

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Л. П. Олексенко

ФІЗИЧНА ХІМІЯ
ЗАДАЧІ ТА ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Навчально-методичний посібник

УДК 544(075.8)
О-53

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. І. Савченко
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка);
д-р хім. наук О. Заславський
(Український державний науково-дослідний інститут "Ресурс"
Державного агентства резерву України)

Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
(протокол № 7 від 24 січня 2024 року)

Ухвалено Науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 03-25 від 21 лютого 2025 року)

Олексенко Л. П.

О-53 Фізична хімія. Задачі та тестові завдання : навч.-метод. посіб.
Київ : ВПЦ "Київський університет", 2026. 111 с.

Містить такі важливі для студентів біологічних факультетів університетів розділи фізичної хімії: хімічна термодинаміка та хімічна кінетика. Кожен розділ містить теоретичну частину, задачі, приклади розв'язування задач, питання для самоперевірки та тестові завдання.

Для студентів біологічних спеціальностей закладів вищої освіти.

УДК 544(075.8)

ВСТУП

Фізична хімія – наука, яка вивчає та пояснює хімічні явища та процеси на основі загальних принципів фізики з використанням фізичних і фізико-хімічних експериментальних методів. Хімія вивчає речовини та їхні перетворення, а фізика – енергію та її перетворення. Фізична хімія, що межує між ними, вивчає взаємозв'язок між хімічними та фізичними явищами.

Об'єктами фізичної хімії є системи, у яких можуть перебігати будь-які хімічні перетворення. Коло об'єктів, які вивчає фізична хімія доволі широке, і включає, зокрема біологічні системи та перетворення в цих системах, що супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, енергії й ін.

Мета фізичної хімії – встановлення законів, що визначають можливість перебігання хімічної реакції в заданому напрямку, вихід продуктів залежно від умов процесу і властивостей речовин, що беруть у ньому участь. Основні завдання фізичної хімії – визначення термодинамічних властивостей речовин, що необхідні для розрахунку хімічних рівноваг, встановлення зв'язків і закономірностей між реакційною здатністю речовини та її властивостями, вивчення й пояснення основних закономірностей перебігу хімічних реакцій, їхньої швидкості, впливу зовнішніх факторів, середовища та домішок на властивості речовин і на швидкість перебігання хімічних реакцій. Тому в посібнику розглядаються такі основні розділи фізичної хімії: хімічна термодинаміка та хімічна кінетика.

Сучасна фізична хімія є необхідною для вивчення процесів у біологічних системах, тому студенти біологічних факультетів закладів вищої освіти повинні добре засвоїти її основні положення й закони.

Викладення матеріалу супроводжується розглядом прикладів, тестових завдань і задач для того, щоб студенти мали змогу навчитися користуватися апаратом фізичної хімії на простих прикладах, що дозволяють краще зрозуміти основи, які необхідні для більш детального вивчення окремих питань в інших курсах, а також для подальшого самостійного поглибленого знайомства з дисципліною у процесі виконання науково-дослідної роботи.

РОЗДІЛ 1

ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Термодинаміка – наука, що вивчає взаємні перетворення різних форм енергії й розглядає енергетичні ефекти, якими супроводжуються фізичні або хімічні процеси. Термодинаміка розглядає властивості систем, які перебувають у рівновазі та вивчає вплив ряду факторів – температури, тиску і концентрації на хімічну рівновагу. Термодинаміка не описує перебігання процесів у часі – вона розглядає лише початкові й кінцеві стани системи. Цей розділ фізичної хімії вивчає можливість, напрям і умови (температура, тиск, концентрація), у яких можливе проходження самочинного процесу. Тобто класична термодинаміка базується на таких обмеженнях:

1. розглядаються макроскопічні системи;
2. не розглядається будова цих систем і механізми процесів;
3. система не розглядається у часі;
4. розглядаються лише ті системи, що перебувають у стані рівноваги.

Одним з основних понять термодинаміки й об'єктом її вивчення є термодинамічна система. **Термодинамічна система** – це тіло або сукупність тіл, які перебувають у взаємодії, що відокремлені від навколишнього середовища межею поділу (реальною або уявною). Існує декілька типів термодинамічних систем – відкриті, закриті й ізольовані.

Відкрита система – це система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією та речовиною. Система, що обмінюється з навколишнім середовищем лише енергією, але не обмінюється речовиною – це **закрита** система. **Ізольована** система – це система, що не обмінюється з навколишнім середовищем ні енергією, ні речовиною.

Стан будь-якої термодинамічної системи можна описати кількісно за допомогою **термодинамічних змінних**. Вони всі

пов'язані між собою і для зручності умовно поділяються на **незалежні змінні і термодинамічні функції**.

Змінні, які фіксовані умовами існування системи, і які не можуть змінюватися в певних умовах, називають **термодинамічними параметрами** (до них належать тиск p , температура T , об'єм V , концентрація c та ін.). Зазвичай це величини, які можна виміряти експериментально. Якщо хоч би один із параметрів системи змінюється, то в системі відбувається термодинамічний процес.

Усі характеристики стану системи поділяються на **екстенсивні** (ті, що залежать від кількості речовини, наприклад, маса, об'єм, енергія, теплоємність та ін.) та **інтенсивні** (ті, що не залежать від кількості речовини – тиск, густина, температура й ін.). Іntenсивні характеристики не є адитивними та визначаються природою системи, тоді як екстенсивні величини адитивні й не залежать від властивостей системи. Встановлено, що для описання будь-якої системи можна використовувати певну кількість **незалежних параметрів**, тоді як всі інші параметри розглядаються як функції незалежних. Зазвичай, незалежними параметрами обирають ті, що можна безпосередньо виміряти (тиск, температура, концентрація тощо).

Якщо для описання стану системи користуватися тиском, об'ємом і температурою, то лише два з цих параметрів є незалежними. Зв'язок між цими параметрами описується **рівнянням стану**. Одне із найпростіших рівнянь стану – це рівняння Менделєєва – Клапейрона для ідеального газу:

$$pV = nRT, \quad (1.1)$$

де p – тиск, V – об'єм газу, T – температура, n – кількість молів газу, R – універсальна газова стала, $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Термодинамічні функції поділяють на: **функції стану і функції переходу**.

- **функції переходу** – це функції, значення яких залежать від шляху, за яким відбувається зміна стану системи.

- **функції стану** – це функції, зміна яких із переходом від одного стану до іншого не залежить від шляху процесу, а визначається лише кінцевим і початковим станами системи. Водночас сума двох функцій переходу може давати функцію стану системи.

Однією з найважливіших функцій стану системи є її **внутрішня енергія**. Взагалі енергія – це міра здатності системи здійснювати роботу. Розрізняють потенціальну енергію, що обумовлена дією на тіло деяких сил, наприклад, гравітаційних, електричних та ін. і кінетичну енергію, що обумовлена зміною положення тіла у просторі.

1.1. Внутрішня енергія, теплота й робота. Перший закон термодинаміки

Внутрішня енергія системи (U) – це сумарна енергія всіх видів руху частинок у системі (поступального, коливального, обертального руху). Тобто внутрішня енергія – сума кінетичної та потенціальної енергії всіх частинок, що входять до складу системи.

До внутрішньої енергії не належать: потенційна енергія ($E_{пот}$) взаємодії системи з навколишнім середовищем (наприклад, гравітаційна енергія) і кінетична енергія ($E_{кин}$) руху всієї системи як цілої. Ці енергії в сумі складають "макроенергію" системи. Повна енергія системи – це сума внутрішньої енергії системи та її "макроенергії" ($U + E_{пот} + E_{кин}$).

Внутрішня енергія – екстенсивна величина, тобто її значення залежить від кількості речовини. Найчастіше внутрішню енергію відносять до 1 моля речовини та виражають у Дж/моль.

Внутрішня енергія є функцією стану системи, тобто її зміна не залежить від шляху проходження процесу, а визначається лише кінцевим і початковим станом системи.

Зміна внутрішньої енергії dU – це повний диференціал, тобто інтеграл від цього диференціала дорівнює:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (1.2)$$

Внутрішня енергія системи може змінюватися шляхом обміну енергією із зовнішнім середовищем (для закритої та відкритої системи). Існує два способи такого обміну – за рахунок здійснення роботи (W) і обміну теплотою (Q) з навколишнім середовищем

(передача теплоти від системи до системи здійснюється за рахунок хаотичного руху частинок, що складають систему).

Теплота (Q) і робота (W) кількісно і якісно характеризують два типи зміни внутрішньої енергії системи. Теплота й робота виникають лише тоді, коли проходить якийсь процес (перетворення) і характеризують лише процес, а не саму систему.

Теплота є мірою передачі енергії за рахунок теплового (хаотичного) руху молекул, тоді як робота є формою передачі енергії шляхом упорядкованого руху молекул. Тобто з описанням змін енергії в системі вводять функцію стану – внутрішню енергію U та дві функції переходу – теплоту Q і роботу W . На відміну від внутрішньої енергії, теплота й робота не є функціями стану системи; для них диференціали є неповними (δQ і δW). Інтеграли від нескінченно малих змін δQ і δW під час переходу зі стану (1) у стан (2) залежать від шляху переходу:

$$\int_1^2 \delta W = W; \quad \int_1^2 \delta Q = Q. \quad (1.3)$$

Зміна внутрішньої енергії є повним диференціалом – dU . Повний диференціал для внутрішньої енергії вказує на те, що вона є функцією стану, тобто її зміна не залежить від шляху переходу термодинамічної системи з одного стану в інший. Нескінченно малі зміни теплоти δQ і роботи δW не є повними диференціалами і вони залежать від шляху процесу. Внутрішню енергію, теплоту й роботу виражають у Джоулях (Дж).

Перший закон термодинаміки – це фактично закон збереження енергії, який оперує з внутрішньою енергією (внутрішня енергія ізольованої системи є сталою величиною $U = \text{const}$). Перший закон термодинаміки розглядає крім внутрішньої енергії, теплоту Q і роботу W .

Математичне формулювання першого закону термодинаміки можна записати в двох формах – диференціальній та інтегральній. У диференціальній формі для нескінченно малих величин I закон термодинаміки має вигляд:

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (1.4)$$

тобто сума двох нескінченно малих змін теплоти й роботи є повним диференціалом dU .

В інтегральній формі перший закон термодинаміки записується так:

$$\Delta U = Q + W. \quad (1.5)$$

Залежно від того як розглядаються зміни внутрішньої енергії – з погляду системи, або стороннього спостерігача, існує дві системи знаків – термодинамічна і термохімічна.

У *термодинамічній* шкалі знаків прийнято, що якщо система віддає теплоту ("–"), відбувається екзотермічний процес ($Q < 0$), і Q – від'ємна величина; а коли система одержує теплоту ("+"), відбувається ендотермічний процес ($Q > 0$), і Q – додатна величина. Аналогічно, коли система виконує роботу W , то W вважається від'ємною величиною $W < 0$, оскільки при цьому витрачається енергія системи; а коли робота здійснюється над системою, то W – додатна величина $W > 0$.

У *термохімічній* шкалі система розглядається з погляду стороннього спостерігача, тому знаки W і Q – протилежні до знаків цих величин у термодинамічній шкалі, зокрема додатна теплота відповідає екзотермічному процесу, а від'ємна – ендотермічному.

Згідно з рівнянням (1.5), збільшення внутрішньої енергії системи $\Delta U > 0$ відбувається за рахунок здійснення роботи над системою ($+W$) і підведення до системи теплоти ($+Q$). Відведення від системи теплоти ($-Q$) і виконання системою роботи ($-W$) обумовлюють зменшення внутрішньої енергії системи $\Delta U < 0$. Усі процеси в цьому випадку розглядаються з погляду системи (використовується термодинамічна шкала). Тому, у цьому випадку, перший закон термодинаміки можна записати так:

$$-\Delta U = -Q - W. \quad (1.6)$$

Для ізолюваної системи (за відсутності обміну $Q = 0$, $W = 0$) перший закон можна сформулювати й записати так:

Внутрішня енергія ізолюваної системи є сталою
($U = \text{const}$)

Зміна внутрішньої енергії ізолюваної системи дорівнює нулю
($\Delta U = 0$)

Однією з найбільш важливих для ряду систем є робота розширення (стиснення) системи. На рис. 1.1 схематично представлено газ у ємності, яка закрита поршнем, що може рухатись. Якщо на поршень покласти тягарець, то поршень почне рухатись униз, стискаючи газ. Водночас виконуватиметься робота стиснення газу $\delta W = pdV$. Робота розширення ідеального газу (в термодинамічній шкалі знаків) дорівнює

$$\delta W = -pdV. \quad (1.7)$$

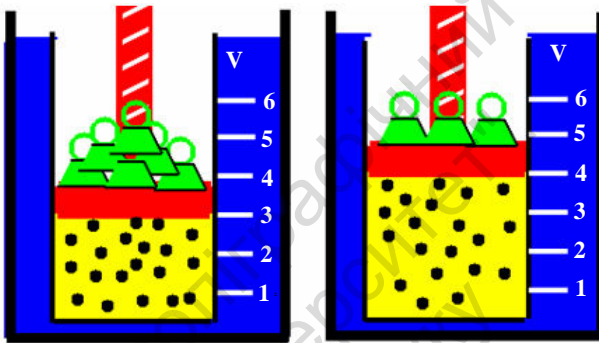


Рис. 1.1. Схематичне представлення стиснення (розширення) газу

Згідно з рівнянням (1.7) із розширенням газу зміна його об'єму dV є більшою нуля ($dV > 0$), отже робота здійснюється самою системою ($\delta W < 0$), зі стисненням ($dV < 0$) робота виконується над системою ($\delta W > 0$) відповідно до термодинамічної системи знаків.

Із урахування лише роботи розширення ідеального газу перший закон термодинаміки можна записати так:

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (1.8)$$

За допомогою рівняння (1.8) можна розглянути зміну роботи, теплоти і внутрішньої енергії в різних процесах із розширенням (стисненням) ідеальних газів.

1.2. Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів (із урахуванням роботи розширення ідеального газу)

Ізохорний процес

Ізохорний процес – це процес, що перебігає за сталого об'єму ($V = \text{const}$), тому $dV = 0$ і, відповідно, робота розширення ідеального газу $\delta W = -pdV$ в ізохорному процесі завжди дорівнює нулю. Тому перший закон термодинаміки для ізохорних процесів записується так:

$$dU = \delta Q_V \quad (1.9)$$

або:

$$\Delta U = Q_V. \quad (1.10)$$

Згідно з рівняннями (1.9) і (1.10) зміна теплоти в ізохорному процесі є функцією стану й не залежить від шляху перебігу процесу. На рис. 1.2 представлені графічні залежності параметрів системи в ізохорному процесі в різних координатах.

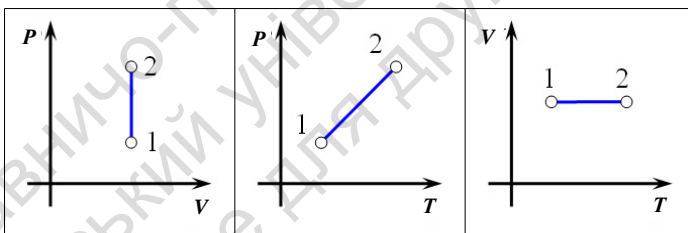


Рис. 1.2. Залежності $P = f(V)$, $P = f(T)$, $V = f(T)$ для ізохорного процесу

Під час нагрівання системи за умови сталого об'єму її температура збільшується на величину dT . Між кількістю теплоти δQ_V , яку одержує система, і зміною температури dT існує зв'язок:

$$\delta Q_V = c_V dT \quad (1.11)$$

або

$$dU = c_V dT, \quad (1.12)$$

де величина c_V – теплоємність за сталого об'єму.

Теплоємність – це кількість теплоти, яку треба надати тілу, щоб нагріти його на 1 градус. Теплоємність розрізняють питому, мольну і системи взагалом. Загальна теплоємність системи – це кількість теплоти, яка потрібна для підвищення температури системи на один градус.

Оскільки теплоємність є величиною екстенсивною, то більш зручно користуватися теплоємністю, віднесеною до одиниці кількості речовини. Залежно від цього розрізняють **питому** теплоємність (на 1 г чи на 1 кг речовини) і **мольну** (на 1 моль) теплоємності. Їхні величини залежать також від умов нагрівання. Найбільш важливими є теплоємність за сталого об'єму й тиску: c_V (за $V = \text{const}$) і c_p ($p = \text{const}$).

Теплоємність залежить від природи речовини та від температури, тому розрізняють **істинну теплоємність** c_V (або c_p) за заданої температури T і **середню теплоємність** у заданому інтервалі температур (від T_1 до T_2).

Істинною мольною теплоємністю за заданої температури T називають відношення нескінченно малої кількості теплоти, яку треба підвести до одного моля речовини, до нескінченно малого збільшення температури, яке при цьому спостерігається:

$$c = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.13)$$

Для істинної теплоємності за сталого об'єму можна записати:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V. \quad (1.14)$$

Кількість теплоти, що надана тілу за постійного об'єму, дорівнює збільшенню внутрішньої енергії тіла

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.15)$$

Ізобарний процес

Ізобарний процес – це процес, що перебігає за сталого тиску ($p = \text{const}$, $dp = 0$). На рис. 1.3 представлені графіки залежностей тиску, об'єму й температури системи в різних координатах для ізобарного процесу.

