- C. Система, не обмінюється ні теплотою, ні речовиною з навколишнім середовищем;
- D. Система, не обмінюється енергією і речовиною з навколишнім середовищем;

8. Відкрита система - це:

- A. Система, обмінюється з навколишнім середовищем і масою і енергією;

- В. Система, в якій протікають обмінні реакції з навколишнім середовищем;
- С. Система, обмінюється з навколишнім середовищем речовиною;
- Д. Система, до якої відкритий доступ з боку навколишнього середовища.

9. Найчастіше в технології фармацевтичних препаратів підтримують постійними температуру і тиск. Як називається цей процес?

- А. ізобарно - ізотермічний;
- В. ізохорно - ізотермічний;
- С. ізобарний;
- Д. ізохорний;
- Е. ізотермічний.

10. У технології фармацевтичних препаратів важливу роль відіграють: тиск, температура, концентрація. Підвищення температури, якого з процесів пришвидшує його?

- А. ендотермічного;
- В. екзотермічного;
- С. адіабатичного;
- Д. ізохорного;
- Е. ізобарного.

11. Хімічні процеси супроводжуються тепловими ефектами, які підкорюються такому закону: "Тепловий ефект реакції не залежить від шляху, протікання процесу, а визначається початковим та кінцевим станами системи". це:

- А. закон Гесса;
- В. закон Генрі;



- C. закон діючих мас;
- D. закон Нернста;
- E. закон Авогадро.

12. Ентропія системи зменшується в процесі:

- A. полімеризації;
- B. плавлення;
- C. випаровування;
- D. сублімації;
- E. дисоціації.

13. Який термодинамічний потенціал потрібно вибрати як критерій самочинного протікання реакції, якщо вона протікає в закритому автоклаві при постійній температурі?

- A. енергію Гельмгольца;
- B. енергію Гіббса;
- C. внутрішню енергію;
- D. ентропію;
- E. ентальпію.

14. В ізольованих системах мимовільно можуть протікати лише такі процеси, при яких ентропія:

- A. збільшується;
- B. зменшується;
- C.  $S = 0$ ;
- D. постійна величина;
- E.  $S = S_{\min}$ .

15. Перший закон термодинаміки дозволяє:

- A. Визначити можливість протікання процесу;
- B. Оцінити енергетичні характеристики процесу;
- C. Визначити напрямки процесу;
- D. Визначити зміну процесу;
- E. Розрахувати рівноважний стан системи.

16. Якщо запас внутрішньої енергії системи зменшується, то:

- A. Зменшується кількість теплоти, а робота здійснюється системою;
- B. Збільшується кількість теплоти, а робота здійснюється системою;
- C. Кількість теплоти не змінюється, а робота здійснюється над системою
- D. Кількість теплоти не змінюється, а робота здійснюється системою;
- E. Збільшується кількість теплоти, а робота здійснюється над системою.

17. До інтенсивних властивостей не відноситься:

- A. температура;
- B. тиск;
- C. концентрація;
- D. внутрішня енергія;
- E. об'єм.

18. Відповідно до закону Гесса тепловий ефект хімічних реакцій залежить від:

- A. числа проміжних стадій;
- B. шляху процесу;
- C. початкового і кінцевого стану системи;
- D. напрямки процесу;
- E. ймовірності процесу.

19. Гомогенною є:

- A. система масло-вода;
- B. система вода-пісок;
- C. система вода - хлорид натрію - глюкоза;
- D. спресовані в таблетку порошки;
- E. система вода - етанол.

20. Рівноважним називається процес, який:

- A. протікає як в прямому, так і в зворотному напрямку;
- B. не вимагає для здійснення витрат енергії із зовні;
- C. протікає нескінченно повільно через ряд станів, нескінченно близьких до рівноважних;
- D. будь-який термодинамічний процес, який досяг стану рівноваги;
- E. вимагає для здійснення витрат енергії із зовні;

21. Теплота гідратування - це теплота, яка:

- A. виділяється при приєднанні до 1 моль твердої безводної солі кристалізаційної води до утворення стійкого кристалогідрату;
- B. виділяється або поглинається при приєднанні до 1 моль твердої безводної солі кристалізаційної води до утворення стійкого кристалогідрату;
- C. поглинається при приєднанні до 1 г твердої безводної солі 1 моль кристалізаційної води до утворення стійкого кристалогідрату;
- D. виділяється при приєднанні до 1г твердої безводної солі кристалізаційної води до утворення кристалогідрату;
- E. виділяється при приєднанні до 1 моль твердої безводної солі 1 моль кристалізаційної води до утворення кристалогідрату.

22. Який термодинамічний потенціал слід вибрати в якості критерію можливості мимовільно процесу, що відбувається в ізобарно-ізотермічних умовах:

- A. ізобарно-ізотермічний потенціал Гіббса;
- B. ізохорно-ізотермічний потенціал Гельмгольца;
- C. термодинамічний потенціал Гіббса - Гельмгольца;
- D. хімічний потенціал;
- E. електрокінетическій потенціал.

