

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ



Фізична та колоїдна хімія  
**ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА**

Методичний посібник з дисципліни для викладачів

Запоріжжя

2026

УДК 544(072)  
Ф50

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та  
рекомендовано для використання в освітньому процесі  
(протокол № 3 від « 26 » лютого 2026 р.)*

**Автори:**

*А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк, Д.В. Довбня,  
Д.Л. Усенко*

**Рецензенти:**

**Б.С. Бурлака** – професор кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор;

**Р.О. Щербина** – професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор.

**Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка:**

Ф50 методичний посібник для викладачів спеціальності І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» / А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк [та ін]. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2026. – 109 с.

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для проведення занять зі студентами вищих фармацевтичних навчальних закладів III-IV рівнів акредитації для спеціальностей І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» затвердженої наказом МОН. Методичний посібник побудовано виходячи із загальних тем фізичної та колоїдної хімії.

Методичний посібник призначений для використання при веденні занять з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»

**УДК 544(072)**

© Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І.,  
Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В., Усенко Д.Л.,  
2026

©Запорізький державний медико-  
фармацевтичний університет, 2026

## ЗМІСТ

<b>I. ВСТУП</b> .....	5
<b>II. АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ</b> .....	7
<b>III. НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №1</b> .....	8
<b>IV. ВИХОВНА МЕТА</b> .....	10
<b>V. БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МІЖПРЕДМЕТНІ ІНТЕГРАЦІЇ</b> .....	11
<b>VI. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ</b> .....	12
<b>VII. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ</b> .....	13
<b>VIII. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ</b> .....	15
<b>IX. ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ</b> .....	17
<i>Приклади вирішення завдань</i> .....	19
<b>X. НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №2</b> .....	31
<b>XI. ВИХОВНА МЕТА</b> .....	33
<b>XII. БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МЕЖПРЕДМЕТНІ ІНТЕГРАЦІЇ</b> .....	34
<b>XIII. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ</b> .....	35
<b>XIV. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ</b> .....	36
<b>XV. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ</b> .....	38
<b>XVI. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ</b> .....	41
<b>1. ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ ЗА ТЕМОЮ ЗАНЯТТЯ</b> .....	46
1.1 <i>Предмет, розділи та методи фізичної хімії</i> .....	46
1.2 <i>Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки</i> .....	48
1.3 <i>Форми обміну енергією: теплота та робота</i> .....	53
1.4 <i>Перший закон термодинаміки, теплоємність</i> .....	54
1.5 <i>Розрахунок теплоти і роботи в основних термодинамічних процесах</i> .....	57
<b>2. ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ</b> .....	58
2.1 <i>Теплові ефекти хімічних реакцій</i> .....	58
2.2 <i>Закон Гесса</i> .....	60
2.3 <i>Термохімічні розрахунки, наслідки з закону Гесса</i> .....	63
2.4 <i>Залежність теплового ефекту реакції від температури</i> .....	66
<b>3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ</b> .....	68
3.1 <i>Зміст другого закону термодинаміки</i> .....	68
3.2 <i>Змінення ентропії у основних термодинамічних процесах</i> .....	70
3.3 <i>Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки</i> .....	72
<b>4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ</b> .....	74
4.1 <i>Термодинамічні потенціали</i> .....	74
4.2 <i>Умови рівноваги системи</i> .....	78
4.3 <i>Рівняння Гіббса-Гельмгольца</i> .....	80
4.4 <i>Поняття про третій закон термодинаміки</i> .....	82
<b>5. ХІМІЧНА РІВНОВАГА</b> .....	84
5.1 <i>Константа хімічної рівноваги</i> .....	84
5.2 <i>Визначення виходу продуктів реакції</i> .....	89

<i>5.3. Зміщення стану рівноваги. принцип Ле-Шательє .....</i>	<i>92</i>
<i>5.4 Залежність константи рівноваги від температури, рівняння ізобари реакції .....</i>	<i>94</i>
<i>5.5 Розрахунки констант хімічної рівноваги.....</i>	<i>95</i>
<b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА .....</b>	<b>106</b>

## I. ВСТУП

Хімічна термодинаміка є одним із фундаментальних і водночас найважливіших розділів фізичної хімії, що формує теоретичну основу для кількісного опису енергетичних перетворень у хімічних та біохімічних процесах. Вона дозволяє встановити закономірності перебігу реакцій, визначити їх енергетичні характеристики, напрям самодовільного протікання та умови досягнення рівноваги. Особливе значення хімічна термодинаміка має для фармацевтичної науки й практики, оскільки більшість процесів синтезу, зберігання та застосування лікарських засобів супроводжуються складними енергетичними та фазовими перетвореннями. Головною метою вивчення хімічної термодинаміки є розв'язання фундаментальних завдань хімії та хімічної технології, зокрема кількісне обчислення теплових та енергетичних ефектів хімічних реакцій, що відбуваються під час отримання фармацевтичних субстанцій, а також у біологічних системах організму людини. Закони термодинаміки дають змогу визначити можливість самодовільного перебігу фізико-хімічних процесів за заданих умов, оцінити вплив температури, тиску та складу системи на їх напрямок і встановити оптимальні параметри, за яких забезпечується максимальний вихід продуктів і стабільність кінцевих форм.

Знання основ хімічної термодинаміки є необхідною теоретичною базою для глибокого розуміння хімічних процесів, аналізу рівноваги, фазових переходів та обґрунтованого вибору шляхів інтенсифікації технологічних і біохімічних реакцій. Водночас викладання цієї дисципліни для студентів фармацевтичних спеціальностей часто ускладнюється недостатньою кількістю навчально-методичної літератури, адаптованої до специфіки фармацевтичної освіти та обсягу теоретичного матеріалу, передбаченого навчальними програмами. Окремі важливі питання, зокрема термодинаміка хімічної рівноваги, нерідко виносяться на самостійне вивчення, що потребує чітко структурованого та методично вивіреного навчального супроводу.

Запропонований авторами навчально-методичний посібник з хімічної термодинаміки є спробою систематизувати та доступно подати основні теоретичні положення цього розділу фізичної хімії з урахуванням сучасних наукових підходів і потреб фармацевтичної освіти. Під час підготовки посібника використано матеріали провідних підручників, задачників, монографій і довідкових видань. Увесь матеріал адаптовано відповідно до сучасної наукової термінології, загальноприйнятих позначень і одиниць вимірювання фізичних величин за міжнародною системою СІ, із дотриманням правил їх коректного написання та використання.

Навчально-методичний посібник містить теоретичний матеріал, запитання для самопідготовки, завдання для контролю знань, приклади розв'язання типових задач, задачі для самостійної роботи, а також лабораторні роботи, що виконуються під час практичних занять. Видання призначене для студентів денної та заочної форм навчання, які навчаються за спеціальностями «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» і вивчають дисципліну «Фізична та колоїдна хімія».

## II. АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ

Термодинамічні закономірності та методи є універсальним інструментом для вивчення широкого кола хімічних, біохімічних і біологічних процесів, оскільки всі вони пов'язані з перетворенням, передаванням і розподілом енергії. Закони хімічної термодинаміки дозволяють кількісно описувати енергетичні ефекти реакцій, встановлювати умови їх перебігу та прогнозувати напрям самодовільних процесів у хімічних і біологічних системах.

Особливу актуальність вивчення хімічної термодинаміки має для фармацевтичної та парфумерно-косметичної галузей. Процеси синтезу лікарських речовин, формування лікарських форм, стабілізації препаратів, а також виготовлення парфумерно-косметичних засобів безпосередньо залежать від енергетичних характеристик системи, фазових рівноваг, теплових ефектів реакцій і взаємодії компонентів. Застосування термодинамічних підходів дає змогу науково обґрунтовано підбирати умови технологічних процесів, забезпечувати їх ефективність, безпечність і стабільність кінцевого продукту.

Вивчення даної теми дозволяє студентам зрозуміти та передбачити напрям перебігу хімічних реакцій, оцінювати можливість їх самодовільного здійснення за заданих умов, визначати теплові ефекти реакцій, енергію утворення та розриву хімічних зв'язків у молекулах. Крім того, знання термодинамічних критеріїв рівноваги є необхідним для аналізу біохімічних процесів, що відбуваються в організмі людини, зокрема метаболічних і ферментативних реакцій.

Таким чином, актуальність теми «Хімічна термодинаміка» зумовлена її фундаментальним значенням для формування наукового світогляду майбутніх фахівців фармацевтичного та парфумерно-косметичного профілю, а також її широким практичним застосуванням у професійній діяльності.

### III. НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №1

#### *Навчальна мета:*

1. Ознайомити студентів із першим законом термодинаміки та основними положеннями, що ґрунтуються на його застосуванні до хімічних і біохімічних процесів.
2. Сформувати вміння виконувати вимірювання та розрахунки, пов'язані з визначенням теплових ефектів хімічних реакцій.
3. Набути практичних навичок експериментальної роботи з найпростішими калориметричними приладами під час дослідження теплових ефектів реакцій.
4. Оволодіти методиками визначення теплоти реакції нейтралізації та аналізу отриманих експериментальних даних.
5. Навчитися оцінювати достовірність результатів вимірювань і розрахунків, враховуючи можливі похибки експерименту.

#### *Необхідно знати:*

- класифікацію термодинамічних систем (відкриті, закриті, ізольовані);
- основні параметри стану термодинамічних систем;
- перший закон термодинаміки, поняття внутрішньої енергії та ентальпії;
- енергетичні характеристики хімічних і біохімічних процесів.

#### *Необхідно вміти:*

- вимірювати температуру розчину або реакційної суміші;
- користуватися калориметричними приладами та магнітною мішалкою;

- виконувати термохімічні розрахунки, у тому числі для оцінки калорійності харчових продуктів і складання раціональних та лікувальних дієт;
- визначати достовірність проведених вимірювань і розрахунків та аналізувати джерела похибок.

#### **IV. ВИХОВНА МЕТА**

Формування у студентів відповідального ставлення до проведення експериментальних досліджень та отриманих результатів, усвідомлення значення достовірності й відтворюваності експериментальних даних у науковій і професійній діяльності. Розвиток умінь самостійно користуватися навчальною, науковою та довідковою літературою, критично аналізувати результати експериментів, інтерпретувати їх з позицій хімічної термодинаміки та робити обґрунтовані наукові висновки. Формування навичок академічної доброчесності, точності, уважності та культури наукового мислення, необхідних для майбутньої професійної діяльності фахівця фармацевтичного та парфумерно-косметичного профілю.