Робота розширення (W) ідеального газу в ізобарному процесі дорівнює:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V \quad (1.16)$$

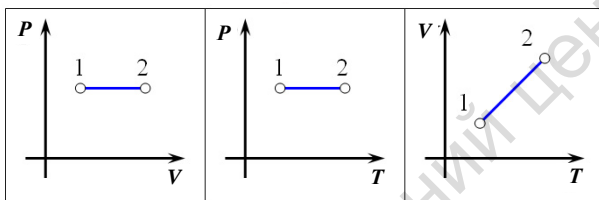


Рис. 1.3. Залежності $P = f(V)$, $P = f(T)$, $V = f(T)$ для ізобарного процесу

Як бачимо з графіка залежності тиску від об'єму, робота в ізобарному процесі дорівнює площі під прямою $p = \text{const}$ (рис. 1.4).

Використавши рівняння Менделєєва – Клапейрона (для одного моля речовини)

$$pV = RT, \quad (1.17)$$

з рівняння (1.16) отримаємо:

$$W = -R\Delta T. \quad (1.18)$$

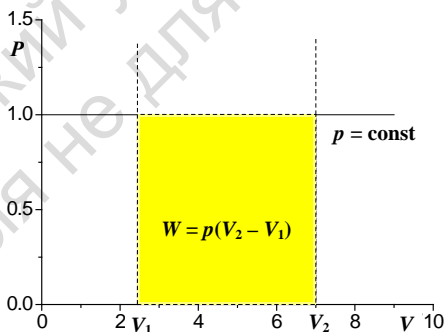


Рис. 1.4. Робота розширення ідеального газу в ізобарному процесі

Згідно з першим законом термодинаміки для ізобарного процесу:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V, \quad (1.19)$$

де Q_p – теплота за постійного тиску.

Із рівняння (1.19) для теплоти Q_p можна записати:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (1.20)$$

Рівняння (1.20) показує, що теплота в ізобарному процесі Q_p (як і $Q_V = \Delta U$) не залежить від шляху процесу, а визначається кінцевим "2" і початковим "1" станами системи. Тому зручно ввести функцію стану, що називається *ентальпією* і позначається як H . Для ентальпії можемо записати:

$$H = U + pV. \quad (1.21)$$

Різниця значень ентальпії для двох станів дає величину Q_p , тобто

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.22)$$

У диференціальній формі зміна ентальпії дорівнює:

$$dH = dU + d(pV). \quad (1.23)$$

Зміна ентальпії, як і внутрішньої енергії (dH , як і dU) є повним диференціалом. Диференціал добутку $d(pV)$ також є повним диференціалом.

Для зміни ентальпії можна записати

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.24)$$

Якщо єдиним видом роботи є робота розширення, то зміна ентальпії дорівнює теплоті, що поглинулась у процесі, який перебігає за постійного тиску.

Під час нагрівання системи від T_1 до T_2 за постійного об'єму внутрішня енергія ΔU збільшується на $C_V\Delta T$. За постійного тиску під час нагрівання системи від T_1 до T_2 теплота Q_p складає $C_p\Delta T$. Водночас система забирає більше теплоти з навколишнього середовища ($Q_p = \Delta H$), частина якої витрачається на здійснення системою роботи ($W = -p\Delta V$):

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = Q_p + W. \quad (1.25)$$

Зміна теплоти за постійного тиску dQ_p

$$dQ_p = dH = C_p dT \quad (1.26)$$

звідки істинна теплоємність за постійного тиску C_p дорівнює

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.27)$$

Теплоємність за постійного тиску C_p , як і C_v , може бути питомою, мольною або належати всій системі.

Рівняння (1.24) з урахуванням C_p та C_v можна записати так:

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + p \Delta V. \quad (1.28)$$

Для ідеального газу маємо

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + R \Delta T. \quad (1.29)$$

Якщо рівняння (1.29) скоротити на ΔT , то одержимо зв'язок між теплоємностями C_p і C_v для ідеального газу:

$$C_p = C_v + R. \quad (1.30)$$

Різниця між C_p і C_v зумовлена тим, що під час нагрівання за постійного тиску додаткова енергія йде на виконання роботи розширення.

Для ідеального газу $p \Delta V = R \Delta T$, звідки

$$W = R \Delta T \quad (1.31)$$

і тоді

$$R = \frac{W}{\Delta T}. \quad (1.32)$$

Кількість теплоти, що надана тілу за постійного тиску, дорівнює збільшенню ентальпії тіла

$$Q_p = \Delta H. \quad (1.33)$$

Ізотермічний процес

Ізотермічний процес – це процес, що перебігає за сталої температури ($T = \text{const}$, $dT = 0$). На рис. 1.5 наведені ізотерми в різних координатах.

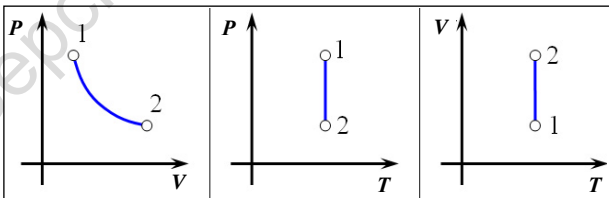


Рис. 1.5. Залежності $P = f(V)$, $P = f(T)$, $V = f(T)$ для ізотермічного процесу

Розглянемо чому дорівнює робота розширення ідеального газу в ізотермічному процесі (див. рис. 1.6). Робота в ізотермічному процесі дорівнює площі під ізотермою на графіку залежності $P = f(V)$, тобто:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (1.34)$$

Використовуючи рівняння стану для одного моля речовини (1.17), отримаємо:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (1.35)$$

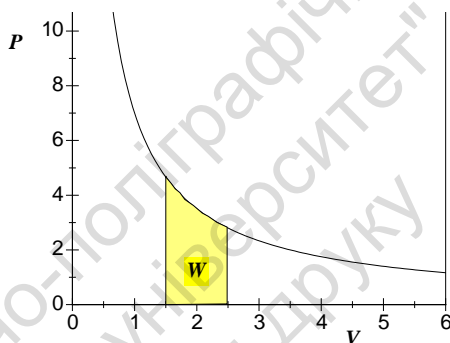


Рис. 1.6. Робота розширення ідеального газу в ізотермічному процесі

Із розширенням газу, система збільшує свій об'єм ($V_2 > V_1$), тому $\ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ і робота $W < 0$, тобто система виконує роботу. Зі стисненням системи, її об'єм зменшується ($V_2 < V_1$), відповідно $\ln \frac{V_2}{V_1} < 0$ і $W > 0$, тобто робота виконується над системою.

Оскільки для ідеального газу за сталої температури згідно із законом Бойля – Маріотта $PV = \text{const}$, тобто

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 ,$$

або

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.36)$$

Тому з рівняння (1.35) маємо:

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (1.37)$$

Якщо вважати газ ідеальним, тобто таким, у якому немає потенційної складової енергії – між частинками ідеального газу немає ні притягування, ні відштовхування, а є лише зіткнення, то внутрішня енергія системи не залежатиме від відстані між частинками $U \neq f(R)$, а також і від об'єму та тиску. Тобто, унаслідок чого внутрішня енергія (U) ідеального газу залежить виключно від температури $U = f(T)$, що визначає кінетичну енергію частинок і за $T = \text{const}$ для ідеального газу виконується умова $\Delta U = 0$. Згідно з першим законом термодинаміки:

$$\Delta U = Q + W; \quad \text{і} \quad Q + W = 0; \quad Q = -W,$$

тобто

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.38)$$

Згідно з рівнянням (1.38) в ізотермічному процесі вся теплота, що підводиться до системи, повністю витрачається на виконання роботи із її розширення. Зі стисненням системи енергія виділяється в зовнішнє середовище у вигляді теплоти.

Адіабатичний процес

Адіабатичний процес – це процес, що перебігає без обміну теплою з довкіллям ($Q = \text{const}$, $\delta Q = 0$). Тому перший закон термодинаміки для адіабатичних систем записується так:

$$\Delta U = W. \quad (1.39)$$

В адіабатичних умовах внутрішня енергія системи збільшується, коли над нею здійснюється робота ($\Delta U > 0$, $W > 0$) водночас температура системи підвищується. Навпаки, коли система виконує роботу, її температура знижується ($\Delta U < 0$, $W < 0$). Таке зниження температури газу спостерігається з різким його

розширенням – цей процес є адіабатичним тому, що система не встигає обмінюватися теплотою з навколишнім середовищем.

Для адіабатичного процесу згідно з рівнянням (1.39) можна записати:

$$c_v dT = -pdV. \quad (1.40)$$

Ураховуючи рівняння стану ідеального газу (1.17), можна записати

$$c_v dT + pdV = 0 \quad (1.41)$$

або

$$c_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0. \quad (1.42)$$

Розділимо змінні:

$$\frac{C_v dT}{T} + \frac{RdV}{V} = 0. \quad (1.43)$$

Проінтегруємо і одержимо:

$$\int c_v \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} = 0, \quad (1.44)$$

звідки

$$c_v \ln T + R \ln V = \text{const}. \quad (1.45)$$

Якщо поділити ліву і праву частину рівняння на c_v , матимемо:

$$\ln T + \frac{R}{c_v} \ln V = \text{const}. \quad (1.46)$$

Оскільки $R = c_p - c_v$, то можна записати

$$\ln T + \frac{c_p - c_v}{c_v} \ln V = \text{const}. \quad (1.47)$$

Ураховуючи, що $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, маємо

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const} \quad (1.48)$$

або

$$\ln T + \ln V^{(\gamma-1)} = \text{const}. \quad (1.49)$$

Після потенціювання можна записати **рівняння адіабати** в координатах T, V

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (1.50)$$

Використовуючи рівняння Менделєєва – Клапейрона для ідеального газу, можна одержати **рівняння адіабати**:

$$pV = RT; \quad T = \frac{pV}{R}; \quad \frac{pV}{R}V^{\gamma-1} = \text{const}, \quad \frac{p}{R}V^{\gamma} = \text{const}.$$

Звідки одержимо рівняння адіабати **в координатах (P, V)**:

$$PV^{\gamma} = \text{const}. \quad (1.51)$$

Розглянемо чому дорівнює робота розширення ідеального газу в адіабатичному процесі (див. рис. 1.7).

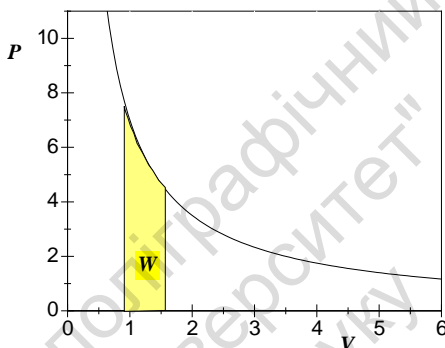


Рис. 1.7. Робота розширення ідеального газу в адіабатичному процесі

Оскільки $\delta W = -pdV$, то враховуючи рівняння адіабати $PV^{\gamma} = \text{const}$ і рівняння $p = \frac{\text{const}}{V^{\gamma}}$, роботу розширення ідеального газу в адіабатичній системі можна виразити так:

$$W = -\int pdV = \left| \begin{array}{l} \Delta U = W \\ C_v dT = -pdV \end{array} \right| = \int_1^2 C_v dT = C_v(T_2 - T_1) = \Delta U. \quad (1.52)$$

Вираз для роботи адіабатичного процесу можна одержати також інтегруванням рівняння (1.7) і використанням тиску з рівняння адіабати (1.51).

$$\begin{aligned}
 W &= -\int p dV = -\int \frac{\text{const}}{V} dV = -\frac{V^{-\gamma+1} \cdot \text{const}}{-\gamma+1} = -\frac{V^{-\gamma+1} \cdot PV^\gamma}{1-\gamma} \Big|_1^2 = \\
 &= -\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} = -\frac{RT_2 - RT_1}{1 - \frac{c_p}{c_v}} = -\frac{RT_2 - RT_1}{\frac{c_v - c_p}{c_v}} = -\frac{R \cdot c_v (T_2 - T_1)}{-R}.
 \end{aligned}$$

Після скорочення в чисельнику і знаменнику отриманого рівняння універсальної газової сталої R можна отримати рівняння для роботи розширення газу в адіабатичному процесі:

$$W = c_v (T_2 - T_1). \quad (1.53)$$

Розширення газу в адіабатичному процесі можна розрахувати й за іншими формулами:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma}, \quad W = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1), \quad W = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} - 1 \right),$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right], \quad W = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right].$$

З рівнянь (1.52) і (1.53) бачимо, що робота розширення ідеального газу в адіабатичному процесі відбувається за рахунок внутрішньої енергії системи, водночас температура системи зменшується.

1.3. Термохімія.

Закон Гесса та його наслідки

Використовуючи перший закон термодинаміки стало можливим розрахування теплових ефектів хімічних реакцій за різних умов її проведення. Хімічні реакції супроводжуються виділенням (екзотермічні реакції) або поглинанням (ендотермічні реакції) теплоти. Теплові ефекти, що супроводжують проходження

хімічних реакцій, є предметом одного з розділів хімічної термодинаміки – *термохімії*.

Тепловий ефект хімічної реакції – це кількість теплоти, що виділилася або поглинулася в ході реакції, за умови відсутності будь-яких видів корисної роботи, крім роботи розширення та за умови, що реакція проходить необоротно. Тепловий ефект належить, зазвичай до числа молів вихідної речовини, яка про-реагувала, стехіометричний коефіцієнт перед якою максимальний. Наприклад, у реакції окиснення водню



тепловий ефект реакції розраховують на 1 моль водню.

Для того, щоб тепловий ефект реакції був величиною, яка залежить лише від характеру хімічної реакції, необхідно щоб виконувались такі умови:

1. реакція відбувається за постійного об'єму чи тиску;
2. у системі не виконується жодна робота, крім роботи розширення;
3. температура продуктів реакції дорівнює температурі вихідних речовин.

Тепловий ефект реакції в ізохорному процесі дорівнює зміні внутрішньої енергії системи, тобто кількість теплоти, що надана тілу за постійного об'єму, дорівнює збільшенню внутрішньої енергії тіла:

$$Q_V = \Delta U .$$

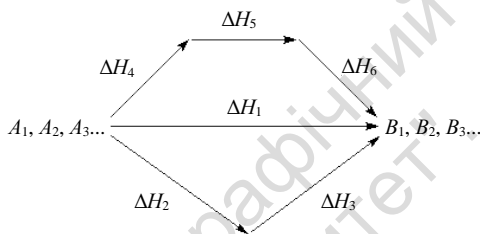
У випадку ізобарного процесу тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії системи, тобто кількість теплоти, що надана тілу за постійного тиску, дорівнює збільшенню ентальпії тіла

$$Q_p = \Delta H .$$

Оскільки внутрішня енергія та ентальпія є функціями стану і їхньої зміни не залежать від шляху процесу, то й теплові ефекти не залежать від шляху процесу. Зокрема, для хімічних реакцій це положення було встановлене дослідним шляхом Г. І. Гессом у 1836 р. і називається *законом Гесса*. Закон Гесса є основним законом термохімії і є частковим випадком першого закону термодинаміки.

Тепловий ефект хімічної реакції за сталої температури не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи
(реакція, проводиться в ізобарно-ізоермічних або ізохорно-ізоермічних умовах)

Розглянемо деякий узагальнений хімічний процес перетворення вихідних речовин $A_1, A_2, A_3\dots$ у продукти реакції $B_1, B_2, B_3\dots$, що може здійснюватись різними шляхами в одну або кілька стадій:



Відповідно до закону Гесса, теплові ефекти всіх цих реакцій зв'язані таким співвідношенням:

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

Практичне значення закону Гесса полягає в тому, що він дає можливість розрахувати теплові ефекти реакцій за теплотами утворення речовин, які беруть участь у реакції, або за теплотами згорання речовин. Водночас користуючись законом Гесса, можна використовувати дані про теплові ефекти інших реакцій. Теплоти згорання використовують для реакцій за участю органічних речовин, для яких пряме визначення теплот утворення в більшості випадків неможливе. Термохімічні рівняння записуються з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

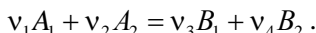
Теплотою утворення (ΔH_f° або $\Delta H_{утв}^\circ$) називається тепловий ефект реакції утворення одного (1) моля складної речовини із простих речовин. Теплоти утворення простих речовин, за визначенням, дорівнюють нулю.

Теплота згорання (ΔH_C° або $\Delta H_{зор}^\circ$) – це тепловий ефект реакції окиснення одного моля речовин в атмосфері чистого

кисню з утворенням відповідних продуктів окиснення (окиснення 1 моля речовини в надлишку кисню до вищих стійких оксидів). Як продукти згорання елементів С, Н, S беруть CO_2 , H_2O (рід.), SO_2 .

У термохімічних розрахунках дуже часто використовують **два наслідки із закону Гесса**.