23. Перший закон термодинаміки - це:

- A. окремий випадок закону збереження енергії, пов'язаний з переходом її в теплоту і роботу;
- B. закон збереження речовини;
- C. закон збереження речовини і енергії;
- D. закон збереження енергії;
- E. окремий випадок закону збереження енергії, пов'язаний з переходом її з одного виду в інший.

24. Другий закон термодинаміки:

- A. визначає можливість самочинного перебігу процесу за даних умов;
- B. виведений на підставі законів квантової хімії;
- C. носить статистичний характер;
- D. має обмеження по області дії;
- E. абсолютний в застосуванні.

25. Внутрішня енергія:

- A. є функцією стану системи;
- B. не є функцією стану системи;

- C. залежить від шляхів переходу системи з одного стану в інший;
- D. є критерієм протікання процесу;
- E. не залежить від початкового і кінцевого стану системи.
- F. енергія руху мікрочастинок системи.

26. За рахунок, якої якості води відбувається охолодження організму людини і тварин?

- A. великої ентальпії випаровування;
- B. особливого типу хімічного зв'язку в молекулі;
- C. молекули води знаходяться в асоційованому стані;
- D. полярності ковалентного зв'язку в молекулі;
- E. високої теплоємності.

27. Яка з термодинамічних величин для правильно утвореного кристалу чистої речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю?

- A. ентропія;
- B. ентальпія;
- C. енергія Гіббса;
- D. енергія Гельмгольца;
- E. внутрішня енергія.

28. Синтез лікарської речовини проходить в ізольованій системі. Що є критерієм напрямку самовільного процесу?

- A. ентропія;
- B. енергія Гіббса;
- C. енергія Гельмгольца;
- D. внутрішня енергія;
- E. ентальпія.

29. Термохімічні розрахунки дозволяють прогнозувати теплові ефекти тих чи інших реакцій, що лежать в основі синтезу лікарських препаратів. Для розрахунку теплового ефекту реакції при підвищеній температурі слід використовувати:

- A. рівняння Кірхгофа;
- B. рівняння Больцмана;
- C. рівняння ізобари;
- D. рівняння ізохори;
- E. рівняння ізотерми.

30. Термодинамічні розрахунки дозволяють прогнозувати можливість і напрямок мимовільних процесів. В ізобарно-ізотермічних умовах для цих цілей слід використовувати зміну термодинамічної функції:

- A. енергії Гіббса;
- B. енергії Гельмгольца;
- C. ентальпії;
- D. ентропії;
- E. внутрішньої енергії.

31. Термодинамічні розрахунки дозволяють визначити можливості направлення мимовільних процесів. В ізольованій системі для цієї мети використовують заміну термодинамічної функції:

- A. ентропії;
- B. енергії Гіббса;
- C. енергії Гельмгольца;
- D. внутрішньої енергії;
- E. ентальпії.

32. Рослинні і тваринні організми відносяться до таких біологічних систем, які обмінюються з навколишнім середовищем речовиною та енергією.

Як називаються такі системи?

- A. відкриті, гетерогенні;
- B. ізольовані, гетерогенні;
- C. закриті, гомогенні;
- D. закриті, гетерогенні;
- E. відкриті,

33. При виробництві лікарських препаратів вихід можна підвищити при правильному виборі температурного режиму. Яке рівняння встановлює залежність константи рівноваги від температури при постійному тиску?

- A. ізобари хімічної реакції;
- B. ізотерми хімічної реакції;
- C. Кірхгоффа;
- D. ізохори хімічної реакції;
- E. Гіббса-Гельмгольца.

34. Для ізохорного процесу тепловий ефект дорівнює:

- A. зміні внутрішньої енергії;
- B. зміні ентальпії процесу;
- C. нулю;
- D. зміні ентропії системи
- E. зміні вільної енергії Гіббса.

## ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Вирішуючи задачу, слід записати окрім повної умови і коротке, де чітко позначити, до якого компоненту відноситься дана величина, до якого стану, в яких одиницях виражена величина, при необхідності перевести в систему СІ.

### Задача 1.

Обчислити тепловий ефект реакції горіння бензолу:

$C_6H_6 + 7,5H_2O = 6CO_2 + 3H_2O$ , якщо відомі стандартні ентальпії утворення.

Дано:

$$\Delta_{C_6H_6}^0 = -40,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta_{CO_2}^0 = -393,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta_{H_2O}^0 = -286 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

### Розв'язання:

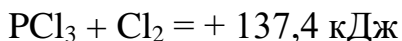
з наслідку закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{вих.р-н}} = (\Delta H^0_{6CO_2} + \Delta H^0_{3H_2O}) - \\ &- (\Delta H^0_{C_6H_6} + \Delta H^0_{7,5O_2}) = [6(-393,6) + 3(286) - [-40,6 + 7,5 \cdot 0]] = 3180 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

### Задача 2.

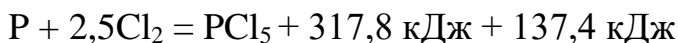
Визначити теплоту утворення  $PCl_5$ , якщо відомі теплові ефекти реакцій.