## V. БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МІЖПРЕДМЕТНІ ІНТЕГРАЦІЇ

Дисципліни	Отримані навички
<p><b>Попередні:</b> Органічна хімія</p>	<p>Класифікувати органічні речовини за будовою та складом. Описувати властивості органічних речовин. Визначати функціональні групи.</p>
<p>Неорганічна хімія</p>	<p>Знання класів хімічних сполук. Уміння визначати ступінь окислення елемента в складній речовині. Знання способів вираження концентрації розчинів. Класифікувати хімічні реакції за механізмом.</p>
<p><b>Подальші:</b> Біохімія, Технологія лікарських та парфумерно-косметичних засобів, Фармацевтична хімія, Загальна гігієна</p>	<p>Методи вивчення обміну речовин і енергії, розрахунок калорійності продуктів та ін. Розрахунок умов виготовлення лікарських та парфумерно-косметичних засобів. Розрахунок умов аналітичних реакцій на лікарські та парфумерно-косметичні засоби.</p>

## VI. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ

1. Термодинамічна система та її оточення. Параметри стану системи. Екстенсивні та інтенсивні властивості. Функції стану термодинамічної системи.
2. Внутрішня енергія, теплота і робота. Формулювання та математичний вираз першого закону термодинаміки.
3. Обчислення теплоти і роботи в різних термодинамічних процесах. Взаємозв'язок ізобарного та ізохорного теплових ефектів.
4. Закон Гесса. Його термодинамічне обґрунтування та практичне застосування.
5. Стандартний тепловий ефект хімічної реакції. Стандартна теплота утворення та стандартна теплота згоряння хімічних сполук.
6. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за стандартними теплотами утворення та згоряння.
7. Теплоємність речовин. Істинна та середня теплоємність. Зв'язок між теплоємністю за сталого тиску і сталого об'єму.
8. Колориметричний метод визначення теплових ефектів. Будова та принцип дії колориметра. Визначення постійної колориметра.

## VII. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

№	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання
1а	Організаційні заходи	1 хв.		
1б	Постанова навчальної мети і мотивації	1 хв.		
1в	Контроль початкового рівня знань	7 хв.	Усне опитування	
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, Протокол практичної роботи, хім. посуд, колориметр, реактиви, тести, комп'ютери
2а	Визначати теплоту нейтралізації кислоти основою.	20 хв.	Контроль в присутності викладача	
2б	Оформлення результатів дослідження	20 хв.	Усне опитування	
2в	Вирішення задач	10 хв.	Усне опитування	
2г	Контроль кінцевого рівня знань	22	Усне опитування	
3	Заключний етап	10%		

3а	Перевірка та підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	5 хв.	Оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	2 хв		

## VIII. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

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

1. Визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти та сильної основи проводять у калориметричній установці, яка забезпечує мінімальні теплові втрати в навколишнє середовище.

2. За допомогою мірної колби в калориметричній стакан наливають 150 мл 0,4 М розчину соляної кислоти (HCl). Сліди кислоти, що залишилися на стінках колби, змивають у калориметр невеликою кількістю дистильованої води. У мірний циліндр відмірюють 12 мл 6 М розчину гідроксиду калію (KOH).

3. У калориметричній стакан опускають сердечник магнітної мішалки, вмикають блок живлення установки та, обертаючи ручку регулювання, встановлюють оптимальну швидкість перемішування, за якої забезпечується рівномірний розподіл температури в системі.

4. Вибирають та фіксують час роботи електричного нагрівача, необхідний для подальшого визначення теплових характеристик калориметричної установки.

5. Визначають тепловий хід калориметричної установки, реєструючи покази температури та заносючи їх до таблиці 1 через кожні 30 с протягом 5 хв.

6. Через лійку в калориметричній стакан швидко додають 12 мл 6 М розчину KOH і з цього моменту реєструють зміну температури калориметричної системи з мінімальними часовими інтервалами (5–10 с). Після стабілізації температури продовжують фіксацію показів протягом 5 хв, здійснюючи вимірювання через кожні 30 с.

7. На основі отриманих експериментальних даних визначають теплову постійну (теплове значення) калориметричної установки.

8. За результатами вимірювань будують графік залежності температури калориметричної системи від часу або виконують його побудову з використанням комп'ютерних програм.

## ІХ. ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

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

- $3\text{Cu (s)} + 8\text{HNO}_3 \text{ (aq)} = 3\text{Cu (NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 2\text{NO (g)} + 4\text{H}_2\text{O (l)};$
- $2\text{As (s)} + 5\text{Cl}_2 \text{ (g)} + 8\text{H}_2\text{O (l)} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 \text{ (aq)} + 10\text{HCl (l)};$
- $\text{NO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} + 2\text{NaOH (aq)} = 2\text{NaNO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)};$
- $2\text{HNO}_2 \text{ (aq)} + 2\text{HI (aq)} = \text{J}_2 \text{ (s)} + 2\text{NO (s)} + 2\text{H}_2\text{O (l)};$
- $\text{Ag (s)} + \text{FeCl}_3 \text{ (aq)} = \text{AgCl (s)} + \text{FeCl}_2 \text{ (aq)};$
- $\text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + \text{NO (g)};$
- $3\text{P (s)} + 5\text{HNO}_3 \text{ (aq)} + 2\text{H}_2\text{O (l)} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (aq)} + 5\text{NO (g)};$
- $2\text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} = \text{HNO}_3 \text{ (aq)} + \text{HNO}_2 \text{ (aq)};$
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (aq)} + 6\text{HCl (aq)} = 2\text{AlCl (aq)} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)};$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} + \text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)} + 2\text{NaOH (aq)};$
- $3\text{Hg (l)} + 8\text{HNO}_3 \text{ (aq)} = 3\text{Hg(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 2\text{NO (g)} + 4\text{H}_2\text{O (l)};$
- $2\text{NaOH (aq)} + \text{Hg(NO}_3)_2 \text{ (aq)} = 2\text{NaNO}_3 \text{ (aq)} + \text{HgO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)};$
- $\text{CaSO}_4 \text{ (s)} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)};$
- $2\text{KMnO}_4 \text{ (aq)} + 16\text{HCl (aq)} = 2\text{KCl (aq)} + 2\text{MnCl}_2 \text{ (aq)} + 8\text{H}_2\text{O (l)} + 5\text{Cl}_2$   
(g);
- $10\text{FeSO}_4 \text{ (aq)} + 2\text{KMnO}_4 \text{ (aq)} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (aq)} +$   
 $2\text{MnSO}_4 \text{ (aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + 8\text{H}_2\text{O (l)};$
- $\text{Cu (s)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} = \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (l)};$
- $\text{I}_2 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} = 2\text{HI (aq)} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)};$
- $2\text{HMnO}_4 \text{ (aq)} + 5\text{HNO}_2 \text{ (aq)} = 2\text{Mn(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + \text{HNO}_3 \text{ (aq)} + 3\text{H}_2\text{O (l)};$
- $2\text{NO}_2 \text{ (g)} + 2\text{NaOH (aq)} = \text{NaNO}_3 \text{ (aq)} + \text{NaNO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)};$
- $\text{MnO}_2 \text{ (s)} + 4\text{HCl (aq)} = \text{MnCl}_2 \text{ (aq)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)};$
- $3\text{Fe(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 4\text{HNO}_3 \text{ (aq)} = 3\text{Fe(NO}_3)_3 \text{ (aq)} + \text{NO (g)} + 2\text{H}_2\text{O (l)};$
- $2\text{Li (s)} + \text{CuSO}_3 \text{ (aq)} = \text{Li}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + \text{Cu (s)};$
- $\text{Cu (s)} + 2\text{AgNO}_3 \text{ (aq)} = \text{Cu(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 2\text{Ag (s)};$

24.  $2\text{NaOH (aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$ ;
25.  $\text{NaOH (aq)} + \text{HCl (aq)} = \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$ .
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 зміну 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).

## Приклади вирішення завдань

Вирішуючи задачу, слід записати окрім повної умови і коротку, 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:

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

### Розв'язання:

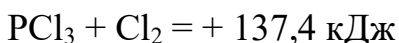
з наслідку закону Гесса:

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

### Задача 2.

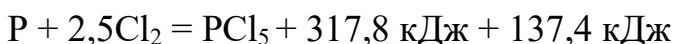
Визначити теплоту утворення  $PCl_5$ , якщо відомі теплові ефекти реакцій.

Дано:



### Розв'язання:

за законом Гесса можна скласти дані термохімічного рівняння:



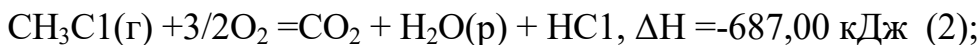
т.ч. тепловий ефект реакції  $Q=455,2 \text{ кДж}$

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

### Завдання 3.

Обчисліть тепловий ефект реакції  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ , 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:

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

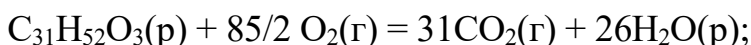
$$\Delta H_x = -890,31 + 2(-92,31) + 687,0 + 285,83 = -102,1 \text{ кДж/моль.}$$

### Завдання 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  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$ :

$$\Delta H_{f(C_3H_5O_3)}^0 = 31\Delta H_{f(CO_2)}^0 + 26\Delta H_{f(H_2O)}^0 - \Delta H$$

$$\Delta H_{f(C_3H_5O_3)}^0 = 31(-393,51) + 36(-285,83) + 18535,1 = -1095,29 \text{ кДж/моль}$$

### Завдання 5.

Середня питома теплоємність бензолу в інтервалі температур  $0 \div 80^\circ\text{C}$  становить  $1,745 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$ . Молярна теплоємність ацетилену в тому ж температурному інтервалі становить  $43,93 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ . Тепловий ефект реакції  $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{р})$  за стандартних умов дорівнює  $-630,8 \text{ кДж}$ . Розрахуйте тепловий ефект цієї реакції при  $75^\circ\text{C}$ .

**Розв'язання.** Тепловий ефект при  $75^\circ\text{C}$  обчислюємо за рівнянням Кірхгофа, враховуючи, що середні теплоємності речовин у досліджуваному інтервалі температур вважаються сталими:

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

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

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

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

### Завдання 6.

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

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ кг}$$

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

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

$$P = 1 \text{ атм}$$

$$Q = ?$$

**Розв'язання.** Процес складається з двох стадій:

1 - нагрівання води від  $298 \text{ К}$  до температури кипіння при  $1 \text{ атм}$ , тобто до  $373 \text{ К}$ ;

2 - випаровування води при 373 К і 1 атм.