Нехай відбувається довільна реакція, яку можна схематично записати так:



Оскільки тепловий ефект не залежить від шляху процесу, то з наведеної схеми випливає, що

$$\sum (\nu_i \Delta H_{\text{утв}})_{\text{вих}} + \Delta H = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{утв}})_{\text{прод}}.$$

Перший наслідок із закону Гесса: тепловий ефект реакції ΔH дорівнює різниці між сумами теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції й теплот (ентальпій) утворення вихідних речовин (у розрахунках використовують ентальпії, що помножені на відповідні стехіометричні коефіцієнти):

$$\Delta H = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{утв}})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{утв}})_{\text{вих}}. \quad (1.54)$$

Тобто, для наведеної реакції можемо записати:

$$\Delta H = \nu_3 \Delta H_{\text{утв} B_1} + \nu_4 \Delta H_{\text{утв} B_2} - \nu_1 \Delta H_{\text{утв} A_1} - \nu_2 \Delta H_{\text{утв} A_2}.$$

Другий наслідок із закону Гесса: Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згорання вихідних речовин і продуктів реакції (із урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів вихідних речовин і продуктів):

$$\Delta H = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{зор}})_{\text{вих}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{зор}})_{\text{прод}}. \quad (1.55)$$

Величини теплових ефектів хімічних реакцій залежать від умов, у яких проводяться реакції. Тому значення теплот різних процесів прийнято відносити до стандартного стану. За стандартний вважається стан речовини за 298 К і тиску $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па (або $p = 1$ атм); величини теплових ефектів за цих умов називають стандартними тепловими ефектами й позначають ΔH° і ΔU° , відповідно, де верхній індекс $^\circ$ означає стандартний стан.

Для стандартних теплових ефектів наслідки із закону Гесса записують так:

$$\Delta H^\circ = \sum (\nu_k H_{\text{утв}}^\circ)_{\text{прод}} - \sum (\nu_l H_{\text{утв}}^\circ)_{\text{вих}}, \quad (1.56)$$

$$\Delta H^\circ = \sum (\nu_i H_{\text{згор}}^\circ)_{\text{вих}} - \sum (H_k H_{\text{згор}}^\circ)_{\text{прод}}. \quad (1.57)$$

За даними теплот згорання можна розрахувати теплоти утворення речовин.

Багато хімічних реакцій перебігає в розчинниках і їхній тепловий ефект залежить не лише від енергії хімічної взаємодії самих речовин, але й від теплоти їх розчинення в розчиннику.

Теплота розчинення – це тепловий ефект процесу розчинення 1 моля речовини в нескінченно великій кількості розчинника. Теплота розчинення складається із двох складових: теплоти руйнування кристалічної ґратки (для твердої речовини) і теплоти сольватації:

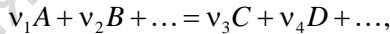
$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{кр.реш}} + \Delta H_{\text{сольв}}. \quad (1.58)$$

Оскільки $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ завжди позитивна (на руйнування кристалічної ґратки необхідно затратити енергію), а $\Delta H_{\text{сольв}}$ завжди негативна, знак $\Delta H_{\text{розч}}$ визначається співвідношенням абсолютних величин $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ і $\Delta H_{\text{сольв}}$:

$$\Delta H_{\text{розч}} = |\Delta H_{\text{кр.реш}}| + |\Delta H_{\text{сольв}}|. \quad (1.59)$$

1.4. Залежність теплового ефекту реакції від температури

Для будь-якої довільної схематичної реакції



що перебігає за сталого тиску, тепловий ефект можна записати

$$\Delta H = \nu_3 H_C + \nu_4 H_D + \dots - \nu_1 H_A - \nu_2 H_B - \dots,$$

де H_i – ентальпії речовин, що прореагували. Оскільки темпера-

турні зміни ентальпії $\left(\frac{dH_i}{dT}\right)_p = C_{p,i}$, дорівнюють теплоємності

речовин за сталого тиску, то температурні зміни теплового ефекту реакції записуються так:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p = \nu_3 \left(\frac{dH_c}{dT}\right)_p + \nu_4 \left(\frac{dH_D}{dT}\right)_p + \dots - \nu_1 \left(\frac{dH_A}{dT}\right)_p - \nu_2 \left(\frac{dH_B}{dT}\right)_p, \dots,$$

або в загальному вигляді

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p = \sum (\nu_k c_{p,k})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i c_{p,i})_{\text{вух}} \equiv \Delta c_p, \quad (1.60)$$

де Δc_p – зміна загальної теплоємності системи внаслідок повного проходження реакції.

З рівняння (1.60) можна записати, що

$$d\Delta H_T = \Delta c_p dT. \quad (1.61)$$

Інтегруючи рівняння (1.61) від температури T_1 до T_2 , отримаємо:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT. \quad (1.62)$$

Рівняння (1.60) і (1.62) представляють диференціальну та інтегральну форму **рівняння Кірхгофа**. У загальному випадку теплоємність залежить від температури і для інтегрування треба знати цю залежність.

Температурну залежність теплоємності c_p звичайно представляють у вигляді емпіричних рівнянь типу:

$$c_p = a + bT + cT^2; \quad c_p = a' + b'T + c'T^{-2}. \quad (1.63)$$

Якщо температурний інтервал невеликий або температурні зміни Δc_p незначні, можна вважати, що $\Delta c_p \approx \text{const}$, і тоді рівняння Кіргофа (1.62) має вигляд:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p (T_2 - T_1). \quad (1.64)$$

Отже, температурні зміни теплового ефекту залежать від зміни загальної теплоємності системи внаслідок повного проходження реакції. Оскільки загальна теплоємність може збільшуватися ($\Delta c_p > 0$) або зменшуватися ($\Delta c_p < 0$), то і тепловий ефект може збільшуватися чи зменшуватися за абсолютною величиною зі зміною температури. Для деяких реакцій можлива зміна знаку Δc_p зі зміною температури. Іноді зустрічаються

реакції, для яких $\Delta c_p \approx 0$ у деякому температурному інтервалі і тепловий ефект практично не залежить від температури.

1.5. Істинна мольна теплоємність і середня мольна теплоємність

Для розрахунків теплових ефектів реакцій треба мати дані щодо різних теплоємностей реагентів і продуктів та знати зв'язок між ними.

Істинна мольна теплоємність за сталого об'єму й тиску дорівнює, відповідно:

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ;$$

$$c_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P .$$

Якщо об'єм або тиск сталий, то часткову похідну з температури можна замінити повною похідною (повним диференціалом) і для n молей речовини можна записати:

за

$$V = \text{const} \quad dQ_V = dU = nC_V dT \quad (1.65)$$

при

$$P = \text{const} \quad dQ_P = dH = nC_P dT \quad (1.66)$$

або в інтегральній формі

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT ; \quad (1.67)$$

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT . \quad (1.68)$$

Якщо теплоємність у цьому інтервалі температур є сталою, то під час інтегрування, одержуємо:

$$Q_V = \Delta U = nC_V (T_2 - T_1) ; \quad (1.69)$$

$$Q_P = \Delta H = nC_P (T_2 - T_1) . \quad (1.70)$$

Середньою мольною теплоємністю \bar{c} в інтервалі температур від T_1 до T_2 називають відношення кінцевої кількості теплоти, що підведена до одного моля речовини, до різниці температур $(T_2 - T_1)$:

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (1.71)$$

За сталих об'єму або тиску середні мольні теплоємності дорівнюють, відповідно:

$$\bar{c}_v = \frac{Q_v}{T_2 - T_1}; \quad (1.72)$$

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1}. \quad (1.73)$$

Середня теплоємність наближається до істинної зі зменшенням температурного інтервалу, коли $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$.

Для одноатомних ідеальних газів теплоємність визначається лише поступальним рухом молекул. Із молекулярно-кінетичної теорії газів випливає, що мольна теплоємність одноатомного газу дорівнює

$$c_v = 3/2 R = 12,471 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$$

і не залежить від температури.

1.6. Другий закон термодинаміки.

Метод Карно – Клаузіуса. Цикл Карно

На основі першого закону термодинаміки можна розраховувати теплові ефекти хімічних процесів. Проте відкритим залишається питання про можливість перебігання того чи іншого процесу у принципі. Які критерії дозволяють дати відповідь на це питання?

Усі процеси, що існують, поділяються на самочинні (або додатні) і несамочинні (або від'ємні).

Самочинними (або додатними) процесами називаються процеси, які відбуваються у системі без втручання з боку навколишнього середовища. Ці процеси перебігають в ізольованих

(або в неізолюваних) системах, супроводжуючись зменшенням внутрішньої енергії систем і передачею енергії в навколишнє середовище у вигляді теплоти або роботи, або, навпаки, збільшенням внутрішньої енергії за рахунок теплоти й роботи, одержаної з навколишнього середовища.

Прикладами самочинних процесів можуть бути перехід теплоти від гарячого тіла до холодного, дифузія речовини з більш концентрованого розчину в менш концентрований і будь-який інший процес, що наближає систему до стану термодинамічної рівноваги.

Несамочинними (або від'ємними) процесами називаються процеси, які без втручання зовні самі по собі відбуватися не можуть. Несамочинні процеси можуть відбуватись лише із затратою енергії ззовні. Такі процеси не можуть відбуватися в ізолюваній системі, оскільки для цього вони потребують певних дій зовні – з боку навколишнього середовища.

Прикладами несамочинних процесів є перехід теплоти від холодного тіла до гарячого, дифузія речовини з більш концентрованого розчину в більш концентрований та інші. Унаслідок несамочинних процесів система віддаляється від стану термодинамічної рівноваги.

Розрізняють **необоротні** та **оборотні** процеси.

Необоротними процесами називаються такі процеси, після перебігу яких систему і навколишнє середовище одночасно не можна повернути в початковий стан. За необоротного процесу систему можна повернути до початкового стану, але при цьому в навколишньому середовищі залишаться деякі зміни, тобто "сліди" від необоротного процесу (напр., зміниться енергія тіл навколишнього середовища).

Оборотними процесами називаються такі процеси, після перебігу яких і систему, і навколишнє середовище можна повернути в початковий стан. Водночас в оборотньому процесі система проходить через ті ж проміжні стани, що і в прямому процесі, але у зворотному напрямі.

Оборотні процеси можна змусити перебігати в зворотному напрямі, змінивши яку-небудь змінну на нескінченно малу величину. Лише в оборотньому процесі можна одержати макси-

мальну роботу. Це означає, що чим ближче система до рівноваги, тим більшу роботу можна одержати. Рівноважні процеси проходять через неперервний ряд рівноважних станів системи.

Рівноважний (оборотний) процес можливий, якщо система переходить через послідовний ряд рівноважних станів і при цьому всі проміжні стадії із переходом від початкового до кінцевого стану й навпаки збігаються. З рис. 1.8 бачимо, що з ізотермічним розширенням газу в рівноважному (оборотному) процесі виконується максимальна робота.

Розглянемо ізольовану систему, яка містить ідеальний газ, що міститься в циліндрі під поршнем. Якщо ізотермічне розширення здійснюється через ряд рівноважних станів, то ізотермі відповідає рівняння $pV = \text{const}$. Якщо ж процес необоротний, то робота, що виконується при цьому (заштрихована площа) завжди менша, ніж в оборотному процесі (ABCD) (рис. 1.8). Зменшення кількості роботи, що виконується в необоротному процесі порівняно з оборотним, відповідає площі незаштрихованої області під кривою AD (рис. 1.8). Оскільки в ізотермічному режимі $Q_T = W_T$, то тепловий ефект нерівноважного процесу завжди менший, ніж рівноважного.

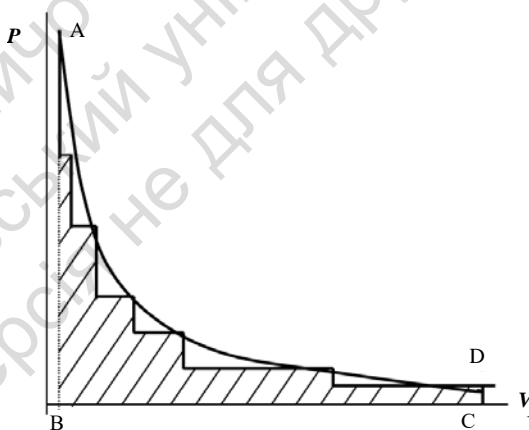


Рис. 1.8. Оборотне та необоротне розширення ідеального газу в ізотермічних умовах

Процеси, які спостерігаються у природі, перебігають *самочинно* лише в одному напрямі. Це *необоротні процеси* і вони відбуваються без затрати роботи.

Перший закон термодинаміки не дозволяє передбачити, чи буде цей процес відбуватися самочинно чи ні. Так, самочинний перехід від холодного тіла до гарячого не суперечить першому закону термодинаміки. Йому не суперечать і такі процеси як самочинне розділення розчину на складові частини, розкладання води за кімнатної температури й ін.

На питання чи відбудеться цей процес, наприклад хімічна реакція, самочинно і якими параметрами характеризуватиметься система, коли в ній встановиться термодинамічна рівновага, можна одержати відповідь за допомогою другого закону термодинаміки.

Другий закон термодинаміки дозволяє створити систему співвідношень між параметрами стану системи, за допомогою яких можна одержати відповідь на ці питання.

Існує декілька формулювань другого закону термодинаміки.

Постулат Клаузіуса: *"теплота сама по собі не може переходити від холодного тіла до гарячого, тобто неможливим є процес єдиним результатом якого є був би перехід теплоти від тіла з більш низькою температурою до тіла з більш високою температурою".* Або: *"теплота не може спонтанно переходити від холодного тіла до гарячого".* З цього формулювання випливає, що самочинно можуть перебігати процеси теплопередачі лише від тіла з більшою температурою до тіла з меншою температурою.

Постулат Томсона: *"неможливі процеси, єдиним результатом яких було б здійснення механічної роботи за рахунок охолодження теплового резервуара".*

Ці два постулати можна об'єднати в один:

Постулат Оствальда: *"неможливо побудувати вічний двигун 2-го роду",* тобто машину, що повністю перетворює теплоту в роботу або *"неможлива періодично діюча машина, яка перетворювала б теплоту навколишнього середовища в еквівалентну кількість роботи лише за рахунок охолодження зовнішнього середовища".*

Постулати Клаузіуса й Томсона довести не можна. Їхня справедливість підтверджується тим, що наслідки з них виконуються на практиці, і невідомі випадки, які протирічили б цим постулатам. Історично другий закон термодинаміки виник під час розгляду теплових процесів, зокрема в теплових машинах. Розглянемо метод Карно – Клаузіуса й цикл Карно.

У будь-якій тепловій машині теплота перетворюється в механічну роботу. Другий закон термодинаміки стверджує, що не вся теплота може перетворюватися в роботу.

Теплова машина містить нагрівач, робоче тіло і холодильник. У теплових машинах, певна кількість якої-небудь речовини (або суміші речовин), що називається *робочим тілом*, здійснює циклічну послідовність процесів, періодично повертаючись у вихідне положення. Таким шляхом досягається перетворення теплоти в роботу.

Коли робоче тіло одержує від нагрівача деяку кількість теплоти Q_1 , воно здійснює роботу W . Проте не вся теплота перетворюється в роботу, а лише деяка її частина. Інша частина теплоти Q_2 переходить до холодильника – тіла, що має температуру T_2 (температура T_2 нижча, ніж T_1 : $T_2 < T_1$). Отже, робота, що здійснюється, еквівалентна різниці теплот $Q_1 - Q_2$. Економічність циклу оцінюється величиною коефіцієнта корисної дії (ККР):

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (1.74)$$

Найпростішим циклічним процесом, що здійснюється в ідеальній тепловій машині є так званий *цикл Карно*, робочим тілом у якому є 1 моль ідеального газу. Усі процеси в циклі Карно є оборотними.

Розглянемо діаграму циклу Карно в координатах P–V (рис. 1.9). Цикл Карно складається з чотирьох процесів – двох ізотерм і двох адіабат. Розглянемо ці процеси послідовно – спочатку ізотермічне розширення за температури T_1 , потім адіабатичне розширення, ізотермічне стиснення за температури T_2 і адіабатичне стиснення газу.

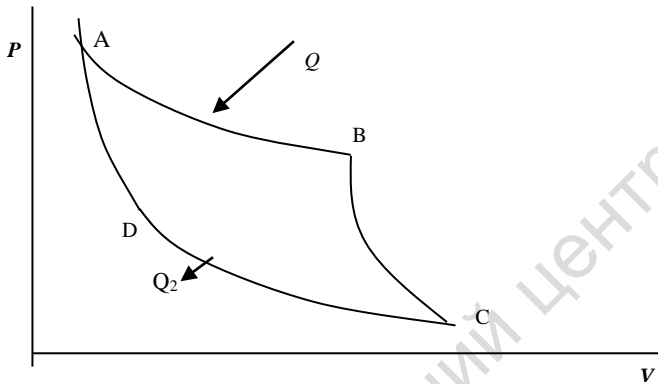


Рис. 1.9. Цикл Карно

1. На ділянці АВ спочатку відбувається ізотермічне розширення газу від об'єму V_A до V_B за сталої температури T_1 . Відповідно до першого закону термодинаміки, одержуючи теплоту Q_1 за температури T_1 система виконує роботу:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = -W_1. \quad (1.75)$$

Тобто вся теплота переходить у роботу, оскільки газ ідеальний.