Дано:



### Розв'язання:

за законом Гесса можна скласти дані термохімічного рівняння:



т.ч. тепловий ефект реакції  $Q=455,2 \text{ кДж}$

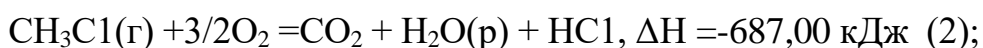
$$\Delta H^0_{PCl_5} = -455,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$



**Задача 3.**

Обчисліть тепловий ефект реакції  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ , якщо при даній температурі відомі теплові ефекти таких реакцій.

Дано:

**Розв'язання:**

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

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

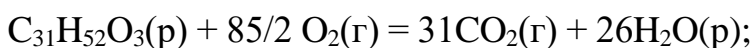
$$\Delta H_x = -890,31 + 2(-92,31) + 687,0 + 285,83 = -102,1 \text{ кДж/моль.}$$

**Задача 4.**

Розрахуйте стандартну ентальпію утворення вітаміну Е ( $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_3$ ), якщо при його згорянні у калориметричній бомбі при 298 К виділяється 39,14 кДж/г теплоти.

**Розв'язання:**

Рівняння реакції згоряння має вигляд



$$\Delta n = 31 - 85/2 = -11,5$$

$$\text{При } V = \text{const} \quad Q_v = \Delta U :$$

$$\Delta U = -39,14 \cdot M \text{ C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_3 = 39,14 \cdot 472,83 = -18506,6 \text{ кДж/моль.}$$

розраховуємо  $\Delta H$ :

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

Стандартну ентальпію утворення вітаміну Е знаходимо за першим висновком із закону Гесса, використовуючи табличні дані для ентальпій утворення  $H_2O$  і  $CO_2$ :

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

$$\Delta H_{f(C_{31}H_{52}O_3)}^0 = 31(-393,51) + 36(-285,83) + 18535,1 = -1095,29 \text{ кДж/моль}$$

### Задача 5.

Середня питома теплоємність бензолу в інтервалі температур  $0 \div 80^\circ C$  становить  $1,745 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$ . Молярна теплоємність ацетилену в тому ж температурному інтервалі становить  $43,93 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ . Тепловий ефект реакції  $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(p)$  за стандартних умов дорівнює  $-630,8 \text{ кДж}$ . Розрахуйте тепловий ефект цієї реакції при  $75^\circ C$ .

### Розв'язання.

Тепловий ефект при  $75^\circ C$  обчислюємо за рівнянням Кірхгофа,

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

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

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

враховуючи, що середні теплоємності речовин у досліджуваному інтервалі температур вважаються сталими:

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

### Задача 6.

Яка кількість теплоти необхідна для того, щоб  $2 \text{ кг}$  води, узятих при  $25^\circ C$ , випарувати при  $P = 1 \text{ атм}$ ?

Дано:

$$m(H_2O) = 2,0 \text{ кг}$$

$$t_1 = 25^\circ C; T_1 = 298 \text{ К} \quad t_2 = 127^\circ C; T_2 = 400 \text{ К}$$

$$\Delta H_{\text{вип}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,59 \text{ кДж/моль} = 40,59 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

$$Q = ?$$

### Розв'язання.

Процес складається з двох стадій:

1 - нагрівання води від 298 К до температури кипіння при 1 атм, тобто до 373 К;

2 - випаровування води при 373 К і 1 атм.

Оскільки теплота випаровування і теплоємність в довіднику -молярні, слід розрахувати кількість узятої води в молях:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{2 \cdot 10^3}{18} = 111 \text{ моль}$$

$$Q = n Q = n \left( \int_{T_1}^{T_{\text{кип}}} C_P^{\text{pid}} dT + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вип}} \right)$$

З довідника знаходимо коефіцієнти інтерполяційного рівняння

$$C_P = a + bT + cT^2 \text{ і підставляємо в рівняння для } Q$$

	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{H}_2\text{O}_{373}^{\text{ж}}$	39,2	76,64	11,96

$$a = 39,2$$

$$b = 76,63 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 11,96 \cdot 10^{-6}$$

$$Q = 111 \cdot \left[ \int_{298}^{373} (39,2 + 76,63 \cdot 10^{-3} T + 11,96 \cdot 10^{-6} T^2) dT + 40,59 \cdot 10^3 \right] =$$

$$= 111 \cdot \left[ 39,2(373 - 298) + \frac{76,63 \cdot 10^{-3}}{2} (373^2 - 298^2) + 11,96 \cdot 10^{-6} (373^3 - 298^3) + 40,59 \cdot 10^3 \right] = 5,0 \cdot 10^3 \text{ кДж}$$

### Задача 7.

При 298 К 100 грамів кисню стискується адіабатично від 8,2 л до 5,1 л. Визначити кінцеву температуру, роботу стискування, зміну ентальпії.