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

$$n(H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{2 \cdot 10^3}{18} = 111 \text{ моль}$$

$$Q = nQ = n \left( \int_{T_1}^{T_{\text{кип}}} C_p^{\text{pid}} dT + \Delta H_{H_2O}^{\text{вип}} \right)$$

З довідника знаходимо коефіцієнти інтерполяційного рівняння:

$C_p = a + bT + cT^2$  і підставляємо в рівняння для  $Q$

	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$H_2O_{373}^{\text{жс}}$	39,2	76,64	11,96

$$a = 39,2$$

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

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

$$\begin{aligned} Q &= 111 \cdot \left[ \int_{298}^{373} (39,2 + 76,63 \cdot 10^{-3} T + 11,96 \cdot 10^{-6} T^2) dT + 40,59 \cdot 10^3 \right] = \\ &= 111 \cdot \left[ 39,2(373 - 298) + \frac{76,63 \cdot 10^{-3}}{2} (373^2 - 298^2) + 11,96 \cdot 10^{-6} (373^3 - 298^3) + \right. \\ &\quad \left. + 40,59 \cdot 10^3 \right] = 5,0 \cdot 10^3 \text{ кДж} \end{aligned}$$

### Завдання 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:

$$m(O_2) = 100 \text{ г}$$

$$T_1 = 298 \text{ К}$$

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

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

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

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

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

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{100}{32} = 3,1 \text{ моль}$$

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

$$W = -4,0 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Кінцеву температуру знаходимо, використовуючи рівняння стану:

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

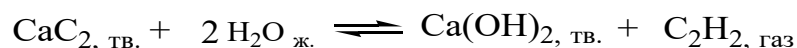
Зміна ентальпії не залежить від зміни тиску або об'єму, а визначається лише зміною температури.

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

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

### Завдання 8.

Обчислити тепловий ефект реакції



при 700 К : 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.

$$\Delta H_{298} = \sum n_i \Delta H_{\text{прод}}^f - \sum n_i \Delta H_{\text{вих}}^f = \Delta H_{\text{Ca(OH)}_2}^f + \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^f - \Delta H_{\text{CaC}_2}^f - 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}}}^f =$$

$$= -985,12 + 226,75 - (-59,83) - 2(-285,83) = 126,9 \text{ кДж} = 126 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

$$\Delta C_P = C_{PCa(OH)_2}^0 + C_{PC_2H_2}^0 - C_{PCaC_2}^0 - 2C_{PH_2O}^0 =$$

$$= 87,49 + 43,93 - 62,72 - 2 \cdot 75,30 = -81,9 \text{ Дж/К}$$

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

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

$$Q_P = Q_V + W_{розш.}$$

$$\Delta H = \Delta U + W_{розш.}$$

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

$\Delta n$  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	$b \cdot 10^3$	$c^1 \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
Продукти	Ca(OH) <sub>2</sub>	-985,12	105,19	12,01	-19,00	-
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+226,75	26,4	66,65	-	-26,48
Вихідні	CaC <sub>2</sub>	-59,83	68,62	11,88	-8,66	-
	2H <sub>2</sub> O	-2285,83	239,02	276,64	-	211,96
		$\Delta H_{\text{реак.}} = 126,88$ кДж = $126,9 \cdot 10^3$ 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:

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

$$+ 10,34 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{298} \right) = 98,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

### Завдання 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:

$$V(N_2) = 200 \text{ м}^3; V(\text{He}) = 500 \text{ м}^3;$$

$$T(N_2) = 700 \text{ К}; T(\text{He}) = 300 \text{ К}$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

$$\Delta S = ?$$

**Рішення.** Розрахунок  $\Delta S$  змішення проводиться по рівнянню  $\Delta S = - R \sum (n_i \ln x_i)$ . 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  $Q(N_2) = - Q(\text{He})$ .

Приймемо  $C_p = \text{const}$  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;  $R = 8,31$  Дж/моль·к;

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

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

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

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

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

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

$$Q(N_2) = \int_{700}^{T_x} C_p^{3az}(N_2) dT = C_p(N_2)(T_x - 700)$$

$$Q(He) = - \int_{300}^{T_x} C_p^{3az}_{He} dT = -C_{pHe}^o (T_x - 300)$$

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

$$T_x = 377 \text{ K}$$

При вирівнюванні температур відбулася зміна ентропії азоту і гелію:

$$\Delta S_{N_2} = \int_{700}^{T_x} \frac{C_{pN_2}^o dT}{T} = 101 \cdot 10^3 \ln \frac{377}{700} = -62,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_{He} = \int_{300}^{T_x} \frac{C_{pHe}^{ш} dT}{T} = C_p^{ш} \ln \frac{T_x}{T_{He}} = 422 \cdot 10^3 \ln \frac{377}{300} = 530 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

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:

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

### Завдання 10.

Розрахувати  $\Delta S$  реакції  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$  за стандартних умов. Чи можна зробити висновок про можливість окислення  $SO_2$  киснем за цих умов?

$$\text{Рішення. } \Delta S_{reak} = \sum n_i S_{prod}^o - \sum n_i S_{вих}^o = 2S_{SO_3}^o - 2S_{SO_2}^o - S_{O_2}^o$$

Величини абсолютних значень ентропії беремо з довідника:

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

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

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

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.

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

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

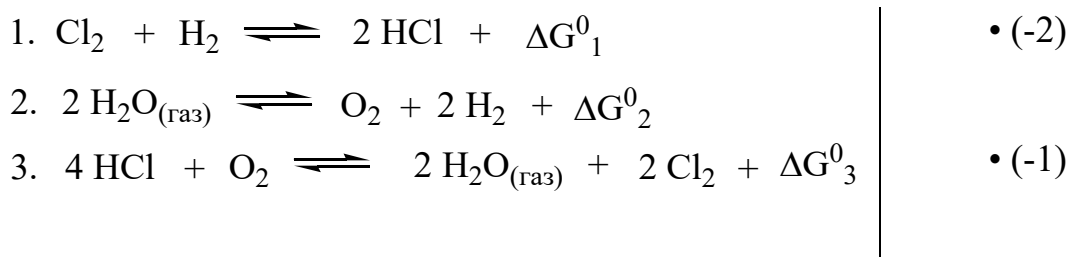
### Завдання 11.

Константа рівноваги реакції  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$

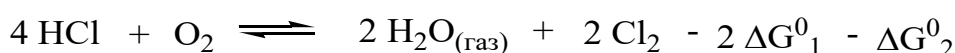
при 1000 К дорівнює  $2,67 \cdot 10^{10}$ . При цій температурі і тиску 1 атм ступінь дисоціації водяної пари дорівнює  $2,52 \cdot 10^{-7}$ . Визначити константу рівноваги реакції:



**Рішення.** Визначаємо константу рівноваги реакції із значенням  $\Delta G^0$  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:

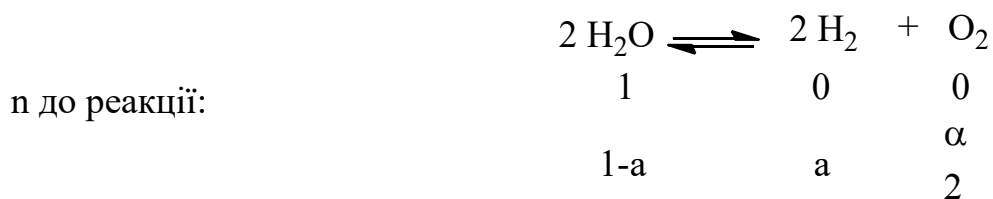


Таким чином  $\Delta G^0_3 = -2 \Delta G^0_1 - \Delta G^0_2$

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

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

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



п рівноважне:

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

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

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

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

### Завдання 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:

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

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

**Рішення.** 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  $\Delta H$ :

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

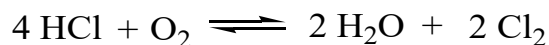
$$\ln \frac{K_3}{K_1} = -\frac{13,010^3}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{673} - \frac{1}{633} \right) = 0,147$$

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

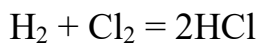
$$K_3 = K_1 \cdot 0,16 = 0,017$$

### Завдання 13.

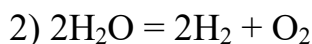
Визначити тепловий ефект реакції:



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



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



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

**Рішення.** 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:  $-RT \ln K_3 = 2RT \ln K_1 + RT \ln K_2$  Використовуємо співвідношення  
 $\ln K_3 = -2 \ln K_1 - \ln K_2$

$$\ln K = 2,31 \lg K$$

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

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

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

## X. НАВЧАЛЬНА МЕТА ЗАНЯТТЯ №2

### *Навчальна мета:*

1. Ознайомити студентів з основами другого та третього законів термодинаміки, а також з теоретичними положеннями, що ґрунтуються на цих законах.
2. Сформувати вміння виконувати експериментальні вимірювання та термодинамічні розрахунки, пов'язані з оцінкою теплових ефектів процесів.
3. Набути практичних навичок роботи з найпростішими калориметричними приладами під час дослідження термодинамічних процесів.
4. Оволодіти методиками визначення теплоти гідратоутворення та аналізу відповідних експериментальних даних.
5. Навчитися оцінювати достовірність отриманих результатів, враховуючи похибки вимірювань і коректність розрахунків.

### *Необхідно знати:*

- поняття про самодовільні та несамодовільні процеси;
- другий закон термодинаміки, поняття ентропії, термодинамічних потенціалів;
- термодинамічні умови рівноваги та критерії спрямованості самодовільних процесів;
- застосування основних законів термодинаміки до хімічних і біохімічних процесів в організмі людини.

### *Необхідно вміти:*

- вимірювати температуру розчину або реакційної суміші;
- користуватися калориметричними приладами та магнітною мішалкою;

- аналізувати експериментальні дані та визначати достовірність проведених вимірювань і розрахунків.

## **XI. ВИХОВНА МЕТА**

Формування у студентів відповідального та свідомого ставлення до виконання експериментальних досліджень, усвідомлення важливості достовірності, точності й відтворюваності результатів у науковій та професійній діяльності. Розвиток умінь самостійно користуватися навчальною, науковою та довідковою літературою, критично аналізувати отримані експериментальні дані, інтерпретувати їх з позицій термодинамічних закономірностей і робити обґрунтовані висновки. Виховання академічної доброчесності, уважності, аналітичного мислення та культури наукової праці, необхідних для майбутньої професійної діяльності фахівця фармацевтичного та парфумерно-косметичного профілю.

## ХІІ. БАЗОВИЙ РІВЕНЬ. МЕЖПРЕДМЕТНІ ІНТЕГРАЦІЇ

Дисципліни	Отримані навички
<b>Попередні:</b> Органічна хімія	Класифікувати органічні речовини за будовою та складом. Описувати властивості органічних речовин. Визначати функціональні групи.
Неорганічна хімія	Знання класів хімічних сполук. Уміння визначати ступінь окислення елемента в складній речовині. Знання способів вираження концентрації розчинів. Класифікувати хімічні реакції за механізмом.
<b>Подальші</b> Біохімія, Технологія лікарських та парфумерно- косметичних засобів, Фармацевтична хімія, Загальна гігієна	Методи вивчення обміну речовин і енергії, розрахунок калорійності продуктів та ін. Розрахунок умов виготовлення лікарських та парфумерно-косметичних засобів. Розрахунок умов аналітичних реакцій на лікарські та парфумерно-косметичні засоби

### **XIII. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ**

1. II закон термодинаміки та спрямованість процесів.
2. Ентропія та термодинамічна ймовірність стану системи.
3. Зміна ентропії в різних процесах.
4. Термодинамічні потенціали.