2. На ділянці BC відбувається адіабатичне розширення від об'єму V_B до V_C (водночас температура знижується від T_1 до T_2). Теплообміну при цьому немає $Q = 0$. Робота адіабатичного розширення здійснюється за рахунок зменшення внутрішньої енергії робочого тіла й дорівнює

$$W' = c_v(T_2 - T_1). \quad (1.76)$$

3. На ділянці CD відбувається ізотермічне стиснення газу від об'єму V_C до V_D за температури T_2 ; водночас газ віддає холодильнику певну кількість теплоти Q_2 , тобто теплота відводиться до зовнішнього середовища (до холодильника):

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = -W_2. \quad (1.77)$$

4. На ділянці DA відбувається адіабатичне стиснення газу від об'єму V_D до V_A (водночас температура підвищується від T_2 до T_1).

Тобто адиабатичним нагріванням до температури T_1 газ повертають у вихідний стан. На стиснення газу витрачається робота, що дорівнює:

$$W'' = c_V(T_1 - T_2). \quad (1.78)$$

У циклі Карно, як і в будь-якому іншому циклічному процесі $\Delta U = 0$.

При аналізі отриманих результатів видно, що на адиабатичних ділянках (BC і DA на рис. 1.9) робота визначається лише різницею температур –

$$W_{BC} = C_V(T_2 - T_1) \quad \text{та} \quad W_{DA} = C_V(T_1 - T_2),$$

тобто в сумі для двох адиабат робота дорівнює нулю

$$W_{BC} + W_{DA} = 0.$$

На ізотермічних ділянках робота $W_{AB} = -Q_1$, а $W_{CD} = -Q_2$. Сумарна робота системи дорівнює

$$W = W_{AB} + W_{CD}.$$

Робоче тіло після завершення циклу для навколишнього середовища виконує роботу з оберненим знаком $(-W) = Q_1 + Q_2$.

Коефіцієнт корисної дії η циклу Карно визначається як співвідношення роботи, яку виконала система, до теплоти, що підводилась до системи, тобто ККД – це частина теплоти, що надійшла від нагрівача й перетворилася в роботу:

$$\eta = \frac{-(W_1 + W_2)}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < 1, \quad (1.79)$$

оскільки $Q_2 < 0$ – величина від'ємна.

Робоче тіло одержало кількість теплоти $Q_1 + Q_2$ і виконало роботу W , що дорівнює площі цикла. Отже, у тепловій машині не можна повністю перетворити теплоту в роботу, оскільки, $\eta < 1$. Від чого це залежить? Знайдемо спочатку сумарну кількість роботи. З рівняння адиабати можна знайти, що об'єми V_A і V_D та V_B і V_C пов'язані між собою так:

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}, \quad (1.80)$$

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}. \quad (1.81)$$

Поділимо рівняння (1.80) на (1.81) і одержимо:

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1}. \quad (1.82)$$

звідки можна записати співвідношення, що пов'язує об'єми V_A і V_B :

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = \left(\frac{V_D}{V_C}\right). \quad (1.83)$$

Тоді робота, яку виконала система, дорівнює:

$$W = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} = R \ln \frac{V_B}{V_A} (T_1 - T_2) \quad (1.84)$$

А коефіцієнт корисної дії дорівнює:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{ітродовене}}} = \frac{R \ln \frac{V_B}{V_A} (T_1 - T_2)}{RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1. \quad (1.85)$$

Коефіцієнт корисної дії тим більший, чим більша температура нагрівача (T_1) і чим менша температура холодильника (T_2).

Коефіцієнт корисної дії залежить таким чином від різниці температур між якими працює теплова машина – цикл Карно. Чим менша різниця, тим менший ККД. За рівності температур $T_1 = T_2$, очевидно ККД дорівнює нулю, тобто одержати роботу в такій машині за сталої температури неможливо.

Повне перетворення поглинутої теплоти в роботу (коли ККД дорівнює одиниці) теоретично можливе за $T_2 = 0$, тобто за умови, що існував би холодильник із температурою 0 К (для паровоза $\eta = 0,4$, для двигуна внутрішнього згорання $\eta = 0,85$).

Аналізуючи роботу ідеальної теплової машини Карно можна зробити висновок, який є ще одним із формулювань другого закону термодинаміки:

Будь-яка форма енергії може перетворитися в теплоту, але теплота перетворюється в інші види енергії лише частково

Як відомо, робота виникає за рахунок спрямованого потоку енергії: механічний рух, електричний струм тощо. Теплота –

це хаотичний, молекулярний рух, і міра його хаотичності – ентропія. Водночас робота може перейти в теплоту повністю, наприклад, механічна робота під час тертя повністю переходить у теплоту, а теплота в роботу – лише частково.

Для циклу Карно можна сформулювати дві теореми:

I. Теорема Карно: Коефіцієнт корисної дії η циклу Карно є максимальним.

II. Теорема Карно – Клаузіуса: Коефіцієнт корисної дії η теплової машини, що працює за циклом Карно, не залежить від природи робочого тіла.

Тобто цикл Карно є справедливим не лише для ідеального газу, але і для будь-якої системи – реального газу, рідини.

З рівнянь (1.79) і (1.85) для коефіцієнта корисної дії можна записати:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.86)$$

Звідки

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{або} \quad \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} \quad \text{або} \quad \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Відношення теплоти до температури у шкалі Кельвіна називається наведеною теплотою $(\frac{Q}{T})$. Сума наведених теплот за циклом Карно дорівнює нулю

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (1.87)$$

Для інших оборотних циклів існує такий підхід – треба розбити будь-який цикл на нескінченно малу кількість δQ , проводячи адіабати. Наведена теплота для кожного нескінченно малого циклу дорівнює δQ . Сума наведених теплот за циклом

Карно дорівнює нулю $\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$ або інтеграл за замкненим контуром наведених теплот $= 0$:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.88)$$

Рівняння (1.88) описує властивість повного диференціала. Тобто функція, що стоїть під знаком інтеграла є функцією стану. Ця функція називається ентропією й позначається через S . Для диференціала цієї функції можна записати:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.89)$$

1.7. Ентропія і другий закон термодинаміки

Ентропія – за фізичним змістом це *міра молекулярного хаосу*. Ентропія була введена в теорію термодинаміки для визначення міри необоротного розсіювання енергії, відхилення реального процесу від ідеального. Ентропія – це кількість теплоти (або зв'язаної енергії), що віднесена до одного градуса. Зміна ентропії в оборотному процесі вводиться як відношення зміни теплоти до температури згідно з рівнянням (1.89).

Ентропія – це функція стану системи, тому її зміна визначається кінцевим і початковим станом системи:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}. \quad (1.90)$$

Основний зміст другого закону термодинаміки полягає у твердженні існування ентропії, яку для оборотних процесів можна визначити зі співвідношення:

$$\delta Q_{\text{обор}} = TdS \quad (1.91)$$

звідки

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T}. \quad (1.92)$$

Для реальних процесів коефіцієнт корисної дії перетворення теплоти в роботу завжди менший, ніж η циклу Карно. Це пов'язане з тим, що в необоротних процесах частина теплоти може переходити від нагрівача до холодильника шляхом теплопередачі без виконання роботи.

Робота необоротного процесу менша за роботу оборотного процесу. Водночас зміна внутрішньої енергії в цих процесах

однакова. Отже, теплота необоротного процесу повинна бути меншою, ніж теплота оборотного процесу:

$$\frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}. \quad (1.93)$$

Математичний вираз для оборотних і необоротних процесів можна записати так:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.94)$$

де знак рівності належить до оборотних процесів. Це рівняння є аналітичним виразом *другого закону термодинаміки*.

Для адіабатичних процесів, тобто процесів, що відбуваються в ізольованих системах ($\delta Q = 0$) можна записати:

$$dS \geq 0. \quad (1.95)$$

Ентропія ізольованої системи в оборотних процесах не змінюється ($S_1 = S_2$), а в необоротних (самочинних) – збільшується ($S_1 > S_2$).

Отже, необоротність реальних процесів так чи інакше пов'язана зі збільшенням молекулярного хаосу, тобто зі зростанням *ентропії*. Другий закон термодинаміки можна ще сформулювати так:

**В ізольованих системах самочинно можуть відбуватися лише такі процеси, що супроводжуються збільшенням ентропії.
Ентропія ізольованої системи не може самочинно зменшуватися**

Водночас самочинний процес відбувається доти, поки система не перейде в рівноважний стан, у якому ентропія досягає максимуму. Отже, в ізольованих системах, для яких об'єм і внутрішня енергія незмінні ($V = \text{const}$ і $U = \text{const}$), напрям перебігу самочинних процесів визначається зміною ентропії.

1.8. Обчислення зміни ентропії в різних процесах

Ентропію не можна безпосередньо виміряти, її можна лише обчислити.

1. Зміна ентропії під час нагрівання або охолодження речовини за сталого об'єму ($V = \text{const}$) із урахуванням, що $\delta Q = \delta Q_V = C_V dT$ визначається за формулою:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \quad (1.96)$$

і за умови, що $C_V = \text{const}$ для ізохорного процесу зміна ентропії дорівнює для ν молей речовини

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.97)$$

2. В ізобарному процесі ($p = \text{const}$) зміна ентропії під час нагрівання або охолодження ν молей речовини визначається за формулою

$$\Delta S = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (1.98)$$

а при $C_p = \text{const}$

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.99)$$

Ентропія має таку ж розмірність, що й теплоємність та універсальна газова стала R , а саме Дж/(моль · К) (у системі СІ).

3. Для ізотермічних процесів ($T = \text{const}$) під час інтегрування одержуємо

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (1.100)$$

4. Зміна ентропії за ізотермічного процесу розширення (або стиснення) ідеального газу за $T' = \text{const}$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{RT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.101)$$

5. Зміна ентропії в ізотермічних процесах. Прикладами ізотермічних процесів є фазові переходи (наприклад, кипіння, плавлення, сублімація). Зміна ентропії під час фазових переходів дорівнює

$$\Delta S_{\text{фаз.пер}} = \frac{\Delta H_{\text{фаз.пер}}}{T_{\text{фаз.пер}}}. \quad (1.102)$$

Зокрема, під час плавлення твердого тіла зміна ентропії дорівнює

$$\Delta S_{\text{плавл}} = S_{\text{рід}} - S_{\text{тверд}} = \frac{\Delta H_{\text{плавл}}}{T_{\text{пл}}} \quad (1.103)$$

під час випаровування (кипіння) рідини

$$\Delta S_{\text{випар}} = S_{\text{газ}} - S_{\text{рід}} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T_{\text{кип}}} \quad (1.104)$$

під час сублімації

$$\Delta S_{\text{субл}} = S_{\text{газ}} - S_{\text{тверд}} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{T_{\text{субл}}} \quad (1.105)$$

Відомі емпіричні правила Річардсона і Трутона для зміни ентропії у простих речовин.

Правило Річардсона

$$\Delta S_{\text{плавл}} \approx 2 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx R(\text{Дж}) \quad S_{\text{рід}} > S_{\text{тверд}} \cdot$$

Правило Трутона

$$\Delta S_{\text{випар}} \approx 21,5 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad S_{\text{газ}} > S_{\text{рідини}} \cdot$$

$$\Delta S_{\text{субл}} \approx 23,5 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad S_{\text{газ}} > S_{\text{тверд}} \cdot$$

б. Ентропія змінюється і зі змішуванням газів. Якщо взяти два різних гази, які містяться у склянці, поділеній перетинкою на дві частини (в об'ємі V_1 міститься n_1 молів деякого газу "1", а n_2 молів газу "2" займають об'єм V_2), а потім прибрати перетинку, то кожен із газів займе весь об'єм склянки $V_1 + V_2$. Тоді згідно із формулою (1.107) для загальної зміни ентропії системи можна записати:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (1.106)$$

Якщо віднести ΔS до 1 моля суміші газів (ΔS поділимо на суму молів (n_1+n_2)) і врахувати, що:

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1,$$

$$\frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2.$$

де x_i – мольна частка i -го газу в суміші, то зміна ентропії для 1 моля під час змішування газів дорівнює:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \\ &= -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (1.107)$$

За довільної кількості компонентів:

$$\Delta S = -R \sum_i x_i \ln x_i. \quad (1.108)$$

Формули для обчислення ентропії дають змогу пояснити її фізичний зміст. Теплота – це хаотичний рух частинок. Температура характеризує інтенсивність цього руху, а ентропія фактично визначає міру молекулярного хаосу в системі. Розглянемо конкретні приклади.

- Кристалічні тверді тіла є більш впорядкованими системами й тому мають меншу ентропію, ніж рідини, у яких відсутній дальній порядок. Тому на плавлення кристалів треба витратити енергію ($\Delta H_{\text{плав}} > 0$, ендо-) і під час плавлення кристала ентропія системи зростає $\Delta S_{\text{плав}} > 0$. Отже, $S_{\text{рідина}} > S_{\text{тв.тіла}}$.

- Рідина, у якій є ближній порядок, більш впорядкована система, ніж газ, де частинки можуть вільно рухатися в будь-якому напрямі.

$$\Delta H_{\text{вип}} \gg 0, \quad \Delta S_{\text{вип}} \gg 0 \quad \text{і} \quad S_{\text{газу}} \gg S_{\text{рідина}}.$$

- Ентропія зростає з переходом від стисненого газу до розрідженого ($V_2 > V_1$). Більш невпорядкована система (розріджений газ) має більшу ентропію.

- Перемішування газів приводить до зростання хаосу в системі та відповідно до збільшення її ентропії. Водночас $\Delta S > 0$ (усі $x_i < 1$, отже всі $\ln x_i$ – від’ємні величини).

- Ентропія під час нагрівання тіл зростає. Наприклад, у твердому тілі під час нагрівання посилюється коливальний рух, і частинки, що утворюють кристалічні ґратки, під час нагрівання все більш відхиляються від своїх позицій у вузлах ґраток, тобто зростає невпорядкованість системи.

Зі збільшенням температури ентропія (міра молекулярного хаосу) системи збільшується. Зі зниженням температури можна досягти стану з мінімальною ентропією – це стан з максимальною впорядкованістю, тобто за $T = 0 \text{ K}$ усі рухи припиняються й кожна частинка чітко займає свою позицію у відповідному вузлі кристалічної ґратки. Якщо у твердому тілі є дефекти, то його ентропія внаслідок виникнення безладу зростає.

Планк запропонував вважати станом максимальної впорядкованості ідеальне тверде тіло за найнижчої можливої температури – нуля за шкалою Кельвіна та вважати, що в цьому стані ентропія мінімальна й дорівнює нулю.

Постулат Планка можна сформулювати так: для ідеального кристала за температури $T = 0 \text{ K}$ ентропія системи дорівнює нулю: $S_0 = 0$.

Завдяки постулату Планка можна обчислити абсолютне значення ентропії. Абсолютна ентропія речовини – це ентропія, відрахована від нульового значення за $T = 0 \text{ K}$. Абсолютну ентропію твердого тіла за довільної температури можна обчислити за формулою (1.109):

$$S_s = \int_0^T \frac{(C_p)_s}{T} dT. \quad (1.109)$$

Абсолютна ентропія рідини за довільної температури T дорівнює:

$$S_{\text{pid}} = \int_0^{T_{\text{nl}}} \frac{(C_p)_{\text{me}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{nl}}}{T_{\text{nl}}} + \int_{T_{\text{nl}}}^T \frac{(C_p)_{\text{pid}}}{T} dT. \quad (1.110)$$

Абсолютна ентропія газу за температури T і тиску P розраховується за $P_1 = 1$ атм і $P_2 = P$ за формулою (1.111):

$$S_{\text{газ}} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{(C_p)_{\text{ме}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{(C_p)_{\text{рід}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{(C_p)_{\text{газ}}}{T} dT - R \ln P. \quad (1.111)$$

Зв'язок ентропії з іншими функціями стану подається рівнянням, що базується на першому і другому законах термодинаміки

$$dU = TdS - PdV. \quad (1.112)$$

У рівнянні (1.112) ентропія є змінною величиною. Це незручно, тому що ентропія безпосередньо не вимірюється в експерименті.

1.9. Вільна енергія

Функції, у яких змінною величиною є температура, а не ентропія запропоновані Гельмгольцем:

$$F = U - TS \quad (1.113)$$

і Гіббсом:

$$G = H - TS. \quad (1.114)$$

Функції Гіббса та **Гельмгольца** є найважливішими термодинамічними функціями. Диференціал функції Гельмгольца можна записати так:

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Ураховуючи рівняння (1.118), можна записати:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT. \quad (1.115)$$

Як бачимо з рівняння (1.115), функція Гельмгольца F є функцією, що залежить від об'єму й температури $F = f(V, T)$.

Диференціал функції Гіббса, із урахуванням, що $H = U + pV$ можна записати так:

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) = dU + d(p \cdot V) - TdS - SdT = \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT, \end{aligned}$$

$$\text{звідки } dG = -SdT + Vdp. \quad (1.116)$$

З рівняння (1.116) бачимо, що функція Гіббса є функцією тиску й температури $G = f(p, T)$.

З одержаних рівнянь (1.115) і (1.116) випливає, що за постійних об'ємі й температури ($V = \text{const}$ та $T = \text{const}$) зміна функції Гельмгольца дорівнює нулю ($dF = 0$), а за постійних тиску й температури ($p = \text{const}$ та $T = \text{const}$) зміна функції Гіббса дорівнює нулю ($dG = 0$). Тому функція F називається **ізохорно-ізотермічним потенціалом**, а функція G – **ізобарно-ізотермічним потенціалом**. Функції F і G мають розмірність енергії, тому їх називають енергією Гельмгольца F та енергією Гіббса G .