Дано:

$$m(\text{O}_2) = 100 \text{ г}$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$V_1 = 8,2 \text{ л} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$V_2 = 5,1 \text{ л} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$T_2 = ? \quad \Delta H = ? \quad W = ?$$

### Розв'язання.

З таблиці вибираємо рівняння для розрахунку роботи для адіабатичного процесу, виходячи з даних в умові завдання. Відповідним рівнянням буде наступне:

$$W = n \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{100}{32} = 3,1 \text{ моль}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,4$$

$$W = -4,0 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Кінцеву температуру знаходимо, використовуючи рівняння стану

$$T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}; \quad T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma - 1}}{V_2^{\gamma - 1}} = 298 \left( \frac{8,2 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,4} = 360 \text{ K}$$

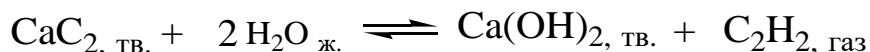
Зміна ентальпії не залежить від зміни тиску або об'єму, а визначається лише зміною температури.

$$\text{Прийmemo } C_p = \text{const} = \frac{7}{2} R = 3,5 \cdot 8,31 = 29,1 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\text{заг}} dT = C_p^{\text{заг}} (T_2 - T_1) = 29,1 \cdot 3,1 (360 - 298) = 5,6 \text{ кДж}$$

### Задача 8.

Обчислити тепловий ефект реакції



при 700 K : а) при постійному тиску; б) при постійному об'ємі.

**Розв'язання.**

Тепловий ефект реакції знаходимо, використовуючи рівняння Кірхгофа. Вирішуватимемо двома способами:

1. Без урахування залежності теплоємності від температури, тобто  $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_p^0$

$$\Delta H_{700} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{700} \Delta C_p dT = \Delta H_{298} + \Delta C_p (700 - 298)$$

$\Delta H_{298}$  знайдемо з теплот утворення, що взяті з довідника.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \sum n_i \Delta H_{\text{прод}}^f - \sum n_i \Delta H_{\text{вих}}^f = \Delta H_{\text{Ca(OH)}_2}^f + \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^f - \Delta H_{\text{CaC}_2}^f - 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^f = \\ &= -985,12 + 226,75 - (-59,83) - 2(-285,83) = 126,9 \text{ кДж} = 126 \cdot 10^3 \text{ Дж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_{p\text{Ca(OH)}_2}^0 + C_{p\text{C}_2\text{H}_2}^0 - C_{p\text{CaC}_2}^0 - 2C_{p\text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= 87,49 + 43,93 - 62,72 - 2 \cdot 75,30 = -81,9 \text{ Дж / К} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{700} = 126,9 \cdot 10^3 - 81,9(700 - 298) = 93,1 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Теплоти при постійному тиску і при постійному об'ємі зв'язані співвідношенням:

$$Q_p = Q_v + W_{\text{розш.}}$$

$$\Delta H = \Delta U + W_{\text{розш.}}$$

$$\Delta U = \Delta H - W_{\text{розш.}} = \Delta H - \Delta n RT$$

$\Delta n$  розраховуємо з реакції, враховуючи тільки газоподібні речовини

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 0 = 1$$

$$\Delta U = 93,1 \cdot 10^3 - 8,31 \cdot 700 = 87,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

2. З урахуванням залежності теплоємності від температури.

Складемо таблицю за довідковими даними для кінцевих речовин і для початкових з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Речовина		$\Delta H_{f,298}$ , Дж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^6$
Продукти	$\text{Ca(OH)}_2$	- 985,12	105,19	12,01	-19,00	-
	$\text{C}_2\text{H}_2$	+226,75	26,4	66,65	-	- 26,48
Вихідні	$\text{CaC}_2$	- 59,83	68,62	11,88	- 8,66	-

	2·H <sub>2</sub> O	-2·285,83	2·39,02	2·76,64	-	2·11,96
		$\Delta H_{\text{реак.}} = 126,88 \text{ кДж}$ $= 126,9 \cdot 10^3 \text{ Дж}$	$\Delta a =$ -15,03	$\Delta b =$ $- 6,5 \cdot 10^{-3}$	$\Delta c^1 = -$ $10,34 \cdot 10^5$	$\Delta c =$ $50,4 \cdot 10^{-6}$

Отримані величини підставляємо в рівняння:

$$\Delta H_{700} = 126,9 \cdot 10^3 - 15,03(700 - 298) - 86,5 \cdot 10^{-3} (700^2 - 298^2) - \frac{50,4}{3} \cdot 10^{-6} (700^3 - 298^3) + 10,34 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{298} \right) = 98,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

### Задача 9.

Розрахувати зміну ентропії при змішуванні 200 м<sup>3</sup> азоту при 700 К і 500 м<sup>3</sup> гелію при T = 300 К за P = 1 атм.