#### XIV. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

№	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10 %		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести, комп'ютери, лабораторне обладнання
1а	Організаційні заходи	1 хв.		
1б	Постанова навчальної мети і мотивації	1 хв.		
1в	Контроль початкового рівня знань	7 хв.	Усне опитування	
2	Основний етап	80 %		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, протокол практичної роботи, хімічний посуд, реактиви, тести, комп'ютери
2а	Колориметрично визначати теплоту утворення кристалогідрату міді з безводної солі	20 хв.	Контроль в присутності викладача	
2б	Оформлення результатів дослідження	15 хв.	Усне опитування	
2в	Контроль кінцевого рівня знань	15 хв.	Тестування	
2г	Контроль кінцевого рівня знань	22	Усне опитування	
3	Заключний етап	10 %		

3а	Перевірка та підпис протоколів лабораторних робіт	2 хв.		
3б	Аналіз успішності студента на занятті	5 хв.	Оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	2 хв		

## XV. АЛГОРИТМ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

### *Визначення теплоти гідратування калориметричним методом*

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

#### *Дослід № 1.*

1. Зважити 5 г солі  $\text{KNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$ , 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  $\Delta H_{\text{KNO}_3} = 35,62$  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  $\text{KNO}_3$ ;

$\Delta t$  – знайдена зміна температури за графіком;

0,3 – наважка води, залитої в калориметр, кг.

#### *Дослід № 2. Визначення теплоти гідратування.*

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 гідратування кристаллогідрата за знайденими тепловими ефектам у п. 5 і п. 6 згідно закону Гесса.

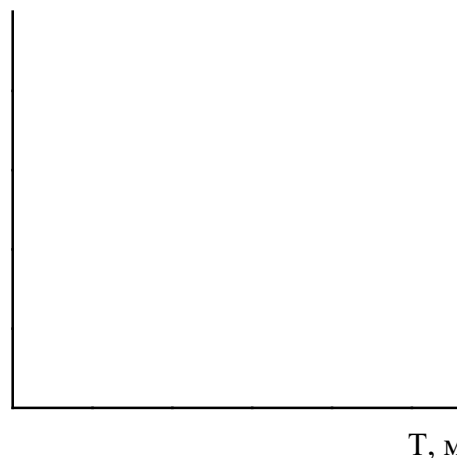
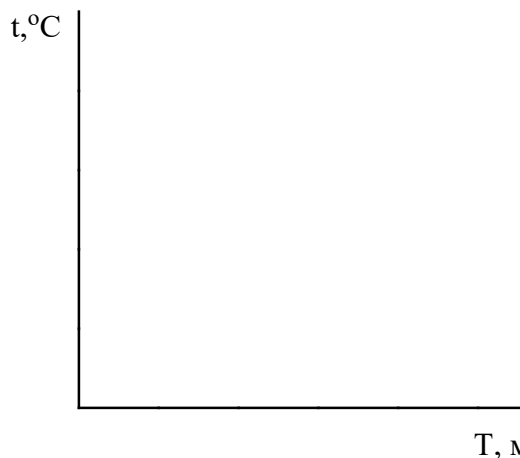
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

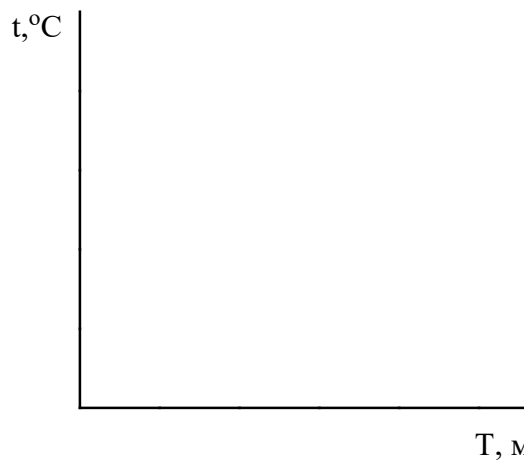
де:  $\Delta H_1$  – теплота розчинення безводної солі;

$\Delta H_2$  – теплота розчинення кристаллогідрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;

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

*Графічне визначення зміни температури:*





$$C_K =$$

$$\Delta H_1 =$$

$$\Delta H_2 =$$

$$\Delta H_3 =$$

## XVI. 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 (постулатах);
  - b) На різноманітних законах і рівняннях фізики;
  - c) На двох основних законах (постулатах);
  - d) На п'яти основних законах (постулатах);
  
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 роботою 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;
- b) Система, в якій протікають обмінні реакції з навколишнім середовищем;
- c) Система, обмінюється з навколишнім середовищем речовиною;
- d) Система, до якої відкритий доступ з боку навколишнього середовища;

9. Для стійкості яких умов справедливий закон Гесса:

- a)  $P, V$ ;
- b)  $P, m$ ;
- c)  $P, H$ ;
- d)  $P, T$ ;
- e)  $P, U$ ;

10. Для реакції згоряння етину дані теплоти утворення вихідних речовин і продуктів реакції. Який наслідок із закону Гесса застосовують для розрахунку теплового ефекту реакції:

- a) Другий;
- b) Перший;
- c) Жоден з перерахованих;
- d) Третій;
- e) П'ятий;

11. Залежно від характеру взаємодії з навколишнім середовищем термодинамічні системи поділяють на:

- a) ізольовані, відкриті, закриті;
- b) одно-, дво-, трикомпонентні;
- c) гомогенні і гетерогенні;
- d) рівноважні і нерівноважні;
- e) екзогенні і ендогенні;

12. Ентальпія:

- a) залежить тільки від початкових і кінцевих параметрів;
- b) є мірою хаотичності системи;
- c) залежить від способу протікання процесу;
- d) не є функцією стану системи;
- e) визначає можливість протікання процесів;

13. Стандартні умови це:

- a) 101,3 кПа, 298 К;
- b) 101,3 кПа, 273 К;
- c) 100 кПа, 298 К;
- d) 100 кПа, 273 К;
- e) 105,3 кПа, 298 К;

14. Поняття «ентропія» вперше застосував:

- a) Клаузіус;
- b) Арреніус;
- c) Гесс;
- d) Вант-Гофф;
- e) Оствальд;

15. Ентальпійний фактор позитивний, а ентропійний - негативний. Який напрям і умови процесу:

- a) реакція не протікає взагалі;
- b) реакція протікає при високій температурі;
- c) реакція протікає при будь-яких умовах;
- d) реакція протікає при низькій температурі;
- e) реакція не протікає при високій температурі;

16. Тепловий ефект реакції нейтралізації кислот різної основності:

- a) постійний;
- b) залежить від їх основності;
- c) визначається окисної здатністю;
- d) визначається природою кислоти;
- e) визначається валентністю кислотного залишку;

17. Живі організми - це:

- a) системи, які обмінюються енергією і речовиною з навколишнім середовищем;
- b) закриті системи;
- c) системи, відділені від навколишнього середовища;
- d) ізольовано термодинамічні системи;
- e) системи, що не обмінюються речовиною з навколишнім середовищем;

18. Підвищення тиску для реакцій з газами впливає на зміщення рівноваги:

- a) в бік зменшення об'єму;
- b) впливає на зміщення рівноваги при високих температурах;
- c) не впливає на хід хімічної реакції;
- d) впливає на зміщення рівноваги в бік збільшення об'єму при високих температурах;

19. Тепловий ефект реакції нейтралізації кислот в ряді  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  буде:

- a) Постійним;
- b) Збільшуватися;
- c) Зменшуватися;
- d) Залежить від реакційної здатності кислоти;

20. Термодинаміка базується на:

- a) трьох основних законах;
- b) п'яти основних законах;
- c) двох основних законах;
- d) різних законах і рівняннях фізики;
- e) чотирьох основних законах.

# 1. ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ ЗА ТЕМОЮ ЗАНЯТТЯ

## 1.1 *Предмет, розділи та методи фізичної хімії*

Фізична хімія є фундаментальною галуззю хімічної науки, що вивчає загальні закономірності перебігу хімічних процесів на основі фізичних законів і принципів. Усі хімічні реакції супроводжуються фізичними явищами – теплопередачею, поглинанням або виділенням теплоти, випромінюванням чи поглинанням електромагнітного випромінювання, електричними та електрохімічними ефектами, зміною об'єму, тиску й агрегатного стану речовини. Саме тому в хімічних реакціях тісно переплітаються фізичні та хімічні процеси, а дослідження їх взаємозв'язку становить основне завдання фізичної хімії.

Головна мета фізичної хімії полягає у встановленні кількісних закономірностей хімічних процесів, з'ясуванні причин їх перебігу та визначенні умов, за яких ці процеси є можливими, швидкими та енергетично доцільними. Фізична хімія дає змогу передбачати напрям хімічних реакцій, їхню швидкість, ступінь завершеності та кінцевий результат, що є надзвичайно важливим як для фундаментальних досліджень, так і для прикладних галузей – фармації, хімічної технології, біохімії, матеріалознавства та медицини.

Одним із ключових завдань фізичної хімії є вивчення стану хімічної та фазової рівноваги, а також факторів, що впливають на її встановлення і зміщення. Знання цих закономірностей дозволяє цілеспрямовано керувати хімічними процесами, створюючи оптимальні умови для їх перебігу. У практичному аспекті це означає можливість інтенсифікації реакцій, підвищення виходу цільових продуктів, зниження енергетичних витрат і забезпечення стабільності технологічних процесів.

Результати фізико-хімічних досліджень лежать в основі багатьох найважливіших промислових і технологічних процесів. До них належать синтез і окиснення аміаку, виробництво сірчаної кислоти, одержання етанолу з природного газу, процеси крекінгу та реформінгу нафти, виплавка чавуну в

доменних печах, виробництво кольорових і чорних металів, напівпровідникових матеріалів, полімерів і композиційних систем. Кожен із цих процесів є результатом глибокого фізико-хімічного аналізу реакцій, що відбуваються в основі відповідних технологій.

Традиційно у фізичній хімії виділяють кілька основних розділів, серед яких провідне місце займають вчення про будову речовини, хімічна термодинаміка, хімічна кінетика та електрохімія. Кожен із цих розділів має власний предмет дослідження, методи й понятійний апарат, але водночас тісно пов'язаний з іншими розділами. Так, хімічна термодинаміка вивчає енергетичні аспекти процесів і критерії їх самодовільності; хімічна кінетика аналізує швидкість реакцій і механізми їх перебігу; електрохімія досліджує процеси перенесення заряду та електродні явища. Як самостійна наукова дисципліна від фізичної хімії відокремилася колоїдна хімія, що вивчає дисперсні системи та поверхневі явища, які мають особливе значення для фармації та косметології.

Сучасна фізична хімія є високорозвиненою міждисциплінарною наукою, яка використовує як експериментальні, так і теоретичні методи дослідження. До основних методів фізичної хімії належать калориметричні, спектроскопічні, електрохімічні, кінетичні та термодинамічні методи. Теоретичну основу фізичної хімії становлять положення квантової хімії, термодинаміки, статистичної фізики та хімічної кінетики, що забезпечують глибоке розуміння властивостей речовини і механізмів хімічних процесів на молекулярному та надмолекулярному рівнях.