Якщо використати функцію Гельмгольца й записати з рівняння (1.113) чому дорівнює внутрішня енергія, то матимемо рівняння

$$U = F + TS \quad (1.117)$$

із якого бачимо, що внутрішня енергія U складається з двох енергій – з вільної енергії F і зв'язаної енергії TS . Зміна внутрішньої енергії для ізотермічних процесів дорівнює:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S. \quad (1.118)$$

Величина $T\Delta S$ показує, яка частина енергії зі зміною внутрішньої енергії перетворюється в теплоту, а величина зміни енергії Гельмгольца ΔF показує, яка частина внутрішньої енергії перетворюється в роботу. Тому функцію Гельмгольца називають вільною енергією Гельмгольца (відповідно, функцію Гіббса – вільною енергією Гіббса).

Використовуючи рівняння (1.114) для зміни вільної енергії Гіббса можна записати:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.119)$$

Водночас зменшення вільної енергії Гельмгольца дорівнює максимальній корисній роботі, яка може здійснюватись за сталих $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ унаслідок оборотного переходу системи з початкового стану в кінцевий.

$$-\Delta F = W_{\max}. \quad (1.120)$$

Аналогічно зменшення вільної енергії Гіббса дорівнює максимальній корисній роботі, яку можна одержати за оборотному проведенні процесу за сталих $T = \text{const}$, $p = \text{const}$:

$$-\Delta G = W_{\max}. \quad (1.121)$$

Прикладом одержання корисної роботи є процес у гальванічному елементі. Хімічна енергія реакції, що відбувається в елементі, перетворюється в електричну роботу частково:

$$\Delta G = -nFE,$$

де n – кількість електронів, що бере участь в окисно-відновному процесі; F – стала Фарадея (96500 Кл/моль) – кількість електрики, яка потрібна для розряду (заряду) одного моля еквівалентів речовини електрода; E – електрорушійна сила елемента (різниця потенціалів). Під час роботи гальванічний елемент нагрівається залежно від кількості одержаної теплоти $T\Delta S$. Процес у гальванічному елементі можна вважати як ізохорним, так і ізобарним, тому що для конденсованих систем зміна ентальпії дорівнює зміні внутрішньої енергії $\Delta H \cong \Delta U$, тобто $\Delta G \cong \Delta F$.

Різниця між ΔF і ΔG існує для газового стану. З урахуванням рівнянь (1.114) і (1.21) можна записати:

$$G = H - TS = U + pV - TS = (U - TS) + pV$$

звідки можна одержати рівняння, що пов'язує вільну енергію Гіббса та вільну енергію Гельмгольца:

$$G = F + pV. \quad (1.122)$$

Для ідеальних газів з урахуванням рівняння Менделєєва – Клапейрона маємо:

$$G = F + RT. \quad (1.123)$$

Вільні енергії використовують для визначення напрямку перебігу певного процесу та визначення можливості його проходження.

1.10. Умови рівноваги. Напрямок процесів

Для найбільш простих систем – ізольованих – напрям і межу самочинного перебігання процесу однозначно визначає зміна ентропії. Для характеристики процесів, які відбуваються в закритих системах, користуються вільною енергією Гіббса та вільною енергією Гельмгольца.

Визначивши зміну вільної енергії Гіббса, можна встановити чи відбуватиметься процес за цих умов. Самочинний процес – це процес, що відбувається без впливу зовнішньої роботи на

систему. Самочинно відбуватимуться лише ті процеси, для яких зміна вільної енергії Гіббса буде від'ємною:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (1.124)$$

За $\Delta G > 0$ процес є термодинамічно забороненим.

Коли система не обмінюється енергією з навколишнім середовищем за $U = \text{const}$ і $V = \text{const}$ ($dU = 0$, $dV = 0$) згідно з рівнянням (1.118), зміна ентропії дорівнює нулю $dS = 0$. Ця рівність відповідає стану рівноваги.

Для спонтанних процесів у таких системах згідно з Клаузіусом

$$dS \geq 0 \quad \text{або} \quad \Delta S \geq 0. \quad (1.125)$$

Наведені нерівності – це одні з найбільш загальних формулювань другого закону термодинаміки, згідно з яким *у системах із постійними внутрішньою енергією та об'ємом спонтанно відбуваються процеси зі збільшенням ентропії.*

Згідно зі співвідношенням (1.124) зростання ентропії системи – це втрата нею вільної (зі збереженням повної) енергії, тобто здатності здійснювати роботу.

Напрямок і межу самочинного перебігу процесу в будь-яких системах визначає більш загальний принцип мінімуму вільної енергії:

Самочинно перебігають лише ті процеси, які приводять до зниження вільної енергії системи; система приходить до стану рівноваги, коли вільна енергія досягає мінімуму.

Згідно із принципом Нернста система прагне позбавитися вільної енергії. У тому випадку, коли на систему не діють зовнішні сили, робота не виконується.

Для оборотних і необоротних самочинних ізохорно-ізотермічних (та ізобарно-ізотермічних) процесів це означає, що самочинно відбуваються процеси, для яких:

$$\Delta F \leq 0 \quad (\Delta G \leq 0). \quad (1.126)$$

Знак рівності відповідає рівноважному стану системи.

Зміни вільної енергії Гіббса і Гельмгольца можуть служити критеріями можливості самочинного перебігу процесів.

Справді, самочинні процеси можуть дати роботу. Рівновага настає тоді, коли ця можливість вичерпується. Самочинним процесам за сталості (T і V) або (T і p) відповідають від'ємні зміни ΔF або ΔG . Чим ближче система до стану рівноваги, тим менші ці зміни. Якщо ж вони дорівнюють нулю, то система перебуває у стані рівноваги: $\Delta F = 0$ або $\Delta G = 0$.

Отже, знак зміни функції F за сталих (T і V) або функції G за сталих (T і p) є критерієм можливості або неможливості самочинного перебігу процесу за сталих температури й тиску або температури й об'єму.

За $\Delta G < 0$ (або $\Delta F < 0$) величина $-\Delta G$ (або $-\Delta F$) характеризує за цих умов здатність системи здійснювати корисну роботу. Чим довше перебігає процес і система наближається до стану рівноваги її "здатність виконувати роботу" зменшується.

Отже, ми маємо декілька критеріїв можливості самочинного перебігу процесів:

Функція	S	F	G
Визначення	$dS = \frac{\delta Q_{обор}}{T}$	$F = U - TS$	$G = H - TS$
Чим вимірюється зміна функції	$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обор}}{T}$	1) $-\Delta F = W_{max}$ 2) $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$	1) $-\Delta F = W'_{max}$ 2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Обмеження	Ізольована система	$T = const$ $V = const$	$T = const$ $P = const$
Критерій можливості самочинного процесу	$\Delta S > 0$	$\Delta F < 0$	$\Delta G < 0$
Умови рівноваги	максимум S $dS = 0$	мінімум F $dF = 0$	мінімум G $dG = 0$

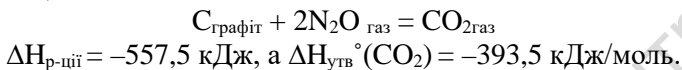
Нерівності, що містять вільні енергії G , F та ентропію, вказують напрям, у якому реальний процес може відбуватися самочинно, тобто вони характеризують необоротні процеси.

Для того, щоб процес відбувся оборотно необхідно, щоб система повернулася у вихідний стан із тими самими функціями й параметрами стану, а після повернення системи в початковий стан не залишилось жодних змін у навколишньому середовищі.

Оборотні процеси завжди рівноважні – вони проходять через ряд рівноважних станів. Необоротні процеси завжди не рівноважні. Майже всі реальні процеси у природі є процесами необоротними, нерівноважними.

Приклади розв'язування задач

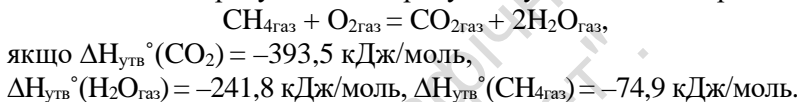
Задача 1. Розрахуйте теплоту утворення N_2O з хімічного рівняння, якщо



Розв'язок. Оскільки ентальпія утворення простих речовин дорівнює нулю, то для цієї реакції можна записати

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = \Delta H_{\text{утв}}^\circ(CO_2) - 2\Delta H_{\text{утв}}^\circ(N_2O), \text{ звідки}$$
$$\Delta H_{\text{утв}}^\circ(N_2O) = (\Delta H_{\text{утв}}^\circ(CO_2) - \Delta H_{\text{р-ції}})/2 = 82 \text{ кДж/моль}$$

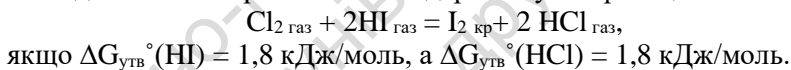
Задача 2. Розрахуйте стандартну зміну ентальпії для реакції



Розв'язок. Оскільки ентальпія утворення простих речовин дорівнює нулю, то для цієї реакції можна записати

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = \Delta H_{\text{утв}}^\circ(CO_2) + 2\Delta H_{\text{утв}}^\circ(H_2O_{\text{газ}}) - \Delta H_{\text{утв}}^\circ(CH_{4\text{газ}}) =$$
$$= -393,5 + 2*(-241,8) - (-74,9) = -802,2 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 3. Чи перебігає за стандартних умов реакція



Розв'язок. Оскільки стандартна енергія утворення простих речовин дорівнює нулю, то для цієї реакції можна записати

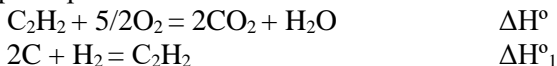
$$\Delta G = 2\Delta G_{\text{утв}}^\circ(HCl) - 2\Delta G_{\text{утв}}^\circ(HI) = -194 \text{ кДж}$$

Оскільки, ΔG реакції менше нуля, реакція перебігає за стандартних умов.

Задача 4. Визначити тепловий ефект реакції згорання ацетилену, якщо відомі теплові ефекти утворення

ацетилену $\Delta H^\circ_1 = 226,97 \text{ кДж/моль}$;
вуглекислого газу $\Delta H^\circ_2 = -393,05 \text{ кДж/моль}$;
води $\Delta H^\circ_3 = -285,79 \text{ кДж/моль}$.

Розв'язок. Запишемо допоміжні реакції термохімічних перетворень





$$\begin{aligned} \text{За законом Геса } \Delta \text{H}^\circ &= 2\Delta \text{H}^\circ_2 + \Delta \text{H}^\circ_3 - \Delta \text{H}^\circ_1 = \\ &= 2 \times (-393,05) - 285,79 - 226,97 = -1298,86 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Задача 5. За 298 К і тиску 1 атм абсолютні ентропії сірки ромбічної S_p і сірки моноклінної S_m відповідно дорівнюють 31,88 Дж/(К·моль) і 32,55 Дж/(К·моль). Теплоти згорання $S_p = -296,9$ кДж/моль, $S_m = -297,2$ кДж/моль. Знайти зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу для процесу перетворення $S_p \rightarrow S_m$. Чи може цей процес відбуватися самочинно?

Розв'язок. За другим наслідком із закону Гесса визначимо ентальпію алотропного перетворення

$$\Delta \text{H} = -296,9 - (-297,2) = 0,3 \text{ кДж/моль.}$$

Визначимо зміну ентропії

$$\Delta \text{S} = 32,55 - 31,88 = 0,67 \text{ Дж/(К·моль).}$$

та зміну вільної енергії Гіббса

$$\Delta \text{G} = \Delta \text{H} - \text{T}\Delta \text{S} = 300 - 298 \cdot 0,67 = 100,34 \text{ Дж/(К·моль).}$$

Оскільки ΔG більше нуля процес самочинно відбуватися не може, за цих умов ромбічна сірка більш стійка.

Задача 6. Розрахувати зміну ентропії із переходом 1 кг води за температури 0 °С у стан перегрітої пари за температури 200 °С.

Розв'язок. Загальна зміна ентропії складатиметься із трьох складових частин: зміни ентропії води під час її нагрівання до температури випаровування 100 °С, ентропії фазового переходу вода-пара, зміни ентропії під час нагрівання пари від температури 100 °С до 200 °С.

Зміна ентропії води під час її нагрівання

$$\Delta \text{S}_1 = \text{C}_p \ln T_2/T_1 = 75,31 \ln 373/273 = 23,50 \text{ Дж/(К·моль).}$$

Зміна ентропії фазового перетворення

$$\Delta \text{S}_2 = \Delta \text{H}/\text{T} = 40584/373 = 108,80 \text{ Дж/(К·моль).}$$

Зміна ентропії під час нагрівання пари

$$\Delta \text{S}_3 = \text{C}_p \ln T_3/T_2 = 33,56 \ln 473/373 = 7,97 \text{ Дж/(К·моль).}$$

Загальна зміна ентропії для 1 моля води

$$\Delta \text{S} = \Delta \text{S}_1 + \Delta \text{S}_2 + \Delta \text{S}_3 = 23,50 + 108,80 + 7,97 = 140,27 \text{ Дж/(К·моль),}$$

а для одного кілограма

$$\Delta S = 1000/18 \cdot 140,27 = 7792,78 \text{ Дж/К.}$$

Задача 7. Визначити теплоту, роботу, зміну внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії, ізобарно-ізотермічного, ізохорно-ізотермічного потенціалів процесу пароутворення 1 моля води за атмосферного тиску.

Розв'язок. Теплота процесу дорівнюватиме ентальпії фазового переходу

$$Q = \Delta H = 40584 \text{ Дж/моль.}$$

Робота процесу $W = P\Delta V$.

Якщо знехтувати об'ємом води зміна об'єму дорівнюватиме об'єму 1 моля водяної пари (який за нормальних умов дорівнює 22,4 л), або з використанням рівняння Менделєєва – Клапейрона

$$W = RT = 8,31 \cdot 373 = 3099,6 \text{ Дж/моль.}$$

Зміна внутрішньої енергії

$$\Delta U = Q - W = 40584 - 3099,6 = 37484,4 \text{ Дж/моль.}$$

Зміна ентропії

$$\Delta S = \Delta H/T = 40584/373 = 108,8 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta G = 0, \Delta F = -W = -3099,6 \text{ Дж/моль.}$$

Запитання для самоперевірки й задачі

1. Знати формулювання першого та другого законів термодинаміки.

2. Які термодинамічні параметри ви знаєте?

3. Що таке функція стану та функція переходу? Чи є різниця в позначенні змін цих функцій?

4. Які типи систем ви можете назвати?

5. Чому дорівнює робота розширення ідеального газу?

6. Запишіть формулу для ентальпії.

7. Що таке теплота утворення та теплота згорання?

8. Як визначити мольну теплоту випаровування (сублімації)?

9. Що таке теплоємність?

10. Знати формулювання закону Гесса.

11. Знати математичні формулювання наслідків із закону Гесса.

12. Як можна за допомогою таблиць стандартних теплових ефектів і теплоємностей розрахувати тепловий ефект за температур вищих і нижчих за 298 К?

13. Що таке енергія Гіббса? Як вона змінюється під час хімічного процесу, що відбувається самочинно?

14. Знайти теплоту утворення метану, якщо теплота його згорання дорівнює -893 Дж/моль. Скільки тепла виділиться під час спалювання 1 л: а) водню, б) метану, в) ацетилену, якщо під час згорання утворюються газоподібні H_2O і CO_2 ?

15. Оксид міді (II) відновлюють: а) воднем, б) оксидом карбону (II). Продукти реакції – Cu , H_2O і CO_2 . Визначити теплові ефекти реакції та вказати, який відновник більш ефективний.

16. Обчисліть теплоту реакції спалювання бензолу, якщо ($\Delta H_{\text{утв}}^\circ$ пари бензолу, оксиду вуглецю (IV) і пари води дорівнюють 83, -394 і -242 кДж/моль, відповідно.

Відповідь: 3173 кДж/моль.

17. Чому дорівнює тепловий ефект реакції $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3$, якщо відомі стандартні теплові ефекти реагентів ($\Delta H_{298}^\circ (\text{CaO}) = -1206,87$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^\circ (\text{SO}_2) = -296,9$ кДж/моль) і продукту $\Delta H_{298}^\circ (\text{CaSO}_3) = -635,6$ кДж/моль.

Відповідь: $-274,37$ кДж/моль.

18. Користуючись інтегральними теплотами розчинення, розрахувати теплоту утворення кристалогідрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з $\text{CuSO}_4(\text{г})$ і $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ за стандартних умов.

Відповідь: $-78,25$ кДж/моль.

19. Істинна молярна теплоємність срібла в інтервалі температур від 273 до 1234 К описується рівнянням $C_p = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3}T - 0,25 \cdot 10^{-5}T^2$. Розрахувати середню молярну теплоємність C_p в інтервалі температур від 298 до 700 К.

Відповідь: 26,48 Дж/(моль·К).

20. За 25°C тепловий ефект реакції неповного окиснення вуглецю за умови дефіциту кисню за сталого об'єму дорівнює $-109,11$ кДж/моль. Розрахувати тепловий ефект цієї реакції за умов її перебігу за такої ж температури й постійному тиску.

Відповідь: $-110,35$ кДж/моль.

21. Розрахувати зміну ентропії під час випаровування 370 г діетилового етеру, якщо за атмосферного тиску його температура кипіння 307,7 К, а молярна теплота випаровування 27,20 кДж.