Дано:

$$V(\text{N}_2) = 200 \text{ м}^3; \quad V(\text{He}) = 500 \text{ м}^3;$$

$$T(\text{N}_2) = 700 \text{ К}; \quad T(\text{He}) = 300 \text{ К}$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

$$\Delta S = ?$$

### Розв'язання.

Розрахунок  $\Delta S$  змішення проводиться згідно рівняння  $\Delta S = - R \sum (n_i \ln x_i)$ . Це рівняння можна використовувати, якщо тиск і температура обох газів однакові. В даному випадку тиск рівний, а температура при змішенні газів вирівнюватиметься, тому необхідно знайти температуру суміші  $T_x$ . При змішенні температура азоту зменшується, тобто азот передає якусь кількість теплоти гелію, а гелій приймає цю теплоту і підвищує свою температуру. По абсолютній величині кількість теплоти одне і те ж, але знаки є різними, тому, щоб скласти рівняння теплового балансу, слідує одну з теплот узяти із зворотним знаком, тобто  $Q(\text{N}_2) = - Q(\text{He})$

Прийmemo  $C_p = \text{const}$  і розрахуємо по класичній теорії. Молярна теплоємність для двоатомних газів  $C_p = 7/2 R$ , для одноатомних  $C_p = 5/2 R$ , Дж/моль·к;  $R = 8,31 \text{ Дж/моль·к}$ ;

$$C_{p, N_2}^{3a2} = n_{N_2} \cdot C_{p, N_2} = 3,48 \cdot 10^3 \cdot 29,1 = 101 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$C_{p, He}^{3a2} = n_{He} \cdot C_{p, He} = 20,3 \cdot 10^3 \cdot 20,8 = 422 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$n_{He} = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 500}{8,31 \cdot 300} = 20,3 \cdot 10^3 \text{ моль}$$

$$n_{N_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 200}{8,31 \cdot 700} = 3,48 \cdot 10^3 \text{ моль}$$

$$x_{He} = \frac{20,3 \cdot 10^3}{20,3 \cdot 10^3 + 3,48 \cdot 10^3} = 0,85$$

$$x_{N_2} = 1 - x_{He} = 0,15$$

$$Q(N_2) = \int_{700}^{T_x} C_{p, N_2}^{3a2} dT = C_{p, N_2} (T_x - 700)$$

$$Q(He) = - \int_{300}^{T_x} C_{p, He}^{3a2} dT = -C_{p, He}^o (T_x - 300)$$

$$101 \cdot 10^3 (T_x - 700) = -422 \cdot 10^3 (T_x - 300)$$

$$T_x = 377 \text{ К}$$

При вирівнюванні температур відбулася зміна ентропії азоту і гелію

$$\Delta S_{N_2} = \int_{700}^{T_x} \frac{C_{p, N_2}^o dT}{T} = 101 \cdot 10^3 \ln \frac{377}{700} = -62,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_{He} = \int_{300}^{T_x} \frac{C_{p, He}^o dT}{T} = C_{p, He}^o \ln \frac{T_x}{300} = 422 \cdot 10^3 \ln \frac{377}{300} = 530 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

Тепер розраховуємо зміну ентропії при змішенні

$$\Delta S = -R(n_{N_2} \cdot \ln x_{N_2} + n_{He} \cdot \ln x_{He}) = -8,31 \cdot (3,48 \cdot 10^3 \ln 0,15 + 20,3 \cdot 10^3 \ln 0,85) = 82,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

Загальна зміна ентропії системи дорівнює сумі змін ентропії всіх стадій процесу

$$\Delta S = -62,5 \cdot 10^3 + 530 \cdot 10^3 + 82,3 \cdot 10^3 = 549 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

### Задача 10.

Розрахувати  $\Delta S$  реакції  $2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ SO}_3$  за стандартних умов. Чи можна зробити висновок про можливість окислення  $\text{SO}_2$  киснем за цих умов?

**Розв'язання.**

$$\Delta S_{\text{реак}} = \sum n_i S_{\text{прод}}^o - \sum n_i S_{\text{вих}}^o = 2S_{SO_3}^o - 2S_{SO_2}^o - S_{O_2}^o$$

Величини абсолютних значень ентропії беремо з довідника

$$S_{SO_3}^o = 256,69 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S_{SO_2}^o = 248,07 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \quad S_{O_2}^o = 205,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 2 \cdot 256,69 - 2 \cdot 248,07 - 205,04 = -187,8 \text{ Дж/К}$$

Набутого значення не можна використовувати для визначення можливості процесу, оскільки реакція йде за стандартних умов, тобто при  $P$  і  $T = \text{const}$ , а не в ізольованій системі.

При  $P$  і  $T = \text{const}$  слід розрахувати значення  $\Delta G$ .

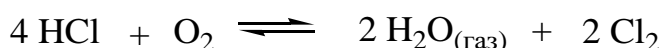
$$\Delta G_{\text{реак}}^o = \sum n_i \Delta G_{\text{прод}}^o - \sum n_i \Delta G_{\text{вих}}^o = 2 \cdot (-371,17) - 2 \cdot (300,21) = -141,9 \text{ кДж}$$

Оскільки зміна енергії Гіббса менше нуля, отже, реакція за даних умов піде в прямому напрямі.