Таким чином, фізична хімія є теоретичним фундаментом для прикладних хіміко-технологічних, фармацевтичних і біохімічних дисциплін. Її вивчення формує у студентів науковий світогляд, здатність до аналітичного мислення та вміння застосовувати фундаментальні закони природи для розв'язання практичних професійних завдань.

## 1.2 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 *ізолювані, закриті та відкриті*. Ізолювані 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 визначатися з рівняння стану. Задані параметри називаються незалежними параметрами.

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

$$PV=nRT$$

де:  $P$  – тиск;

$T$  – температура;

$V$  – молярний об'єм;

$n$  – кількість молів ідеального газу;

$R$  – універсальна газова стала.

Розраховуємо  $R$ . Відповідно до закону Авогадро 1 моль будь-якого газу при  $T=273$  К і  $P^0=101325$  Па займає об'єм  $V=22,4 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>, тоді:

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

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

У реальному газі при збільшенні його 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:  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , ... – 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).

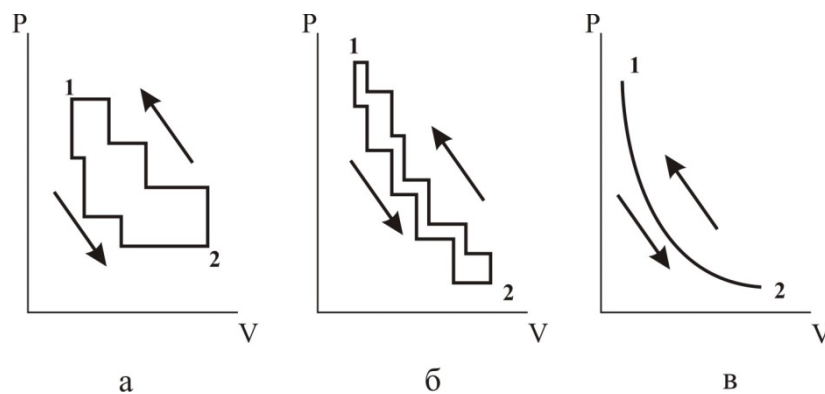


Рис. 1 Схеми ізотермічних процесів розширення газу: а, б – нерівноважні; в – рівноважні (Аткінс П., де Паула Х. Фізична хімія : підручник. Київ : Либідь, 2012. 1030 с.)

*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:

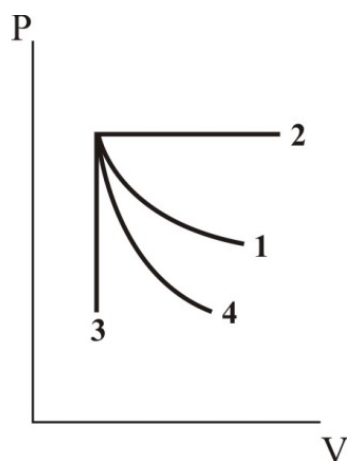


Рис. 2 Графік основних термодинамічних процесів. 1 – ізотермічний ( $T=\text{const}$ , а тому  $RT=PV=\text{const}$ ); 2 – ізобаричний ( $P=\text{const}$ ); 3 – ізохоричний ( $V=\text{const}$ ); 4 – адіабатичний ( $Q = 0$ ) (Самойлов О. Я. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка : підручник. Київ : Вища школа, 1984. 360 с.)

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  $H=U+PV$ .

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,  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ .

Враховуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона  $PV=nRT$ , при  $T=\text{const}$  одержуємо  $\Delta H=\Delta U+\Delta nRT$ .

### 1.3 *Форми обміну енергією: теплота та робота*

У хімічній термодинаміці розглядаються два основних способи обміну енергією між системою і навколишнім середовищем: обмін енергією у вигляді 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 рухомим поршнем площею  $S$  (рис. 3). Поршень навантажений і утворює тиск  $P$ . Очевидно, що сила, яка діє на поршень, буде дорівнювати  $PS$ . Якщо поршень перемістився на

елементарну відстань  $dh$ , то при цьому виконується елементарна робота  $\delta A = P S dh$ . 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.

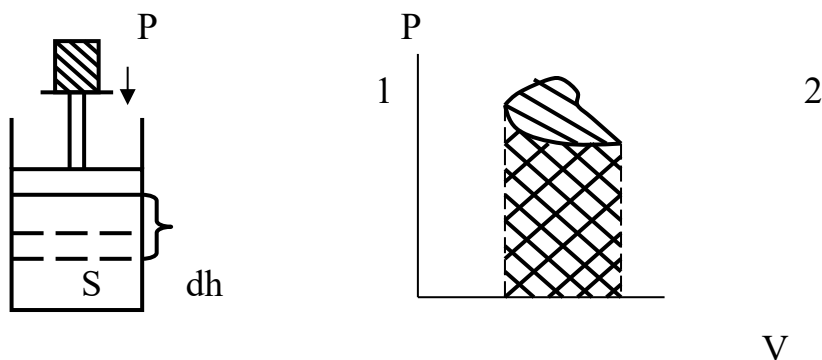


Рис. 3 Робота сил, графічне розширення подання роботи (Аткінс П., де Паула Х. Фізична хімія : підручник. Київ : Либідь, 2012. 1030 с.)

У діаграмі  $P - V$  робота характеризується площею, розміщеною під кривою процесу (рис. 3). 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.

#### 1.4 Перший закон термодинаміки, теплоємність

Перший закон термодинаміки являє собою постулат, який впливає 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 вигляді:

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

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:

$$\delta Q = dU + PdV$$

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

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

Знайдемо зв'язок між ними:

$$\delta Q = C dT \text{ i } \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

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  $C_P$ .

$$\text{При } V = \text{const } \delta Q = dU \text{ i } C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

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

$$\delta Q = dH - PdV + PdV = dH$$

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  $\frac{d(PV)}{dT} = R$  і  $C_P = C_V + R$  або  $C_P - C_V = R$ .

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

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

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.

### 1.5 Розрахунок теплоти і роботи в основних термодинамічних процесах

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

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

Отже, вся підведена теплота витрачається на виконання роботи:

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

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,  $\delta A_V = PdV = 0$ .

Рівняння першого закону термодинаміки набуде такого вигляду:

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

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

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

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

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

Далі:

$$\delta Q_P = dU + \delta A_P = C_v dT + R dT = (C_v + R) dT = C_p dT \text{ і } Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT.$$

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:

$$C_p - C_v = R, \text{ то } A = \frac{1}{\gamma - 1}(P_1 V_1 - P_2 V_2), \text{ або } A = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1), \text{ де } \gamma = C_p / C_v.$$

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

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

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

Звідки:

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

## 2. ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

### 2.1 Теплові ефекти хімічних реакцій

*Термохімією* називається розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого закону для обчислення теплових ефектів різних фізико-хімічних процесів: хімічних реакцій, фазових переходів,

процесів кристалізації, розчинення тощо. У практиці найбільш вимогливими є термохімічні розрахунки теплового ефекту хімічної реакції.

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

Отже, для хімічних реакцій справедливе співвідношення першого закону термодинаміки:

$$\delta Q = dU + PdV$$

де:  $Q$  – тепловий ефект хімічної реакції;

$\delta A = PdV$  – 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  $PdV=0$ , 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:

$$Q_P = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} PdV = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = H_2 - H_1$$

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.

## 2.2 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  $H_2$  і  $H_3$ .

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

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

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

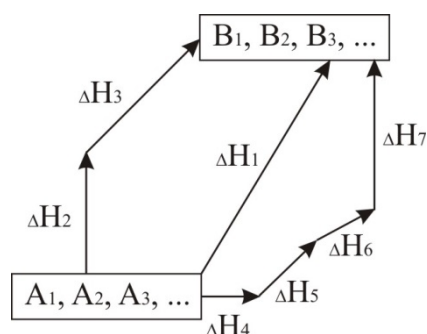


Рис. 4 Схематичне зображення різних термодинамічних шляхів переходу системи від вихідних речовини  $A_1, A_2, A_3, \dots$  до продуктів реакції  $B_1, B_2, B_3, \dots$ , що ілюструє закон Гесса: сумарний тепловий ефект реакції не залежить від шляху її перебігу та дорівнює алгебраїчній сумі теплових ефектів

окремих стадій  $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_7$  (Шимановський Н. Л., Васильєв А. В. Фізична хімія : навчальний посібник. Київ : Медицина, 2015. 368 с.)

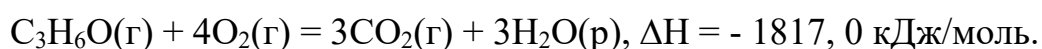
Практичне значення закону Гесса складається з того, що він дозволяє обчислити теплові ефекти таких реакцій, для яких вони безпосередньо не можуть бути виміряні. Наприклад, тепловий ефект  $\Delta H_X$  реакції  $C + 1/2 O_2 = CO$  неможливо обчислити безпосереднім вимірюванням, оскільки одночасно з цією 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  $\Delta H_X = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -394,0 - (-284,0) = -110,0$  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  $C_3H_6O$  з 4 моль газоподібного кисню одержують 3 моль газоподібного  $CO_2$  і 3 моль рідкої води. При цьому виділяється 1817,0 кДж теплоти на 1 моль ацетону.

Оскільки теплові ефекти залежать від фізичного стану речовин, що реагують та умов, за якими проходить реакція, то для виконання термохімічних розрахунків, теплові ефекти, обчислювані в термохімічних рівняннях, повинні бути одержані за будь-яких однакових умов, у протилежному

разі 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<sup>0</sup>С) та тиску 101325 Па. За даних умов вони підпорядковуються рівнянню стану ідеального газу. Тому теплові ефекти реакцій за стандартних умов позначають  $\Delta H^0_{298}$ .

Із закону Гесса випливають висновки, які мають велике практичне значення:

1 Тепловий ефект прямої реакції  $\Delta H_1$  дорівнює за величиною та протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції  $\Delta H_2$ , тобто  $\Delta H_1 = -\Delta H_2$  (рис. 5а).

2 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. 5б).