Відповідь: 442,0 Дж/К.

22. Знайти зміну ентропії одного моля алюмінію під час нагрівання його від 298 до 873 К. Істинна молярна теплоємність металічного алюмінію визначається формулою

$$C_p = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Відповідь: 29,3 Дж/К.

23. 200 г водню за 298 К розширюється у вакуум, займаючи вдвічі більший об'єм. Вважаючи водень ідеальним газом, розрахувати зміну ентропії в цьому процесі.

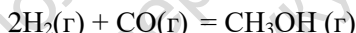
Відповідь: 576 Дж/К.

24. Знайти скільки теплоти необхідно для нагрівання 1 кг CaCl_2 від 298 К до 800 К, якщо мольна теплоємність CaCl_2 описується рівнянням

$$C_p = 14,64 + 9,6 \cdot 10^{-3} T \text{ (кал/моль} \cdot \text{К)}.$$

Відповідь: 373,9 кДж.

25. Вивести рівняння залежності теплового ефекту реакції



від температури за постійного тиску, якщо стандартні теплоти утворення для $\text{CO}(\text{г})$ і $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ відповідно дорівнюють $-110,5$ і $-201,2$ кДж/моль, а залежність мольної теплоємності реагентів від температури описується такими рівняннями:

$$C_p(\text{H}_2) = 27,23 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 / T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 / T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 3,104 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\text{Відповідь: } \Delta H_{\text{реакц}}^T = -74666,82 - 67,59 \cdot T + 47,29 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,035 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,544 \cdot 10^5 / T \text{ (Дж)}.$$

26. Тепловий ефект згорання графіту за 298 К дорівнює $-393,795$ кДж/моль, а алмазу за тієї ж температури $-395,692$ кДж/моль. Питомі теплоємності для цих речовин відповідно дорівнюють 720,83 і 505,58 Дж/кг·К. Розрахуйте теплоту переходу графіту в алмаз за 273 К.

Відповідь: 1,961 кДж/моль.

Тестові завдання

Варіант 1

1. Термодинаміка –

а) детально розглядає склад, будову та хімічні властивості системи;

б) розглядає систему в часі;

в) розглядає макроскопічні системи;

г) розглядає нерівноважні системи.

2. Внутрішня енергія системи –

а) це сума кінетичної та потенціальної енергії всіх частинок, що входять до складу системи;

б) потенціальна взаємодія системи з навколишнім середовищем;

в) кінетична енергія руху системи як цілого;

г) сума потенціальної взаємодії системи з навколишнім середовищем і кінетичної енергії руху системи як цілого.

3. Ізохорний процес відбувається

а) за постійного тиску; б) за постійного об'єму;

в) за постійної температури;

г) без обміну теплотою з зовнішнім середовищем;

4. Для ізохорного процесу робота стиснення (розширення) газу дорівнює

а) dU ; б) нулю; в) $C_V dT$; г) $dU - C_V dT$.

5. Для розрахунку теплового ефекту реакції, необхідно щоб

а) реакція проходила за постійного об'єму чи тиску;

б) реакція відбувалася швидко;

в) реакція відбувалася з розігріванням;

г) реакція відбувалася з охолодженням.

6. Ентропія ϵ :

а) функцією переходу;

б) функцією стану;

в) завжди дорівнює нулю;

д) параметром стану.

7. Із розширенням газу ентропія

а) не змінюється;

б) дорівнює нулю;

в) збільшується;

г) зменшується.

8. Вільна енергія Гіббса задається як

- а) $G = H + TS$; б) $G = H - S$; в) $G = H - T$; г) $G = H - TS$.

Варіант 2

1. Термодинаміка –

- а) детально розглядає спосіб отримання системи;
б) розглядає механізми реакцій, що відбуваються у системі;
в) розглядає рівноважні системи;
г) розглядає мікроскопічні системи.

2. До внутрішньої енергії системи входять

- а) потенціальна взаємодія системи з навколишнім середовищем;
б) поступальна енергія частинок;
в) кінетична енергія руху системи як цілого;
г) сума потенціальної взаємодії системи з навколишнім середовищем і кінетичної енергії руху системи як цілого.

3. Адіабатичний процес

- а) відбувається за постійного тиску;
б) відбувається за постійної температури;
в) відбувається без обміну теплотою із зовнішнім середовищем;
г) відбувається за постійного об'єму.

4. Для ізобарного процесу робота стиснення (розширення) газу дорівнює

- а) $-p\Delta V$; б) нулю; в) $RT \ln \frac{p_2}{p_1}$; г) $-RT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

5. Для розрахунку теплового ефекту реакції, необхідно щоб

- а) реакція відбувалася з охолодженням;
б) реакція відбувалася швидко;
в) реакція відбувалася з розігріванням;
г) температура продуктів реакції була такою ж як реагентів.

6. Ентальпія –

- а) визначає тепловий ефект реакції;
б) визначає ступінь проходження процесу;
в) визначає міру відхилення реального процесу від ідеального;
г) визначає потенціальну енергію взаємодії між частинками.

7. Під час охолодження ентропія системи

- а) не змінюється; б) дорівнює нулю;
в) збільшується; г) зменшується.

8. Вільна енергія Гіббса, у диференційному вигляді задається як

- а) $dG = SdT + Vdp$; б) $dG = -SdT - Vdp$;
в) $dG = -SdT + Vdp$; г) $dG = SdT - Vdp$.

Варіант 3

1. Термодинамічна система це –

- а) тіло або сукупність тіл, що рухаються у просторі;
б) тіло або сукупність тіл, відділених від навколишнього середовища межею поділу (реальною або уявною);
в) тіло або сукупність тіл, що реагують із повітрям;
г) тіло або сукупність тіл, що не реагують із повітрям.

2. До внутрішньої енергії системи входять

- а) потенціальна взаємодія системи з навколишнім середовищем;
б) кінетична енергія руху системи як цілого;
в) обертальна енергія частинок;
г) сума потенціальної взаємодії системи з навколишнім середовищем та кінетичної енергії руху системи як цілого.

3. Ізотермічний процес

- а) відбувається за постійного тиску;
б) відбувається за постійної температури;
в) відбувається без обміну теплотою із зовнішнім середовищем;
г) відбувається за постійного об'єму.

4. Для ізотермічного процесу робота стиснення (розширення) газу дорівнює

- а) $-p\Delta V$; б) нулю; в) $-RT \ln \frac{p_2}{p_1}$; г) $-RT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

5. Закон Гесса формулюється так

а) тепловий ефект хімічної реакції за сталої температури не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи;

б) тепловий ефект хімічної реакції за сталої температури не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим станом системи;

в) тепловий ефект хімічної реакції за сталої температури не залежить від шляху процесу, а визначається лише кінцевим станом системи;

г) тепловий ефект хімічної реакції за сталої температури залежить від шляху процесу.

6. Ентропія –

- а) визначає тепловий ефект реакції;
- б) визначає вільну енергію системи;
- в) є мірою хаосу в системі;
- г) визначає кінетичну енергію взаємодії між частинками.

7. Під час перемішування газів ентропія

- а) не змінюється;
- б) збільшується;
- в) дорівнює нулю;
- г) зменшується.

8. Вільна енергія Гіббса, у диференційному вигляді задається як

- а) $dG = -SdT + pdV$;
- б) $dG = -SdT + Vdp$;
- в) $dG = -SdT - Vdp$;
- г) $dG = -SdT - pdV$.

Варіант 4

1. Відкрита система це –

- а) система, що не відділена від навколишнього середовища;
- б) система, що не обмінюється ні енергією, ні речовиною з навколишнім середовищем;
- в) система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією, але не обмінюється речовиною;
- г) система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією й речовиною.

2. До внутрішньої енергії системи входять:

- а) потенціальна взаємодія системи з навколишнім середовищем;
- б) кінетична енергія руху системи як цілого;
- в) сума потенціальної взаємодії системи з навколишнім середовищем із кінетичною енергією руху системи як цілого;
- г) коливальна енергія частинок.

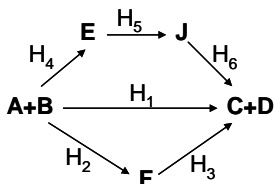
3. Ізобарний процес

- а) відбувається за постійного тиску;
- б) відбувається за постійної температури;
- в) відбувається без обміну теплотою із зовнішнім середовищем;
- г) відбувається за постійного об'єму.

4. Для ізотермічного процесу робота стиснення (розширення) газу дорівнює

- а) $-p\Delta V$;
- б) нулю;
- в) $RT \ln \frac{P_2}{P_1}$;
- г) $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

5. Для наступного процесу виконується



- а) $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$;
 б) $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$;
 в) $\Delta H_1 = -\Delta H_2 - \Delta H_3$;
 г) $\Delta H_1 = -\Delta H_2 + \Delta H_3$.

6. Ентропія визначається як

- а) $\delta Q/T = dS$; б) $\delta Q/p = dS$; в) $\delta Q/V = dS$; г) $\delta Q/A = dS$.

7. Ентропія дорівнює нулю

- а) для ідеального кристала за 0 К;
 б) для кристала з дефектами за 0 К;
 в) для ідеального кристала за кімнатної температури;
 г) для кристала з дефектами за кімнатної температури.

8. Вільна енергія Гіббса в диференційному вигляді задається як

- а) $dG = -SdT + Vdp$; б) $dG = -S + pdV$;
 в) $dG = -S - Vdp$; г) $dG = -SdT - pdV$.

Варіант 5

1. Закрита система це –

- а) система, що не відділена від навколишнього середовища;
 б) система, що не обмінюється ні енергією, ні речовиною з навколишнім середовищем;
 в) система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією, але не обмінюється речовиною;
 г) система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією й речовиною.

2. До кінетичної складової внутрішньої енергії системи не входить

- а) коливальна енергія частинок;
 б) обертальна енергія частинок;
 в) поступальна енергія частинок;
 г) потенціальна енергія взаємодії частинок.

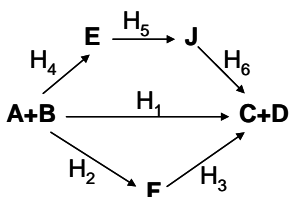
3. Ізобарний процес відбувається при

- а) $p = \text{const}$; б) $T = \text{const}$; в) $V = \text{const}$; г) $Q = 0$.

4. Для ізохорного процесу зміна внутрішньої енергії дорівнює

- а) нулю; б) dQ_v ; в) pdV ; г) dQ_p .

5. Для наступного процесу виконується



а) $\Delta H_1 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$;

б) $\Delta H_1 = \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_6$;

в) $\Delta H_1 = \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6$;

г) $\Delta H_1 = \Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6$.

6. Для фазового переходу зміна ентропії дорівнює

- а) $\Delta S = W/T$; б) $\Delta S = \Delta H/T$; в) $\Delta S = \Delta H/V$; г) $\Delta S = \Delta H/p$.

7. Ентропія пов'язана зі зміною внутрішньої енергії системи так

а) $dH = TdS$;

б) $dU = TdS$;

в) $dU = TdS - pdV$;

г) $dU = TdS + pdV$.

8. Вільна енергія Гіббса є

а) функцією переходу;

б) параметром стану;

в) дорівнює нулю;

г) функцією стану.

Варіант 6

1. Ізольована система це –

а) система, що не відділена від навколишнього середовища;

б) система, що не обмінюється ні енергією, ні речовиною з

навколишнім середовищем;

в) система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією, але не обмінюється речовиною;

г) система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією й речовиною.

2. Тепло – міра передачі енергії, що відбувається за рахунок

а) тільки коливального руху частинок;

б) впорядкованого руху частинок;

в) хаотичного руху частинок;

г) тільки поступального руху молекул.

3. Ізотермічний процес відбувається за

а) $p = \text{const}$;

б) $T = \text{const}$;

в) $V = \text{const}$;

г) $Q = 0$.

4. Для ізобарного процесу зміна внутрішньої енергії дорівнює

а) $Q_p - p\Delta V$;

б) $Q_p + p\Delta V$;

в) pdV ;

г) нулю.

5. Закон Гесса дозволяє

- а) визначати константу рівноваги для реакції;
- б) роботу, що виконана в ході процесу;
- в) вихід продукту;
- г) розраховувати теплові ефекти хімічної реакції.

6. Для розширення ідеального газу зміна ентропії дорівнює

- а) $-R \ln V_2/V_1$;
- б) $R \ln V_1/V_2$;
- в) $R \ln p_1/p_2$;
- г) $R \ln p_2/p_1$.

7. Ентропія пов'язана зі зміною ентальпії так

- а) $dU = TdS + pdV$;
- б) $dH = TdS - Vdp$;
- в) $dU = TdS - pdV$;
- г) $dH = TdS + Vdp$.

8. Вільна енергія Гіббса є

- а) функцією тиску й об'єму;
- б) функцією об'єму й температури;
- в) функцією тиску й температури;
- г) функцією тиску й ентальпії.

Варіант 7

1. Екстенсивні параметри

- а) залежать від кількості речовини;
- б) не залежать від кількості речовини;
- в) описують ізольовані системи;
- г) описують закриті системи.

2. Робота – міра передачі енергії, що відбувається за рахунок

- а) тільки коливального руху частинок;
- б) впорядкованого руху частинок;
- в) хаотичного руху частинок;
- г) тільки поступального руху молекул.

3. Ізохорний процес відбувається за

- а) $p = \text{const}$;
- б) $T = \text{const}$;
- в) $V = \text{const}$;
- г) $Q = 0$.

4. Для ізобарного процесу теплота дорівнює

- а) $Q_p - p\Delta V$;
- б) $Q_p + p\Delta V$;
- в) $\Delta U - p\Delta V$;
- г) $\Delta U + p\Delta V$.

5. Теплота утворення –

- а) тепловий ефект реакції утворення 1 моля складної речовини з інших складних речовин;
- б) тепловий ефект реакції утворення 1 моля складної речовини із простих;

в) тепловий ефект реакції утворення складної речовини з 1 моля простих речовин;

г) тепловий ефект реакції утворення 1 моля складної речовини з одного моля інших складних речовин.

6. Для розширення ідеального газу зміна ентропії дорівнює

а) $-R \ln V_2/V_1$; б) $R \ln V_1/V_2$;

в) $-R \ln p_1/p_2$; г) $-R \ln p_2/p_1$.

7. Ентропія пов'язана зі зміною внутрішньої енергії системи так

а) $dH = TdS + pdV$; б) $dU = TdS - pdV$;

в) $dH = TdS - pdV$; г) $dU = TdS + pdV$.

8. Умова $dG = 0$ виконується за постійних

а) тиску й об'єму;

б) тиску й температури;

в) об'єму й температури;

г) тиску й ентропії.

Варіант 8

1. Інтенсивні параметри

а) не залежать від кількості речовини;

б) залежать від кількості речовини;

в) описують ізольовані системи;

г) описують закриті системи.

2. Виберіть правильне формулювання першого закону термодинаміки

а) приріст внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок кількості підведеного до системи тепла та виконаної над нею роботи;

б) зменшення внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок кількості підведеного до системи тепла та виконаної над нею роботи;

в) приріст внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок кількості підведеного до системи тепла та виконаної нею роботою;

г) приріст внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок кількості відведення тепла від системи та виконання роботи над нею.

3. Адіабатичний процес

- а) відбувається за $p = \text{const}$; б) відбувається за $T = \text{const}$;
в) відбувається за $V = \text{const}$; г) відбувається за $Q = 0$.

4. Для ізобарного процесу вводять поняття ентальпії, яке є

- а) функцією переходу; б) дорівнює нулю;
в) функцією стану; г) параметром стану.

5. Теплота згоряння –

- а) тепловий ефект реакції утворення одного моля складної речовини з інших складних речовин;
б) тепловий ефект реакції окиснення одного моля речовин за допомогою перманганату калію;
в) тепловий ефект реакції окиснення одного моля речовин в атмосфері чистого кисню;
г) тепловий ефект реакції утворення одного моля складної речовини із простих.

6. Для розширення ідеального газу зміна ентропії дорівнює

- а) $R \ln V_2/V_1$; б) $R \ln V_1/V_2$; в) $-R \ln p_1/p_2$; г) $R \ln p_2/p_1$.

7. Ентропія пов'язана зі зміною внутрішньої енергії системи так

- а) $dU = TdS - pdV$; б) $dH = TdS + Vdp$;
в) $dH = TdS - Vdp$; г) $dU = TdS + pdV$.

8. Вільна енергія Гіббса показує

- а) яку максимальну роботу може виконати система;
б) яку теплоту виділяє система під час виконання роботи;
в) яку теплоту поглинає система під час виконання роботи;
г) загальну енергію системи.

Варіант 9

1. Який з параметрів є екстенсивним

- а) тиск; б) маса; в) густина; г) температура.

2. Коли система віддає теплоту, відбувається

- а) екзотермічний процес, $Q < 0$;
б) екзотермічний процес, $Q > 0$;
в) ендотермічний процес, $Q > 0$;
г) ендотермічний процес, $Q < 0$.

3. Адіабатичний процес

- а) відбувається за $dp = 0$; б) відбувається за $dT = 0$;
в) відбувається за $dV = 0$; г) відбувається коли $Q = 0$.