### Задача 11.

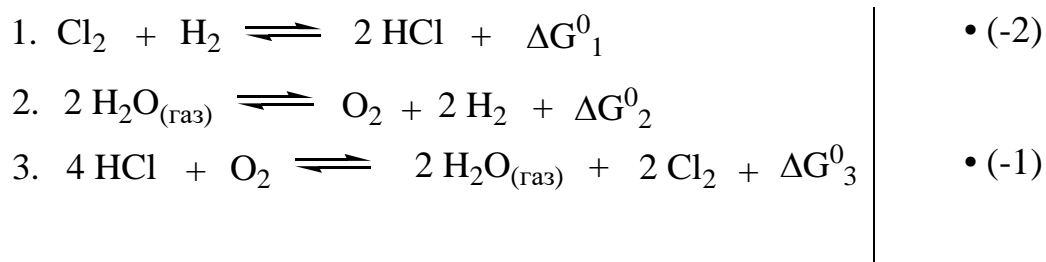
Константа рівноваги реакції  $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$

при 1000 К дорівнює  $2,67 \cdot 10^{10}$ . При цій температурі і тиску 1 атм ступінь дисоціації водяної пари дорівнює  $2,52 \cdot 10^{-7}$ . Визначити константу рівноваги реакції



### Розв'язання.

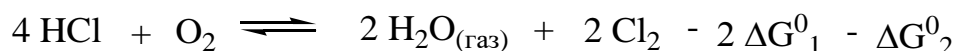
Визначаємо константу рівноваги реакції із значенням  $\Delta G^o$  для цієї реакції, яке знайдемо методом комбінування



Комбінуючи рівняння 1 і 2 необхідно отримати рівняння 3. Для цього перше рівняння помножимо на (-2), а друге на (-1). Після чого складемо ліві і



праві частини отриманих рівнянь. Бачимо, що отримане рівняння аналогічно рівнянню 3:

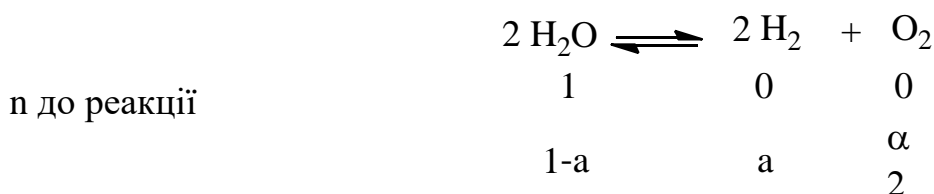


$$\text{Таким чином } \Delta G_3^0 = -2 \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$$

$$\text{По рівнянню нормальної спорідненості } \Delta G_{298}^0 = -RT \ln K$$

$$- RT \ln K_3 = 2RT \ln K_1 + RT \ln K_2 \Rightarrow K_3 = \frac{1}{K_1^2 K_2}$$

Значення  $K_1$ , дано в умові завдання, а  $K_2$  можна знайти по ступеню дисоціації (див. теоретичні пояснення)



n рівноважне

$$\Sigma n_{\text{рівн.}} = 1 + 0,5\alpha$$

$$\Delta n = 3 - 2 = 1$$

$$K_2 = K_n \left( \frac{P_{\text{заг}}}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} = \frac{\alpha^2 \cdot \alpha / 2}{(1-\alpha)^2} \cdot \frac{1}{(1+0,5\alpha)} = 8 \cdot 10^{-21}$$

$$K_3 = \frac{1}{(2,67 \cdot 10^{10})^2 \cdot 8 \cdot 10^{-21}} = 0,176$$

### Задача 12.

Константа рівноваги реакції  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  при  $360^\circ \text{C}$  дорівнює 0,015, а при  $444^\circ \text{C}$  дорівнює 0,020. Знайти середнє значення теплового ефекту реакції в цьому інтервалі температур і розрахувати константу рівноваги при  $400^\circ \text{C}$ .

Дано:

$$t_1 = 360^\circ \text{C}, T_1 = 633 \text{ K}; t_2 = 444^\circ \text{C}, T_2 = 717 \text{ K}; t_3 = 400^\circ \text{C}, T_3 = 673 \text{ K}$$

$$K_1 = 0,015; K_2 = 0,020; \Delta H = ? K_3 = ?$$

**Розв'язання.**

Інтеграція рівняння ізобари при  $\Delta H = \text{const}$  дає рівняння (1.27):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ звідки}$$

$$\Delta H = -\frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\ln \frac{0,020}{0,015}}{\frac{1}{717} - \frac{1}{633}} = 13,0 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

По цьому ж рівнянню знаходимо  $K_3$ , використовуючи знайдене значення  $\Delta H$ :

$$\ln \frac{K_3}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_3}{K_1} = -\frac{13,0 \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{673} - \frac{1}{633} \right) = 0,147$$

$$\frac{K_3}{K_1} = e^{0,147} = 1,16$$

$$K_3 = K_1 \cdot 0,16 = 0,017$$

### Задача 13.

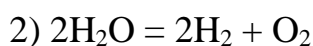
Визначити тепловий ефект реакції:



при 1000 К, якщо відома залежність  $\lg K = f(T)$  для двох реакцій:



$$\lg K_1 = \frac{9400}{T} - 1,353 \lg T + 5,0315$$



$$\lg K_2 = -\frac{24820}{T} + 3,130 \lg T - 0,301 \cdot 10^{-3} T - 4,397$$

### Розв'язання.

Складна залежність  $\lg K = f(T)$  (нелінійна) говорить про залежність теплового ефекту реакції від температури.