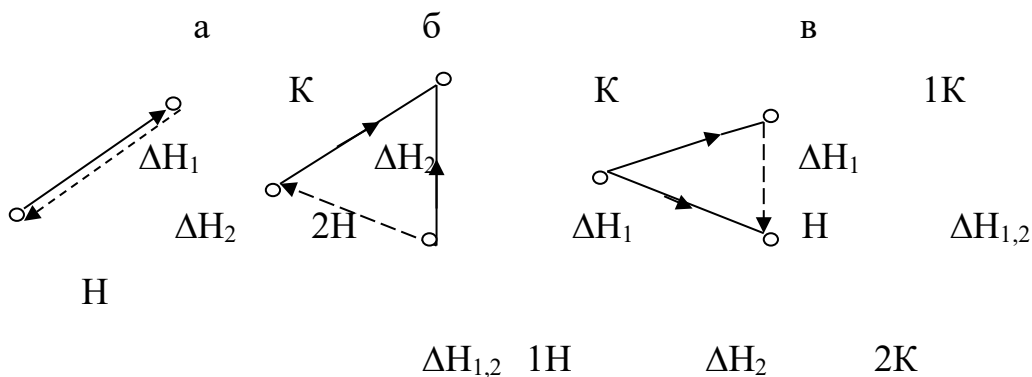
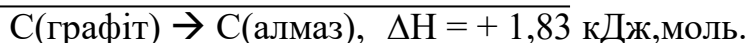


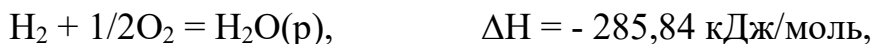
Рис. 5 Ілюстрація першого (а), другого (б) та третього(в) висновків із закону Гесса (Картель М. Т., Тананайко Ю. М., Ульберг З. Р. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник для фармацевтичних спеціальностей. Київ : Академперіодика, 2014. 456 с.)

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



З 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. 5в).

Наприклад, реакція горіння водню з утворенням одного моля води:



Отже,



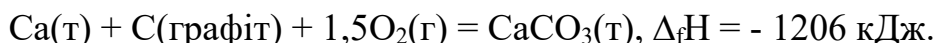
Ми отримуємо значення ентальпій плавлення, випарювання та сублімації води.

### 2.3 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 випливає із закону Гесса: *тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми ентальпій утворення кінцевих речовин та суми ентальпій утворення вихідних речовин із урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції*. Дане правило називають 1-м наслідком із закону Гесса.

Припустимо, що хімічна реакція проходить відповідно до рівняння:

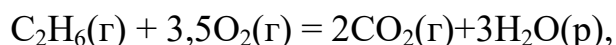


де:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – стехіометричні коефіцієнти речовин  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ .

Тоді:

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

Для наочності розглянемо конкретний приклад. Реакцію горіння етану  $\text{C}_2\text{H}_6$  описується рівнянням:



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

Обчислити ентальпію утворення етану, якщо відомі ентальпії утворення вуглекислого газу та води:  $\Delta_f H_{298}(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_f H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$ .

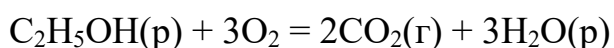
Відповідно до закону Гесса маємо:

$$\Delta H = 2\Delta_f H(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6).$$

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:

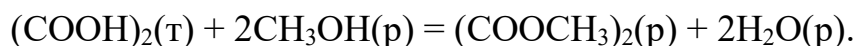


Продуктами сгоряння є  $CO_2$ ,  $H_2O(g)$  або  $H_2O(p)$ ,  $SO_3$  та інші. Якщо серед продуктів реакції крім оксидів, наявні інші речовини (наприклад,  $N_2$ ,  $HCl$ ), то це спеціально обумовлюється. Ентальпії згоряння вищих оксидів та інших продуктів сгоряння, а також кисню прийнято брати за нуль.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

$$\Delta_c H[(COOH)_2] = -251,8 \text{ кДж/моль}, \Delta_c H[(CH_3OH)] = -727,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_c H[(COOCH_3)_2] = -1680,2 \text{ кДж/моль}, \Delta_c H(H_2O) = 0.$$

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

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

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

#### 2.4 Залежність теплового ефекту реакції від температури

Розглянемо хімічну реакцію  $n N + m M = k K + d D$

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

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

Диференціюючи цю рівність за температурою  $T$ , отримуємо:

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

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

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

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:

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

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

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 вигляді рівняння Кірхгофа дозволяє розраховувати теплові ефекти реакцій при різних температурах. Залежно від того, які дані при 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  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) + 1,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  при  $T = 500 \text{ К}$ , одержуємо такі результати: 1 -  $\Delta H = -676,00 \text{ кДж/моль}$ , 2 -  $\Delta H = -672,7 \text{ кДж/моль}$ , 3 -  $\Delta H = -673,13 \text{ кДж/моль}$ .

### 3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

#### 3.1 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:*

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

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

$$\delta Q > TdS \text{ – для несагодовільних процесів.}$$

Звідси випливає, що в ізольованих системах, в яких можливі тільки самодовільні або оборотні процеси, ентропія не може зменшуватися, тобто:

$$dS \geq 0$$

### 3.2 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. Взевши суму зміни ентропії на всіх стадіях, отримуємо зміни ентропії у реальному процесі.

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

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

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

Звідси:

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

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* ( $V = \text{const}$ ):

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

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

$$\delta Q_p = C_p dT \quad ; \quad dS_p = \frac{C_p}{T} dT$$

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:

$$\delta Q = dU + PdV = nC_v dT + PdV.$$

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.

### 3.3 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.

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. 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.*

Оскільки при проходженні в ізолюваній 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:

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

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

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

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, маємо:

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

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

$$S = k \ln W$$

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.

## 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

### *4.1 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'єму 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:

$$dU = TdS - \delta A'_M - PdV \text{ або } \delta A'_M = TdS - dU - PdV$$

При  $S, V = \text{const}$  рівняння набуває вигляду:

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

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-ізотермічному 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:

$$dU = TdS - PdV; U = f(S, V),$$

$$dH = TdS + VdP; H = f(S, P),$$

$$dF = -SdT - PdV; F = f(T, V),$$

$$dG = -SdT + VdP; G = f(T, P).$$

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.

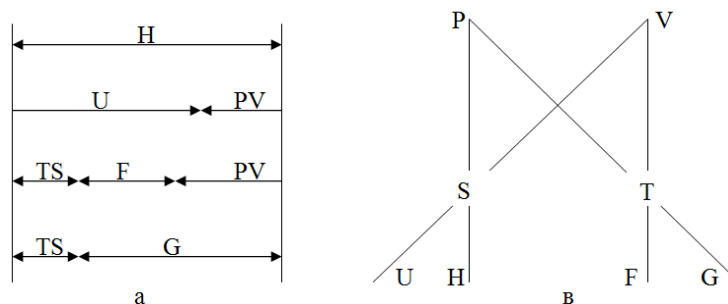
Змінювання  $dF$  при зміні природних змінних і сталості  $S$  і  $P$  показує, що відбувається обмін енергією тільки у вигляді роботи (величина  $SdT$  дорівнює роботі у рівноважному адіабатичному процесі).

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. ба наведені співвідношення між найважливішими термодинамічними функціями, що були нами розглянуті.

На рис. бб 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.



Мал. 4.2. Взаємозв'язок основних термодинамічних потенціалів та їх природних змінних: а – представлення внутрішньої енергії  $U$ , ентальпії  $H$ , вільної енергії Гельмгольца  $F$  та вільної енергії Гіббса  $G$  через відповідні енергетичні складові; б – схема відповідності термодинамічних потенціалів їх природним змінним ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$ ) (Чалий О. В. Фізична хімія для студентів медичних і фармацевтичних спеціальностей. Харків : НФаУ, 2012. 412 с.)

#### 4.2 Умови рівноваги системи

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

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

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

$$\begin{aligned} dU &\leq 0 \quad (S, V = \text{const}), \\ dH &\leq 0 \quad (S, P = \text{const}), \end{aligned}$$

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

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

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 вигляд:

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

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

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

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

Найбільш важливим для практичного використання є дві останніх умови. До цих умов можна додати умову максимуму ентропії за рівновагою:

$$dS = 0, d^2S < 0 \quad \text{при } U \text{ і } V = \text{const},$$

або

$$H \text{ і } P = \text{const}.$$

На рисунку 7 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.

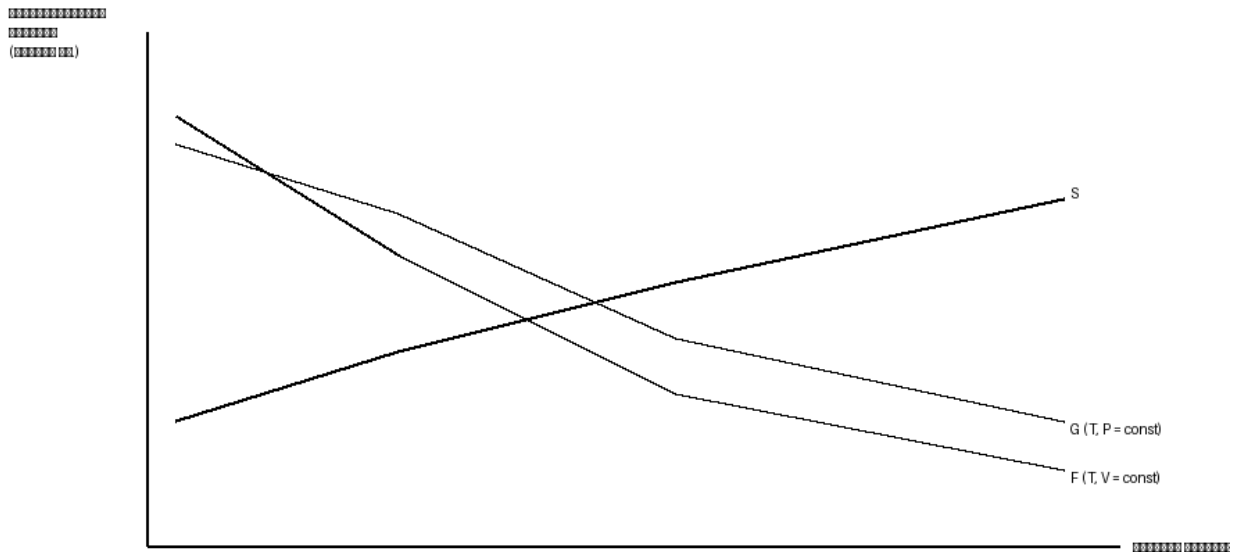


Рис. 7 Зміна ентропії S, вільної енергії Гіббса G та вільної енергії Гельмгольца F під час перебігу термодинамічного процесу: для самодовільних процесів ентропія системи зростає, тоді як вільна енергія Гіббса (за T, P=const) та вільна енергія Гельмгольца (за T, V=const) зменшуються і досягають мінімуму в стані термодинамічної рівноваги (Шторм А. В., Ткаченко В. П. Фізична та колоїдна хімія для фармацевтів. Київ : Медицина, 2010. 384 с.)

#### 4.3 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 частинні 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:

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

Отже:

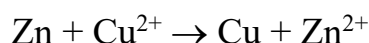
$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \text{і} \quad \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

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:

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

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 вигляд:

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

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.

#### 4.4 Поняття про третій закон термодинаміки

У 1906 р. В. Нернстом була всловлена 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.*

## 5. 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.

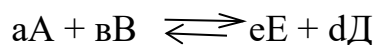
Звичайно при протіканні реакцій в металургійних процесах мають справу зі стійкою рівновагою. Це рівновага, при якій система, виведена із стану рівноваги будь-якою зовнішньою дією, повертається в стан рівноваги при припиненні цієї дії. Головними ознаками стійкої рівноваги є:

- 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.