4. Для ізобарного процесу вводять поняття ентальпії, яке дорівнює

- а) U ; б) нулю; в) $U + pV$; г) $U - pV$.

5. Перший наслідок із закону Гесса формулюється так:

а) тепловий ефект реакції ΔH дорівнює різниці між сумами теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції та теплот (ентальпій) утворення вихідних речовин, що помножені на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

б) тепловий ефект реакції ΔH дорівнює сумі між сумами теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції та теплот (ентальпій) утворення вихідних речовин, що помножені на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

в) тепловий ефект реакції ΔH дорівнює різниці між сумами теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції та теплот (ентальпій) утворення вихідних речовин, що поділені на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

г) тепловий ефект реакції ΔH дорівнює різниці між сумами теплот (ентальпій) утворення вихідних речовин і теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції, що помножені на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

6. Постулат Планка

а) вказує, що ентропію визначають експериментально;

б) вказує, що ентропія дорівнює нулю за 0 К для ідеального кристала;

в) вказує, що ентропія дорівнює нулю за 0 К для кристала з дефектами;

г) знаходить абсолютне значення ентропії за кімнатної температури.

7. Ентропія пов'язана зі зміною внутрішньої енергії системи так

а) $dH = TdS - Vdp$;

б) $dH = TdS - pdV$;

в) $dU = TdS - pdV$;

г) $dU = TdS - Vdp$.

8. Процес відбувається за цих умов самочинно, коли

а) зміна вільної енергії Гіббса більше нуля;

б) вільна енергія Гіббса не змінюється;

в) зміна вільної енергії Гіббса дорівнює нулю;

г) зміна вільної енергії Гіббса менше нуля.

Варіант 10

1. Який із параметрів є екстенсивним

- а) тиск; б) густина; в) температура; г) теплоємність.

2. Коли система отримує теплоту, відбувається

- а) екзотермічний процес, $Q < 0$;
б) ендотермічний процес, $Q > 0$;
в) екзотермічний процес, $Q > 0$;
г) ендотермічний процес, $Q < 0$.

3. Ізохорний процес

- а) відбувається за $dp = 0$; б) відбувається за $dT = 0$;
в) відбувається за $dV = 0$; г) відбувається за $Q = 0$.

4. Для ізобарного процесу вводять поняття ентальпії, яке дорівнює

- а) Q_p ; б) нулю; в) W ; г) $U - pV$.

5. Перший наслідок із закону Гесса для реакції $aA + bB = cC + dD$ можна записати так:

- а) $\Delta H_{p-цїї} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} + a\Delta H_{утв. A} + b\Delta H_{утв. B}$;
б) $\Delta H_{p-цїї} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} - a\Delta H_{утв. A} - b\Delta H_{утв. B}$;
в) $\Delta H_{p-цїї} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} + a\Delta H_{утв. A} - b\Delta H_{утв. B}$;
г) $\Delta H_{p-цїї} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} - a\Delta H_{утв. A} + b\Delta H_{утв. B}$.

6. Ентропія визначається

- а) на вольтметрі; б) експериментально; в) розраховується;
г) визначається за результатом титрування.

7. Ентропія пов'язана зі зміною ентальпії так

- а) $dU = TdS + Vdp$; б) $dH = TdS - Vdp$;
в) $dU = TdS - Vdp$; г) $dH = TdS + Vdp$.

8. Процес відбувається за цих умов, якщо

- а) $\Delta G = G_1 - G_2 > 0$; б) $\Delta G = G_2 - G_1 > 0$;
в) $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$; г) $\Delta G = G_2 - G_1 = 0$.

Варіант 11

1. Який із параметрів є інтенсивним

- а) маса; б) густина; в) об'єм; г) теплоємність.

2. Коли $W < 0$

- а) від системи відводиться теплота;
б) до системи підводиться теплота;
в) над системою виконується робота;
г) система виконує роботу.

3. Ізобарний процес

- а) відбувається за $dp = 0$; б) відбувається за $dT = 0$;
в) відбувається за $dV = 0$; г) відбувається коли $Q = 0$.

4. У диференціальній формі для ентальпії можна записати

- а) $U + d(pV)$; б) $dU + pV$;
в) $dU + d(pV)$; г) $dU - d(pV)$.

5. Другий наслідок із закону Гесса

а) Тепловий ефект реакції ΔH дорівнює різниці між сумами теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції та теплот (ентальпій) утворення вихідних речовин, що помножені на відповідні стехіометричні коефіцієнти;

б) Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згорання продуктів реакції та вихідних речовин, що помножені на стехіометричні коефіцієнти;

в) Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згорання вихідних речовин і продуктів реакції, що помножені на стехіометричні коефіцієнти;

г) Тепловий ефект реакції ΔH дорівнює різниці між сумами теплот (ентальпій) утворення вихідних речовин і теплот (ентальпій) утворення продуктів реакції, що помножені на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

6. Ентропія є найменшою

- а) для кристала з дефектами; б) для газу;
в) для рідини; г) для кристала без дефектів.

7. Ентропія пов'язана зі зміною ентальпії так

- а) $dH = TdS$; б) $dH = TdS + Vdp$;
в) $dH = TdS - pdV$; г) $dH = TdS - Vdp$.

8. Процес відбувається за цих умов, якщо

- а) $\Delta G = G_1 - G_2 > 0$; б) $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$;
в) $\Delta G = G_2 - G_1 > 0$; г) $\Delta G = G_2 - G_1 = 0$.

Варіант 12

1. Який із параметрів є інтенсивним

- а) маса; б) теплоємність;
в) об'єм; г) тиск.

2. Коли $W > 0$

- а) від системи відводиться теплота;
- б) до системи підводиться теплота;
- в) над системою виконується робота;
- г) система виконує роботу.

3. Ізотермічний процес

- а) відбувається за $dp = 0$;
- б) відбувається за $dT = 0$;
- в) відбувається за $dV = 0$;
- г) відбувається коли $Q = 0$.

4. Для зміни ентальпії можна записати

- а) $\Delta U + p\Delta V$;
- б) $\Delta U + pV$;
- в) $\Delta U + V\Delta p$;
- г) $\Delta U - p\Delta V$.

5. Перший наслідок із закону Гесса для реакції $aA + bB = cC + dD$ можна записати так

- а) $\Delta H_{p-ції} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} + a\Delta H_{утв. A} + b\Delta H_{утв. B}$;
- б) $\Delta H_{p-ції} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} - a\Delta H_{утв. A} + b\Delta H_{утв. B}$;
- в) $\Delta H_{p-ції} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} + a\Delta H_{утв. A} - b\Delta H_{утв. B}$;
- г) $\Delta H_{p-ції} = c\Delta H_{утв. C} + d\Delta H_{утв. D} - a\Delta H_{утв. A} - b\Delta H_{утв. B}$.

6. Ентропія є найбільшою

- а) для газу;
- б) для кристала з дефектами;
- в) для рідини;
- г) для кристала без дефектів.

7. Ентропія пов'язана зі зміною ентальпії так

- а) $dH = TdS + Vdp$;
- б) $dH = TdS - Vdp$;
- в) $dH = TdS - pdV$;
- г) $dH = TdS + pdV$.

8. Процес не відбувається за цих умов, коли

- а) зміна вільної енергії Гіббса більше нуля;
- б) вільна енергія Гіббса не змінюється;
- в) зміна вільної енергії Гіббса дорівнює нулю;
- г) зміна вільної енергії Гіббса менше нуля.

РОЗДІЛ 2

КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, який вивчає закономірності перебігання хімічних процесів у часі, їх механізми, залежності швидкості процесу від складу, будови, природи реагуючих речовин, температури та присутності каталізаторів.

2.1. Основні поняття хімічної кінетики

Механізм хімічної реакції. Більшість хімічних реакцій є складними в тому розумінні, що вони складаються з кількох простих процесів, що проходять одночасно, сумарний результат яких відображає звичайний запис рівняння хімічної реакції. Зазвичай, хімічні реакції відбуваються з утворенням проміжних частинок. Ці частинки, взаємодіючи між собою та з вихідними речовинами, знову утворюють нові частинки, які тільки в кінцевій чи проміжній стадії процесу перетворюються у продукти реакції. Дуже рідко зустрічаються процеси, у яких вихідні частинки (молекули, атоми, іони), зіштовхуючись, утворюють одразу ж частинки продуктів реакції.

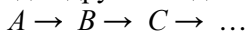
Скупність стадій, із яких складається хімічна реакція, називається механізмом реакції.

Кожна стадія процесу описується рівнянням простої (елементарної) реакції.

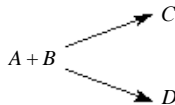
Складні реакції. Складними називають хімічні реакції, що перебігають більше, ніж в одну стадію.

Класифікація:

1. *Послідовними* реакціями називають складні реакції, які відбуваються таким чином, що речовини, які утворюються внаслідок однієї стадії реакції (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для другої стадії:



2. *Паралельними* називають хімічні реакції, у яких одні й ті самі вихідні речовини одночасно можуть утворювати різні продукти хімічної реакції (наприклад, два чи більше ізомерів):



3. *Ланцюговими* називають реакції, що складаються з ряду взаємопов'язаних стадій, коли часточки, що утворюються внаслідок кожної стадії, генерують такі стадії. Зазвичай, ланцюгові реакції відбуваються за участі вільних радикалів.

4. *Оборотними* називаються такі хімічні реакції, які можуть відбуватися як у прямому, так і зворотному напрямках.



Для формальної реакції $mA + nB = A_mB_n$ швидкість прямої реакції дорівнює

$$r_1 = k_1 C_A^m \cdot C_B^n \quad (2.1)$$

а зворотної:

$$r_2 = k_2 C_{A_mB_n} \quad (2.2)$$

Якщо $r_1 = r_2$, то константа рівноваги набудуватиме вигляду:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A_mB_n}}{C_A^m \cdot C_B^n} \quad (2.3)$$

Гомогенні та гетерогенні реакції. За фазовою ознакою розрізняють два типи реакцій: *гомогенні* та *гетерогенні*.

Фаза є частиною системи, що має однакові фізичні та хімічні властивості, і відокремлена від інших частин системи поверхнею поділу; під час переходу через яку властивості системи різко, стрибкоподібно, змінюються.

Прикладом однофазної, однорідної (гомогенної) системи може стати будь-яка газова суміш – усі гази за стандартних умов необмежено розчинні один в одному. На всіх ділянках об'єму цієї системи параметри її стану (густина, температура, склад, пружність тощо) однакові (рис. 2.1а). Прикладом гомогенної системи може бути й розчин кількох речовин в одному розчиннику, наприклад, розчин хлориду натрію, нітрату магнію,

оксигену чи нітрогену у воді. Як у першому, так і в другому випадку всі властивості системи в будь-якій частині однакові.

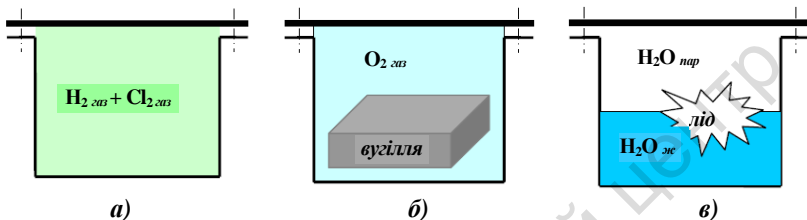


Рис. 2.1. Ілюстрація гомогенних і гетерогенних систем і відповідних реакцій: **а)** – *гомогенна* (однорідна) система з гідрогену та хлору, у якій реакція відбувається в будь-якій частині об'єму; **б), в)** – приклади гетерогенних систем: двофазної у випадку взаємодії вуглецю з киснем і трифазної для стану води (вода у кристалічному вигляді, вода в рідкому стані та вода в газоподібному стані). У гетерогенному стані є межа поділу між частинами системи, через яку відбувається взаємодія

Відповідно, і реакції, що відбуваються в такій системі (напр., між хлором і гідрогеном, що перебувають у газоподібному стані) є гомогенними. Хімічні реакції, що відбуваються в межах однієї фази, називають *гомогенними* (*гомофазними*). Особливістю проходження гомогенної реакції є те, що вона відбувається у всьому об'ємі системи. Тобто в гомогенній системі (однорідній системі) немає якихось особливих пріоритетних ділянок, мікрооб'ємів, де реакція між речовинами проходить, а в інших ділянках не відбувається.

Прикладом гетерогенної системи може бути вугілля з киснем; вода в рідкому, кристалічному і пароподібному станах (рис. 2.1б, в). В обох випадках є поверхня поділу між фазами, що мають різні властивості. Реакції, що перебігають на межі поділу фаз (наприклад, горіння вуглецю в оксигені), називають *гетерогенними* (*гетерофазними*). Так, вугілля окиснюється киснем лише на поверхні поділу фаз; залізо кородує також із поверхні, взаємодіючи з киснем; вода випаровується чи з поверхні рідини, чи з поверхні кристала – це все приклади гетерогенних процесів.

Тому, коли говорять про швидкість того чи іншого процесу (реакції) завжди мають на увазі особливість його протікання в гомогенній і гетерогенній системі.

Швидкість реакції. За взаємодії реагентів (вихідних речовин) відбувається зміна кількості речовин, що реагують: зменшення кількості вихідних речовин і збільшення кількості продуктів реакції. Кількість речовин, що реагують та утворених продуктів реакції взаємозв'язані стехіометричним рівнянням реакції, тому про швидкість реакції можна робити висновок за зміною кількості будь-якої з речовин, що беруть участь у реакції. Використовуючи стехіометричні коефіцієнти, можна перерахувати швидкість реакції за іншою речовиною.

Однак, щоб зміна кількості речовини не була безвідносною (справді, у реакції можна використовувати різні кількості речовини) вона належить до одиниці об'єму у випадку гомогенної реакції чи до одиниці поверхні – у випадку гетерогенної реакції.

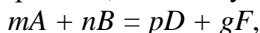
Насправді, чи відбувається зміна маси речовини, що прореагувала (напр., хлору за взаємодії з воднем) в об'ємі пробірки чи цистерни; між шматком вугілля (чи його кришивом) з киснем – різниця є, і достатньо суттєва. У першому випадку швидкість використання речовини буде зворотно пропорційна об'єму, у другому – прямо пропорційна величині поверхні. Тому під час визначення швидкості реакції повинно фігурувати поняття концентрації речовини, а у випадку гетерогенних реакцій швидкість перетворення варто відносити до одиниці поверхні поділу фаз. Оскільки зміна кількості речовини визначається в часі, її необхідно відносити до одиниці часу.

Отже, загальне визначення швидкості реакції можна сформулювати так: *швидкість реакції – це кількість елементарних актів перетворення речовини, що відбуваються в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) чи на одиниці поверхні поділу фаз (для гетерогенних реакцій) за одиницю часу.*

Беручи до уваги, що кількість речовини в одиниці об'єму – не що інше, як концентрація речовини, можна дати визначення швидкості реакції й так:

<p style="text-align: center;">Швидкість реакції – це зміна концентрації речовини за одиницю часу</p>
--

Вважатимемо, що є реакція, яка описується таким рівнянням:



де A та B – вихідні речовини; D та F – продукти реакції; m , n , p і g – стехіометричні коефіцієнти.

Швидкість цієї реакції можна оцінити як швидкість зменшення концентрації вихідної речовини A (чи B); а також за швидкістю збільшення концентрації продуктів D чи F . Графічно зміну концентрації речовин A та D у часі зображають залежностями, представленими на рис. 2.2 (криві C_A та C_D , відповідно).

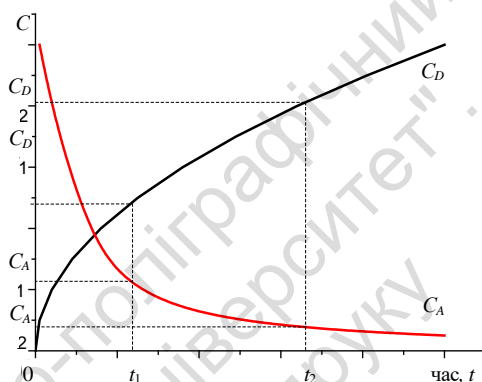


Рис. 2.2. Зміна концентрації речовин, що прореагували, і продуктів у часі

Швидкість хімічної реакції змінюється зі зміною концентрації вихідних речовин, їхніх властивостей, температури й багатьох інших факторів. Тому розрізняють *середню* та *істинну* швидкість реакції.

Середньою швидкістю хімічної реакції називають зміну концентрації ΔC реагуючої речовини, віднесена до кінцевого інтервалу часу Δt , упродовж якого ця зміна відбулася. Згідно з рис. 2.2 для цієї реакції можна написати вираз для середньої швидкості реакції за інтервал часу Δt (під час використання концентрацій реагентів у виразі для швидкості ставиться "мінус").

Середня швидкість за реагентом A :

$$r_{\text{серед}}^A = -\frac{C_2^A - C_1^A}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C^A}{\Delta t}, \quad (2.4)$$

чи за продуктом D :

$$r_{\text{серед}}^D = \frac{C_2^D - C_1^D}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C^D}{\Delta t}. \quad (2.5)$$

Швидкість реакції є додатною величиною. Тому:

$$r_{\text{серед}} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{\Delta C_C}{\Delta t} = \frac{\Delta C_D}{\Delta t}. \quad (2.6)$$

Істинною швидкістю реакції в цей момент часу називається зміна концентрації продукту (чи реагенту), що віднесена до нескінченно малого проміжку часу

$$r = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt}, \quad (2.7)$$

а це не що інше, як похідна концентрації від часу.