Для знаходження  $\Delta H$  використовуємо рівняння ізобари Вант Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \text{ звідки } \Delta H = \left( \frac{d \ln K}{dT} \right) \cdot RT^2.$$

Залежність  $\ln K = f(T)$  шуканої реакції знайдемо методом комбінування, скориставшись даними, отриманими в завданні 1, де розглядається ця ж реакція.

$$\begin{aligned} -RT \ln K_3 &= 2RT \ln K_1 + RT \ln K_2 \\ \ln K_3 &= -2 \ln K_1 - \ln K_2 \end{aligned}$$

Використовуємо співвідношення  $\ln K = 2,3 \lg K$

$$\begin{aligned} \ln K_3 &= -2 \left( \frac{9400 \cdot 2,3}{T} - 1,353 \ln T + 5,0315 \cdot 2,3 \right) - \\ &- \left( -\frac{24820 \cdot 2,3}{T} + 3,130 \ln T - 0,301 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot T - 4,397 \cdot 2,3 \right) = \\ &= \frac{13846}{T} + 5,836 \ln T + 0,692 \cdot 10^{-3} T - 13,032 \end{aligned}$$

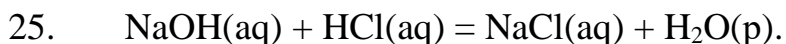
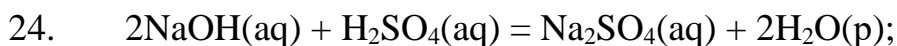
$$\frac{d \ln K_3}{dT} = -\frac{13846}{T^2} + \frac{5,836}{T} + 0,692 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H = \left( \frac{d \ln K_3}{dT} \right) \cdot RT^2 = -13846 \cdot R + 5,836 \cdot RT + 0,692 \cdot 10^{-3} \cdot RT^2 = -60,8 \text{ кДж}$$

## ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

Обчислити теплові ефекти наступних хімічних реакцій в розчинах за температури 298 К через стандартні ентальпії утворення хімічних сполук та іонів.

1.  $3\text{Cu(тв)} + 8\text{HNO}_3(\text{aq}) = 3\text{Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NO}(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{п});$
2.  $2\text{As(тв)} + 5\text{Cl}_2(\text{г}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{п}) = 2\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) + 10\text{HCl}(\text{п});$
3.  $\text{NO}(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) = 2\text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{п});$
4.  $2\text{HNO}_2(\text{aq}) + 2\text{HI}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{тв}) + 2\text{NO}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{п});$
5.  $\text{Ag(тв)} + \text{FeCl}_3(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{п}) + \text{FeCl}_2(\text{aq});$
6.  $\text{SO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{п}) + \text{NO}(\text{г}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{NO}(\text{г});$
7.  $3\text{P(тв)} + 5\text{HNO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{п}) = 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 5\text{NO}(\text{г});$
8.  $2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{п}) = \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_2(\text{aq});$
9.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 6\text{HCl}(\text{aq}) = 2\text{AlCl}_3(\text{aq}) + 3\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq});$
10.  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{Ca(OH)}_2(\text{тв}) = \text{CaCO}_3(\text{п}) + 2\text{NaOH}(\text{aq});$
11.  $3\text{Hg}(\text{п}) + 8\text{HNO}_3(\text{aq}) = 3\text{Hg(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NO}(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{п});$
12.  $2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{Hg(NO}_3)_2(\text{aq}) = 2\text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{HgO(тв)} + \text{H}_2\text{O}(\text{п});$
13.  $\text{CaSO}_4(\text{тв}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq});$
14.  $2\text{KMnO}_4(\text{aq}) + 16\text{HCl}(\text{aq}) = 2\text{KCl}(\text{aq}) + 2\text{MnCl}_2(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{п}) + 5\text{Cl}_2(\text{г});$
15.  $10\text{FeSO}_4(\text{aq}) + 2\text{KMnO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 2\text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{п});$
16.  $\text{Cu(тв)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{п});$
17.  $\text{I}_2(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{п}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = 2\text{HI}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq});$
18.  $2\text{HMnO}_4(\text{aq}) + 5\text{HNO}_2(\text{aq}) = 2\text{Mn(NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{п});$
19.  $2\text{NO}_2(\text{г}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) = \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{п});$
20.  $\text{MnO}_2(\text{тв}) + 4\text{HCl}(\text{aq}) = \text{MnCl}_2(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{п});$
21.  $3\text{Fe(NO}_3)_2(\text{aq}) + 4\text{HNO}_3(\text{aq}) = 3\text{Fe(NO}_3)_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{п});$
22.  $2\text{Li(тв)} + \text{CuSO}_3(\text{aq}) = \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Cu(тв)};$
23.  $\text{Cu(тв)} + 2\text{AgNO}_3(\text{aq}) = \text{Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{Ag(тв)};$