### 5.1. 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 вигляді:



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  $v_{пр.}$ , що протікає зліва направо, дорівнює:

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

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

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

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:

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

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:

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

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:

$$K_p = \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

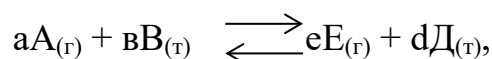
де:  $P_A$  і  $P_B$  – рівноважні парціальні тиски початкових газів А і В, Па;  
 $P_E$  і  $P_D$  – рівноважні парціальні тиски кінцевих газів Е і Д, Па;  
 $a$ ,  $b$ ,  $e$  і  $d$  – відповідно число моль реагуючих і утворених газів А, В, Е і Д за рівнянням реакції.

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

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

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;

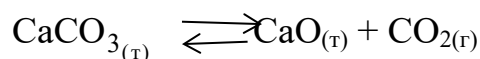
$B_{(т)}$  і  $D_{(т)}$  – тверді речовини, константа рівноваги дорівнює.

$$K_p = \frac{P_E^e}{P_A^a}$$

де:  $P_A$  і  $P_E$  – рівноважні парціальні тиски реагуючих газів А і Е.

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,



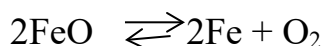
константа рівноваги дорівнює:

$$K_p = P_{CO_2}$$

де:  $P_{CO_2}$  – 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:

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

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:

$$P_i = C_i RT;$$

$$P_i = N_i P_{\text{заг.}}$$

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.

Одержуємо співвідношення:

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

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, 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%.

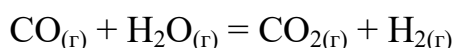
### 5.2. Визначення виходу продуктів реакції

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 рівненням:

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

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

Щоб знайти рівноважні парціальні тиски реагуючих речовин складемо табл. 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.

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, визначимо кількість моль прореагувавших речовин (x):

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

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

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

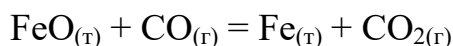
$$\frac{x^2}{1 \cdot 10^5} = x^2 - 20x + 100 = 0;$$

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

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:

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

Таблиця 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-×	×	×

Розмірковуючи 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 3 наведений вихід продуктів розглянутої вище гомогенної реакції при різних значеннях констант рівноваги.

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

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.

### 5.3. Зміщення стану рівноваги. принцип Ле-Шательє

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

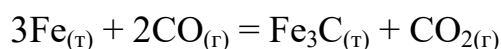
Зміна одного з факторів, що визначають рівноважний стан, порушує рівновагу. Згодом система самодовільно, без затрати роботи, переходить з нерівноважного стану в рівноважний.

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 карбїду 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.

#### 5.4 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 відкрите 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 вигляд:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2}$$

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. 8).

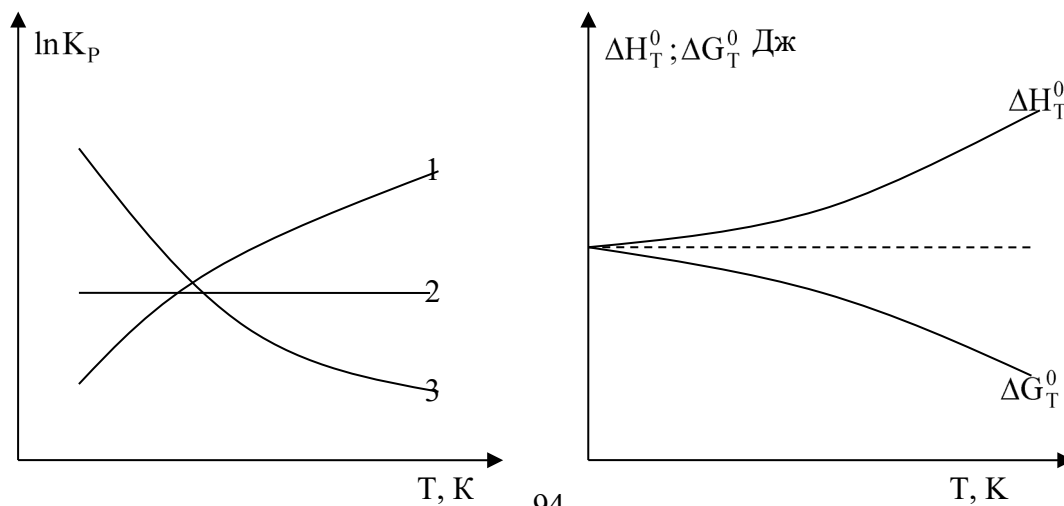


Рис. 8 Залежність константи хімічної рівноваги  $K_p$  від температури для реакцій з різним тепловим ефектом: 1  $-\Delta H > 0$ ; 2  $-\Delta H = 0$ ; 3  $-\Delta H < 0$  (Чалий О. В. Фізична хімія для студентів медичних і фармацевтичних спеціальностей. Харків : НФаУ, 2012. 412 с.)

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.

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

### 5.5 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:

$$\lg K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,3RT}$$

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

якщо  $X = \pm mI \pm nII \pm \dots \pm iI$

то

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

де:  $X$  – базове рівняння, для якого треба визначити  $K_{p,298,x}$ ;

$I, II, \dots, I$  – 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 вигляді:

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,3RT}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

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:

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

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

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

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

### *Критерії самодовільності процесів у неізольованих системах*

Запроваджена в попередньому розділі нова функція стану – ентропія, як було показано, є зручним і однозначним критерієм самодовільності процесів

(і рівноваги) для ізолюваних систем. Проте на практиці доводиться мати справу із системами, які обмінюються з навколишнім середовищем речовиною, одержують або віддають теплоту і виконують роботу, тобто не є ізолюваними.

Правда, можна розширити коло розглядуваних тіл, включивши до системи і ту частину навколишнього середовища, в межах якої відбувається обмін речовиною та енергією. Це дозволить від неізолюваної системи перейти до ізолюваної і використати як критерій ентропію. Однак така задача значно ускладнюється, оскільки потребує досить докладних відомостей не лише про безпосередньо досліджуваний об'єкт, а й про навколишнє його середовище.

Обмежитися розглядом лише самого досліджуваного об'єкта (неізолюваної системи) можливо, якщо замість ентропії використати інший, більш придатний, критерій самодовільності процесів. Таким критерієм є принципова можливість одержання роботи, яка кількісно характеризується максимальною повною роботою  $A_{\max}$ .

Нагадаємо, що в загальному випадку робота, яка здійснюється при взаємодії системи з навколишнім середовищем, пов'язана не лише з дією зовнішніх механічних сил, а й з дією будь-яких зовнішніх сил іншої природи, які спричиняють істотні зміни в системі (наприклад, зміну хімічного або фазового складу). У таких випадках саме використання різних видів немеханічної роботи (хімічної, електричної, фотохімічної, осмотичної тощо) має найважливіше значення, у зв'язку з чим відповідний вид немеханічної роботи називають корисною роботою системи  $A'$ .

У загальному випадку необхідно враховувати як максимальну роботу розширення проти сил зовнішнього тиску ( $p \Delta V$ ), так і максимальну корисну роботу  $A'_{\max}$ .

Для нескінченно малого елемента процесу розглянуту вище умову самодовільності можна записати у вигляді:

$$\delta A_{\max} = p dV + \delta A'_{\max} > 0, \quad \text{або} \quad \delta A'_{\max} = \delta A_{\max} - p dV > 0,$$

а умова рівноваги

$$\delta A_{\max} = p dV + \delta A'_{\max} = 0, \quad \text{або} \quad \delta A'_{\max} = \delta A_{\max} - p dV = 0.$$

Зручною формою обчислення максимальної корисної роботи процесу є використання термодинамічних потенціалів  $\Pi$  – спеціальних функцій стану, що характеризують працездатність системи:

$$A'_{\max} = \Pi_2 - \Pi_1 = \Delta\Pi$$

де:  $\Pi_2$  і  $\Pi_1$  – значення термодинамічного потенціалу відповідно в кінцевому та початковому станах.

Термодинамічним потенціалом називають функцію стану незалежних параметрів, за зміною якої можна судити про максимальну корисну роботу оборотного процесу, тобто про можливість самодовільного перебігу процесу або про термодинамічну рівновагу системи.

Не існує єдиного термодинамічного потенціалу, за допомогою якого можна було б визначити максимальну корисну роботу процесу за будь-яких умов. Натомість використовується система потенціалів, кожному з яких відповідають строго визначені умови. Нижче ми розглянемо виведення цих потенціалів.

Метод дослідження за допомогою термодинамічних потенціалів ґрунтується на застосуванні об'єднаного рівняння першого і другого законів термодинаміки для оборотних процесів.

Найзагальніший вираз для визначення максимальної роботи ґрунтується на рівнянні першого закону термодинаміки:

$$\delta A_{\max} = \delta A'_{\max} + p dV = \delta Q - dU$$

Максимальна робота може бути отримана лише в оборотному процесі; для такого процесу, використовуючи другий закон термодинаміки, раніше було отримано вираз:

$$\delta Q = T dS$$

Підставивши його в рівняння, отримуємо:

$$\delta A_{\max} = \delta A'_{\max} + p dV = T dS - dU,$$

або

$$T dS = dU + p dV + \delta A'_{\max}$$

Це рівняння є об'єднаною математичною формулюванням першого і другого законів термодинаміки для оборотних процесів.

За допомогою рівняння знайдемо вигляд функцій стану (термодинамічних потенціалів), зміна яких дорівнює максимальній корисній роботі при дотриманні певних умов.

## Глосарій

Абсолютна температура  $T$  – узагальнена міра інтенсивності теплових явищ. Відрізняється від температури, що визначається довільними термометричними шкалами, тим, що  $1/T$  є інтегрувальним множником для  $\delta Q$ . Пов'язана з температурою за шкалою Цельсія  $t$  співвідношенням:

$$T=273,15 \text{ K}+t$$

і збігається з температурою, що входить до рівняння стану ідеального газу. В усі рівняння термодинаміки входить лише  $T$ , а не  $t$ .

Стала Авогадро  $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$  – кількість атомів або молекул в одному молі речовини.

Атмосфера – позасистемна одиниця тиску:

$$1 \text{ атм}=101325 \text{ Па}=760 \text{ мм рт. ст.}=760 \text{ торр.}$$

У технічній термодинаміці раніше використовували технічну атмосферу:

$$1 \text{ кгс/см}^2=735,56 \text{ мм рт. ст.}=98066,5 \text{ Па.}$$

Стала Больцмана – за означенням:

$$k=R/N_A=1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

де:  $R$  – універсальна газова стала,

$N_A$  – стала Авогадро.

Рівняння Больцмана – встановлює зв'язок між ентропією і «термодинамічною ймовірністю», тобто кількістю мікростанів системи за заданих енергії та об'єму.