26. Мальтоза (дисахарид) може бути гідролізована на 2 молекули глюкози (моносахариди) у відповідності з рівнянням:

27. Обчислити ентропію 10 моль оксиду вуглецю (II) при температурі 473 К і тиску 50,65 МПа, якщо стандартна ентропія газу 197,55 Дж / (моль • К), а середня теплоємність при постійному тиску 29,14 Дж / (моль • К).

28. Водень об'ємом 0,05 м нагрівається від 273 до 373 К, при зростанні тиску від 101,3 до 506,5 кПа. Знайти зміну внутрішньої енергії і ентропії, вважаючи газ ідеальним.

29. Якому кінцевому обсягом відповідає зміна ентропії 80,3 Дж / (моль • К) в процесі ізотермічного розширення 2 моль ідеального газу, що займає об'єм 0,042 м<sup>3</sup>.

30. У посудину, що містить 1 кг води, при 253 К занурена залізна пластинка масою 0,01 кг, нагріта до 473 К. Чому дорівнює зміна ентропії, якщо теплоємність заліза 25,5 Дж / (моль • К), а води 27,86 Дж / (моль • К).

31. Розрахувати зміна ентропії в процесі змішання 5 кг води при температурі 353 К з 10 кг води при температурі 290 К, якщо теплоємність води вважати постійною і рівною 75,3 Дж / (моль • К).

32. Обчислити зміну ентропії при охолодженні 12 кг кисню від 290 до 233 К з підвищенням тиску від 101,3 до 607,8 кПа, якщо молярна теплоємність кисню  $31,46 + 3,89 \cdot 10^{-3}T$  Дж / (моль • К).

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *Основна:*

1. Chemical thermodynamics in pharmacy. (Хімічна термодинаміка у фармації). Навчальний посібник до практичних занять для студентів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А. Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, [ та ін.].– Запоріжжя: ЗДМУ, 2015. – 73 с.
2. Застосування основних положень фізичної і колоїдної хімії у фармації та технології парфумерно-косметичних засобів: навчально-методичний посібник / А.Г. Каплаушенко, Г.В. Чернега, [ та ін.]. – Запоріжжя: ЗДМУ, 2015. – 478 с.
3. Словник фізико-хімічних термінів для студентів фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, С.О. Похмьолкіна, [ та ін.]. – Запоріжжя: ЗДМУ, 2015. – 72 с.
4. Фізична та колоїдна хімія: збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський, [ та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.
5. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид., випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.
6. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для студентів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ». [Електронне видання] / А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак – Запоріжжя, 2016. (150 Mb).
7. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ» заочної форми навчання / А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак, [ та ін.]. – Запоріжжя, 2017. – 73 с.

*Додаткова:*

1. Білий О. В., Біла Л. М. Задачі з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. - Київ: Фітосоціоцентр, 2010. - 490 с.
2. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
3. Збірник тестових завдань для складання ліцензійного іспиту. Фармація "Крок 1" / З. І. Акімова [та ін.]. - Київ : [б. в.], 2016. - 20 с.
4. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. - Львів : Видавництво ЛНУ ім. І. Франка, 2007. - 800 с.
5. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. – Полтава, 2018. – 224 с.
6. Лебідь В. І. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Харків : Гімназія, 2008. - 478 с.
7. Манк В.В. Фізична хімія. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 170 с.
8. Медична хімія / під ред. проф. В.О. Калібабчука. – Київ: Інтермед. - 2013.
9. Мороз, А. С. Медична хімія : підруч. для студ. вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації. - Вінниця : Нова книга, 2008. - 776 с.
10. Олексенко, Л. П. Фізична хімія міжфазних явищ : навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. / Л. П. Олексенко. - К. : Видавництво КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. - 270 с.
11. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. – Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. – 120 с.
12. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – Москва: Высшая школа, 2001. – 527 с.
13. Фізична і колоїдна хімія / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 495 с.

14. Фізична хімія : навч. посіб. для студ. баз. напрямку "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.

15. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.]. - Київ : ІНК ОС, 2007. - 196 с.

16. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова; за ред. : А. - Київ : Центр учбової літератури, 2008. - 496 с.

17. Физическая химия: Учебник. в 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / под ред. К.С. Краснова. - 3-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2001. - 512 с.

18. Хімія: визначення, поняття, терміни : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / О. В. Білий, В. І. Бойко, Л. М. Біла. - Черкаси : Третьяков О. М., 2018. - 507 с.

19. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Київ : Кн. вид-во НАУ, 2007. - 646 с.