Внутрішня енергія – функція стану, що визначається з першого закону термодинаміки з точністю до довільної сталої. Має фізичний зміст сумарної енергії частинок системи без урахування руху системи як цілого. Термодинамічне рівняння балансу внутрішньої енергії є основою всього математичного апарату термодинаміки.

Ідеальні гази – гази без міжмолекулярних взаємодій і з нехтовно малим власним об'ємом частинок. За будь-якої температури стан ідеального газу є граничним випадком для реальних газів за достатньо малих тисків.

Закон Гесса – закон сталості сум теплот для різних шляхів перетворення вихідних речовин у продукти реакції. За сталого тиску або об'єму системи є наслідком першого закону термодинаміки, але має власну назву, оскільки був відкритий раніше встановлення еквівалентності теплоти й роботи.

Фундаментальні рівняння Гіббса – об'єднані рівняння першого і другого законів термодинаміки у вигляді диференціальних рівнянь для функцій  $U$ ,  $H$ ,  $F$  або  $G$ . Лежить в основі сучасного математичного апарату термодинаміки.

Інтенсивні параметри – термодинамічні величини, що не залежать від маси системи. До них належать усі узагальнені сили (тиск, температура, хімічні потенціали) та питомі значення екстенсивних термодинамічних величин.

Калорія – позасистемна одиниця кількості теплоти. Нині визначається лише через співвідношення з джоулем  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$  (точно); спочатку визначалася через питому теплоємність води.

Квазістатичні процеси – процеси, що відбуваються під дією нескінченно малих сил.

Рівняння (закон) Кірхгофа – рівняння, яке визначає залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури.

Нерівність Клаузіуса встановлює, що за необоротних процесів сумарна зміна ентропії завжди більша, ніж за оборотних. Це пов'язано з тим, що за необоротних процесів робота завжди менша, ніж за оборотних, і ця різниця роботи переходить у теплоту, що спричиняє додаткове зростання ентропії.

Необоротний процес – процес, який відбувається під дією скінченної різниці узагальнених сил (тиску, температури, хімічного або електричного потенціалів тощо).

Узагальнені координати – екстенсивні термодинамічні параметри, аналогічні геометричній координаті  $x$  у механіці, які змінюються під дією

узагальнених сил і за допомогою яких визначають узагальнену роботу та теплоту (до них належать об'єм системи  $V$ , заряд  $e$ , кількість молей  $n$ , ентропія  $S$  тощо).

Узагальнені сили – інтенсивні термодинамічні параметри, аналогічні силам у механіці, нерівність яких спричиняє зміну відповідних їм узагальнених координат. За їх допомогою визначають узагальнену роботу та теплоту. До них належать тиск  $p$ , електричний потенціал  $\phi$ , хімічний потенціал  $\mu$  і температура  $T$ . Рівність узагальнених сил вказує на встановлення рівноваги за відповідною координатою.

Оборотні процеси – це такі процеси, для яких перехід системи з одного стану в інший і назад відбувається одним і тим самим шляхом, і після повернення системи в початковий стан у навколишньому середовищі не залишається жодних макроскопічних змін. Вони одночасно є квазістатичними.

Парціальні молярні величини – похідні екстенсивних термодинамічних величин за числом молів  $i$ -го компонента розчину за сталих температури й тиску. Мають математичний зміст «внеску»  $i$ -го компонента в загальне значення даної величини.

Перший закон термодинаміки: неможливо побудувати теплову машину, що здійснює роботу без відповідних витрат теплоти». Звідси випливає твердження про еквівалентність теплоти й роботи та, як наслідок, – про існування внутрішньої енергії як нової (безрозмірної, але обчислюваної) термодинамічної функції стану системи.

Постулат Планка – ентропія правильно побудованих кристалічних тіл дорівнює нулю за  $T=0$ . Отримав повне пояснення в статистичній термодинаміці.

Термодинамічні процеси – зміна хоча б одного термодинамічного параметра:

адіабатний – без теплообміну з навколишнім середовищем;

ізобарний – за сталого тиску;

ізотермічний – за сталої температури;

ізохорний – за сталого об'єму;

квазістатичний – такий, що відбувається під дією нескінченно малої різниці узагальнених сил;

круговий – циклічний процес, унаслідок якого система повертається в початковий стан;

оборотний – див. оборотний процес;

самочинний – процес, що відбувається під дією скінченної різниці узагальнених сил.

Робота – одна з форм зміни внутрішньої енергії. З математичної точки зору є функціоналом, оскільки залежить від шляху, яким система переходить з одного стану в інший. Тому робота не характеризує стан системи й не є функцією стану.

Узагальнена робота – добуток узагальненої сили на зміну відповідної їй узагальненої координати. До неї належать електрична, хімічна, магнітна робота, робота сил поверхневого натягу тощо.

Умови рівноваги формулюють у трьох формах:

а) як рівність усіх узагальнених сил системи та середовища;

б) через умови екстремуму характеристичних функцій за сталості відповідних змінних;

в) як умову, що рівноважна система, на відміну від нерівноважної, не може виконати роботу. Ці умови взаємопов'язані й можуть бути отримані одна з одної.

Термодинамічна система – макроскопічна частина простору, відокремлена від навколишнього середовища реальною або уявною контрольною поверхнею, за допомогою якої для системи можна скласти рівняння балансу всіх термодинамічних величин; замкнута – немає обміну масою з навколишнім середовищем, але можливий теплообмін; ізольована – немає обміну речовиною і немає теплообміну з навколишнім середовищем; відкрита – система, що обмінюється масою з навколишнім середовищем.

Стандартне значення термодинамічної функції – її значення за тиску 1 атм і заданої температури.

Стандартний стан системи – стан за тиску  $p=1$  атм і заданої температури.

Термохімія – розділ термодинаміки, присвячений теплотам хімічних реакцій та визначенню з їх допомогою енергій і ентальпій.

Рівняння стану – індивідуальне для речовини в кожній фазі співвідношення, яке пов'язує тиск, об'єм і температуру. Містить різну кількість індивідуальних сталих, що залежать від параметрів рівняння міжмолекулярного потенціалу.  $pV=nRT$  – для ідеального газу:

Характеристичні функції – термодинамічні функції, за допомогою яких (і їх похідних різних порядків) можна визначати будь-які термодинамічні властивості системи. Властивість бути характеристичною притаманна лише функціям від певних змінних, різних для різних функцій. Найуживаніші:  $G(T, p)$ ,  $F(T, V)$ ,  $U(S, V)$ ,  $S(U, V)$ . Ця здатність впливає з математичних властивостей фундаментальних рівнянь Гіббса.

Хімічний потенціал – узагальнена сила, що відповідає за перерозподіл маси кожного компонента системи. Для чистої речовини є молярним значенням енергії Гіббса.

Екзотермічні реакції – реакції з виділенням теплоти. Згідно з термодинамічною системою знаків для них  $\Delta H=Q_p<0$ .

Ендотермічні реакції – реакції з поглинанням теплоти. Згідно з термодинамічною системою знаків для них  $\Delta H=Q_p>0$ .

Енергія Гельмгольца (вільна енергія, ізохорний потенціал, ізохорно-ізотермічний потенціал) – функція стану, тотожно визначена рівнянням  $F=U-TS$ . Належить до безпосередньо не вимірюваних, але обчислюваних величин. За сталої температури  $\Delta F$  – сума роботи механічних сил і всіх видів узагальнених робіт.

Енергія Гіббса (ізобарний потенціал, ізобарно-ізотермічний потенціал) – одна з найважливіших термодинамічних функцій стану, тотожно визначена рівнянням  $G=U-TS+pV$ . Належить до безпосередньо не вимірюваних величин.

За сталої температури  $\Delta G$  – робота немеханічних сил. Молярне значення енергії Гіббса для чистої речовини є її хімічним потенціалом у даному стані.

Ентальпія – термодинамічна функція стану, тотожно визначена рівнянням  $H=U+pV$ . Для хімічної реакції за відсутності роботи узагальнених сил і за умови  $p=\text{const}$  зміна ентальпії дорівнює тепловому ефекту реакції.

Ентропія – термодинамічна координата стану, що відповідає теплообміну. Невимірювана функція стану системи, визначена другим законом термодинаміки. Математичний апарат термодинаміки фактично побудований на використанні властивостей внутрішньої енергії та ентропії. Особливе значення в хімії має у зв'язку з обчисленням хімічних потенціалів і констант рівноваги хімічних реакцій. Зростання ентропії в необоротних процесах пов'язане з додатковим джерелом теплоти – некомпенсованою теплотою Клаузіуса, тобто переходом у теплоту втраченої частини роботи.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *Основна:*

1. Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 97 с.
2. Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 99 с.
3. Фізична та колоїдна хімія. Термодинаміка фазових рівноваг: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 90 с.
4. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 93 с.
5. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 106 с.
6. Physical and colloidal chemistry. (Фізична і колоїдна хімія). Збірник тестів для студентів фармацевтичних факультетів. / Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 161 с. (англ.).
7. Фізична та колоїдна хімія. Збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ». /

Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 111 с.

8. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 76 с.

9. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 102 с.

10. Фізична та колоїдна хімія. Поверхневі явища. Сорбційні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 72 с.

11. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч. 1 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 82 с.

12. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч. 2 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 80 с.

13. Фізична та колоїдна хімія. Методи одержання, властивості та застосування у фармації колоїдних систем : навчальний посібник для

практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація». / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 81 с.

14. Фізична та колоїдна хімія. Розчини високомолекулярних сполук: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 91 с.

*Допоміжна:*

1. Дягілева С. В. Колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпро : ДВНЗ «ПДАБА», 2020. 151 с.

2. Грицай О. С., Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Фізична та колоїдна хімія : практикум для здобувачів вищої освіти освітнього ступеня «бакалавр» / за заг. ред. О. В. Кузнєцової. Київ : НУХТ, 2022. 248 с.

3. Косогоров В. А., Шкавро Л. М., Кузнєцов В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Харків : НТУ «ХПШ», 2021. 216 с. (Це комплексний посібник, який включає розділ про дисперсні системи).

4. Войтенко О. В., Колісник О. М., Колісник В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Полтава : Полтавська державна аграрна академія, 2020. 273 с.

5. Бабкіна О. С., Смирнова І. М., Колісник В. О. Фізична та колоїдна хімія. Частина І. Фізична хімія : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 312 с.

6. Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : навчально-методичний посібник. Київ : НУХТ, 2023. 180 с.

7. Ільїн В. В., Прокопова Л. Л. Фізична та колоїдна хімія: Практикум : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 157 с.

8. Благун М. С., Благун Н. С. Фізична хімія : навчальний посібник для самостійної роботи. Львів : Львівський національний університет природокористування, 2021. 142 с.

9. Гусаченко В. В., Романовська О. В., Калабіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Суми : Сумський національний аграрний університет, 2022. 187 с.

10. Карпінська О. В., Куцевол А. В. Фізична та колоїдна хімія. Частина I : навчально-методичний посібник. Київ : НУБіП України, 2021. 307 с.

11. Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015 588 с.)

12. Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)