Розмірність швидкості реакції виражається в одиницях концентрації, віднесеної до одиниці часу. У хімічній кінетиці концентрацію прийнято виражати або числом молекул в одиниці об'єму (напр., *число молекул/см³*, чи просто (см⁻³)), або числом молей в одному літрі (моль/л). До того ж, і швидкість вимірюватиметься у відповідних одиницях: *молекул/(см³·с)*; *молекул/(м³·ч)* тощо, або: моль/(л·ч); моль/(л·с) тощо. Швидкість реакції залежить від ряду факторів: природи речовин, що реагують, концентрації, температури та присутності каталізаторів.

2.2. Вплив факторів на швидкість реакції.

Залежність швидкості

від концентрації речовин, що реагують

Розглянемо найпростішу реакцію між двома молекулами речовин A та B , що відбувається в об'ємі системи V (рис. 2.3а) згідно р рівняння $A + B = AB$.

Продукт реакції AB утворюється тільки після зіткнення вихідних молекул A та B , що визначається вірогідністю зіткнення цих

молекул за певний проміжок часу. Тому швидкість реакції буде пропорційна вірогідності зіткнення молекул **A** та **B**. Якщо ж в цьому об'ємі збільшити кількість молекул, наприклад, компонента **A** удвічі (тобто збільшити концентрацію молекул **A** удвічі (рис. 2.3б) то, відповідно, збільшиться й частота зіткнень молекул **A** з молекулою **B** у стільки ж разів. Отже, і швидкість реакції зросте удвічі.

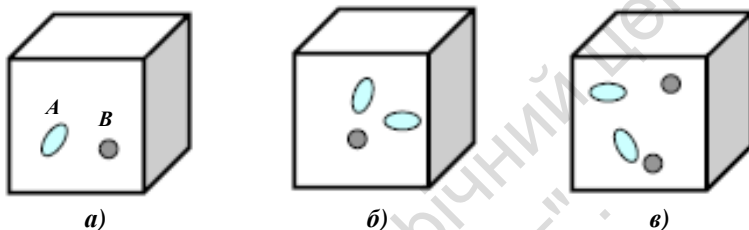


Рис. 2.3. Реакційний об'єм для: **a)** – двох молекул, **б)** – трьох молекул, **в)** – чотирьох молекул

Якщо ж після цього збільшити й концентрацію речовини **B** удвічі (рис. 2.3в), то вірогідність зіткнення молекул **A** і **B** збільшиться в чотири рази відносно до початкових умов. Відповідно, швидкість реакції також зросте в чотири рази. Отже, швидкість утворення речовини **AB** буде пропорційна концентраціям речовин **A** і **B**:

$$r \approx C_A \cdot C_B. \quad (2.8)$$

А якщо концентрацію компонента **A** змінити в m разів і концентрацію компонента **B** у n разів, то кількість зіткнень (їхня вірогідність) зміниться в $m \cdot n$ разів. У стільки ж разів зміниться і швидкість реакції:

$$r \approx mC_A \cdot nC_B. \quad (2.9)$$

Щоб замінити символ пропорційності "~" у цих виразах знаком рівності для складання рівнянь швидкості реакції, введемо коефіцієнт пропорційності "**k**", який називається константою швидкості хімічної реакції. Тоді для простої реакції, коли в ній беруть участь тільки молекули двох речовин **A** і **B**, рівняння запишеться так:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B. \quad (2.10)$$

Для реакцій більш загального виду на зразок $mA + nB = A_mB_n$ рівняння набуде вигляду:

$$r = kC_A^m \cdot C_B^n. \quad (2.11)$$

Це і є аналітичний вираз залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Він відомий під назвою **закону діючих мас**, який формулюється так: *швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції за умов сталості всіх інших факторів (температури, складу).*

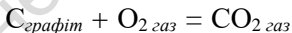
Для складних процесів, що відбуваються в кілька стадій, цей закон може використовуватись лише для окремих *елементарних* (простих) стадій процесу. Як приклад застосування закону діючих мас наведемо залежність швидкості простої реакції відновлення оксиду нітрогену воднем, що відбувається згідно з рівняння



у вигляді виразу:

$$r = kC_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2}. \quad (2.12)$$

Для гетерогенних реакцій, у яких прийнято відносити швидкість реакції до одиниці поверхні контакту фаз, закон діючих мас записуватиметься з урахуванням концентрації лише того з компонентів, що реагують, за яким визначається швидкість реакції (газоподібного для системи "газ–тверде тіло", "газ–рідина", і рідкого для системи "тверде тіло–рідина"). Наприклад, для реакції горіння вугілля:



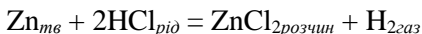
швидкість реакції за цих умов (температура, склад) залежатиме лише від концентрації кисню, і не залежатиме від об'ємної концентрації вугілля, бо швидкість взаємодії належить до одиниці поверхні поділу фаз. Отже, вираз закону діючих мас для цієї реакції має такий вигляд:

$$r_1 = k_1 C_{\text{O}_2}. \quad (2.13)$$

Швидкість гетерогенної реакції взаємодії оксиду вуглецю (IV) з водою



визначається лише концентрацією оксиду вуглецю (IV), що відображається й у виразі закону діючих мас для цієї реакції: $r_2 = k_2 C_{\text{CO}_2}$. У виразі закону діючих мас для реакції взаємодії цинку з розчином соляної кислоти



фігуруватиме лише концентрація соляної кислоти: $r_3 = k_3 C_{\text{HCl}}^2$.

Фізичний зміст коефіцієнту пропорційності "k" у виразі закону діючих мас стає зрозумілим, якщо вважати концентрації речовин, що реагують, рівними одиниці. Так, для формальної реакції $mA + nB = A_m B_n$ швидкість прямої реакції дорівнює

$$r_1 = k_1 C_A^m \cdot C_B^n. \quad (2.14)$$

Якщо концентрації реагуючих речовин *A* і *B* дорівнюють 1 моль/л ($C_A = C_B = 1$ моль/л), то швидкість реакції дорівнюватиме коефіцієнту пропорційності *k*: $r = k$. Коефіцієнт пропорційності *k* у виразі закону діючих мас називають **константою швидкості хімічної реакції**. Числове значення константи швидкості хімічної реакції дорівнює кількості речовини, що прореагувала за одиницю часу під час концентрації вихідних речовин, рівних одиниці (напр., 1 моль/л). Відповідно, **константа швидкості – це швидкість хімічної реакції, віднесена до одиничних концентрацій речовин, що реагують, а для гетерогенних реакцій – і до одиничної поверхні поділу фаз (до 1 см² чи 1 м²)**.

Константа швидкості хімічної реакції показує, яка частка із загальної кількості зіткнень молекул речовин *A* і *B* приводить до хімічної взаємодії. Константа швидкості хімічної реакції залежить від температури, присутності каталізатора, але не залежить від концентрацій речовин, що реагують, чи продуктів хімічної реакції. Вона суто індивідуальна для кожної реакції, тобто залежить від природи речовин, що взаємодіють. Константа швидкості хімічної реакції завжди є додатною величиною.

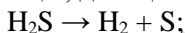
Поряд із константою швидкості для характеристики реакцій часто використовують величину, що називають **часом напівперетворення** $t_{1/2}$, чи **періодом напівперетворення**. Період напівперетворення – **це проміжок часу, упродовж якого прореагує половина вихідної речовини**. Тобто за час напівперетво-

рення $t = t_{1/2}$ вихідна концентрація речовини, що реагує, зменшується на половину $C = C_0/2$.

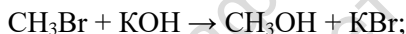
2.3. Молекулярність і порядок реакції

Молекулярність реакції. За кількістю часточок, що фактично беруть участь в елементарному акті хімічного перетворення, реакції поділяють на:

мономолекулярні, у яких реакції здійснюються за участі однієї молекули (ізомеризація, дисоціація)



бімолекулярні – для здійснення взаємодії необхідна участь двох часточок

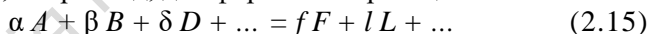


тримолекулярні – для здійснення реакції необхідно вже три молекули



Реакції більшої молекулярності статистично малоімовірні.

Порядок реакції. Залежно від вигляду кінетичного рівняння, що пов'язує швидкість реакції з концентрацією речовин, що реагують, розрізняють реакції *нульового, першого, другого та третього порядків*. Якщо швидкість реакції не залежить від концентрації речовин, що реагують, то реакція має *нульовий порядок*. Якщо швидкість реакції залежить від концентрації речовини в першому ступені, то це реакція *першого порядку*; якщо у другому ступені, то це реакція *другого порядку* й так далі. Загалом, наприклад, для формальної реакції:



залежність швидкості від концентрації можна виразити таким рівнянням:

$$r = k C_A^{\alpha'} \cdot C_B^{\beta'} \cdot C_D^{\delta'} \dots, \quad (2.16)$$

де показники ступеня α , β та δ можуть бути будь-якими невеликими числами, що найчастіше дорівнюють 1 чи 2, рідше 3. Для простої хімічної реакції $\alpha = \alpha'$, $\beta = \beta'$, $\gamma = \gamma'$. Для складних

хімічних реакцій $\alpha \neq \alpha'$, $\beta \neq \beta'$, $\gamma \neq \gamma'$. Наприклад, для реакції $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ рівняння швидкості хімічної реакції таке:

$$r = \frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{kC_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{0.5}}{1 + k' \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}. \quad (2.16)$$

Показники ступеня концентрації речовини визначаються на підставі експериментальних даних. За деяких умов показник може дорівнювати 0. До того ж, відомі реакції із дробовими та від'ємними показниками. **Показник ступеня концентрації реагуючої речовини (α , β , δ) у кінетичному рівнянні реакції називається порядком реакції за цією речовиною (A, B і D відповідно). Загальним порядком хімічної реакції, чи порядком реакції, називається величина, що дорівнює сумі показників ступеня концентрації реагентів у кінетичному рівнянні реакції.** Загальний порядок схематичної реакції (2.15) дорівнює $(\alpha + \beta + \delta + \dots)$. Чітко визначеного взаємозв'язку між поняттями молекулярності та порядку реакції не існує, бо порядок реакції характеризує кінетичне рівняння реакції, а молекулярність – механізм реакції.

Реакція нульового порядку

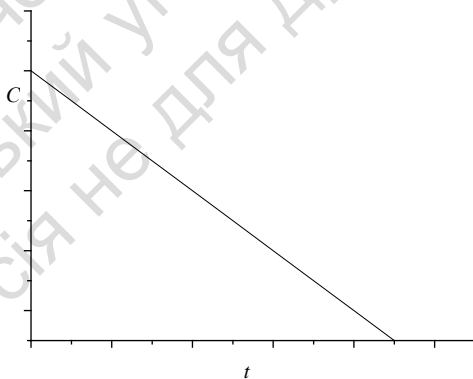


Рис. 2.4. Графік залежності концентрації реагенту A в реакції $A \rightarrow B$ від часу для нульового порядку реакції

Кінетичне рівняння для реакції нульового порядку (рис. 2.4) має такий вигляд:

$$r_0 = k_0. \quad (2.17)$$

Швидкість реакції нульового порядку стала в часі й не залежить від концентрацій речовин, що реагують. Розмірність k для гомогенної реакції $\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$. Розмірність k для гетерогенної реакції $\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с}\cdot\text{см}^2)$.

Реакція першого порядку

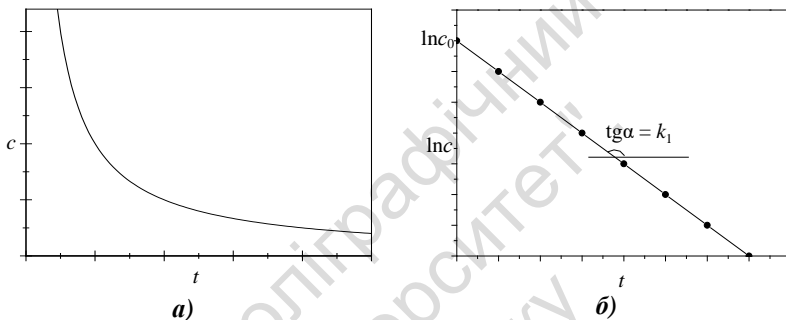


Рис. 2.5. Графік залежності концентрації реагенту A в реакції $A \rightarrow B$ від часу для першого порядку реакції в координатах **a)** – $c = f(t)$; **б)** – $\ln c = f(t)$

Кінетичне рівняння для реакції першого порядку (рис. 2.5) має такий вигляд:

$$r = k \cdot C = -\frac{dC}{dt}. \quad (2.18)$$

Приведення рівняння до лінійного вигляду має вигляд:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t. \quad (2.19)$$

Константа швидкості реакції розраховується як тангенс кута нахилу прямої до вісі часу на графіку $\ln c = f(t)$: $k = -\text{tg} \alpha$. Період напівперетворення для реакції першого порядку дорівнює:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (2.20)$$

Розмірність k для гомогенної реакції $1/\text{с}$ (або $1/[\text{одиниця виміру часу}]$). Розмірність k для гетерогенної реакції $1/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$.

Реакція другого порядку

Кінетичне рівняння для реакції другого порядку $A \rightarrow B$ (або $A + B \rightarrow AB$, у випадку, коли концентрації реагентів A і B однакові) (рис. 2.6, а) має такий вигляд:

$$r = k \cdot C_A^2. \quad (2.21)$$

Швидкість реакції визначається рівнянням:

$$r = k \cdot C_A^2 = -\frac{dC}{dt}. \quad (2.22)$$

Лінійна форма рівняння:

$$\frac{1}{C} = k \cdot t + \frac{1}{C_0}. \quad (2.23)$$

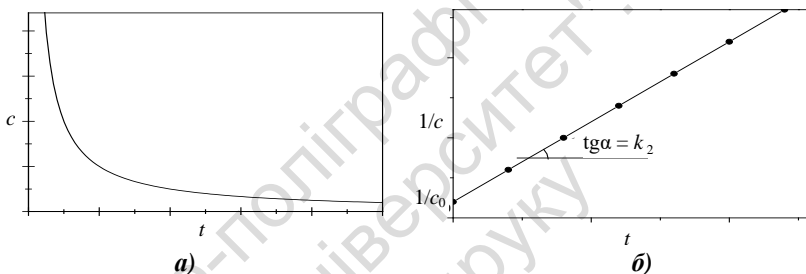


Рис. 2.6. Графік залежності концентрації реагенту A в реакції $A \rightarrow B$ від часу для реакції другого порядку в координатах: **а)** $c = f(t)$; **б)** $1/c = f(t)$

Константа швидкості реакції розраховується як тангенс кута нахилу прямої до вісі часу на графіку залежності $1/c = f(t)$ (рис. 2.6, б):

$$k = -\operatorname{tg} \alpha, \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

Період напівперетворення для реакції другого порядку дорівнює:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}. \quad (2.24)$$

Розмірність k для гомогенної реакції л/(моль·с). Розмірність k для гетерогенної реакції л/(моль·с·см²).

Кінетичне рівняння для реакції другого порядку $A + B \rightarrow AB$, у випадку, коли концентрації реагентів A і B різні, має вигляд:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B. \quad (2.25)$$

Вираз для константи швидкості реакції матиме вигляд:

$$k = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B} \cdot C_A}{C_{0,A} \cdot C_B}. \quad (2.26)$$

Розмірність k для гомогенної реакції л/(моль·с). Розмірність k для гетерогенної реакції л/(моль·с·см²).

2.4. Залежність швидкості реакції від температури

Для переважної кількості реакцій підвищення температури приводить до збільшення швидкості реакції. Вант-Гоффом дослідним шляхом було встановлено правило: *зі збільшенням температури на кожні 10 градусів швидкість гомогенної хімічної реакції зростає в 2–4 рази.*

$$\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}. \quad (2.27)$$

Швидкість реакції за температури $t_2 = t_1 \pm 10$ відрізняється від такої за температури t_1 в γ разів. Число γ , яке показує у скільки разів зростає швидкість реакції зі збільшенням температури на 10 град, називається *температурним коефіцієнтом швидкості реакції*.

Виявляється, що не будь-яке зіткнення частинок приводить до хімічних перетворень (на це вказують експериментальні дані). Пояснюючи дані дослідів, С. Арреніус припустив, що зіткнення молекул, часточок будуть ефективні (приведуть до хімічних перетворень) за умови, що молекули, що зіштовхуються, мають деякий надлишок (запас) енергії (необхідний для розриву старих зв'язків у молекулах та утворення нових) порівняно з середньою енергією молекул у системі за заданої температури. Молекули, які несуть цю надлишкову енергію, називають *активними*, а сам надлишок енергії – *енергією активації*, яку позначають E_A .

Залежність швидкості реакції від температури описується *рівнянням Арреніуса*:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.28)$$

або у логарифмічній формі

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}. \quad (2.29)$$

Оскільки в координатах $\ln k = f(1/T)$ рівняння Арреніуса описується прямою (рис. 2.7), то за тангенсом кута її нахилу до вісі абсцис можна визначити енергію активації:

$$E_A = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

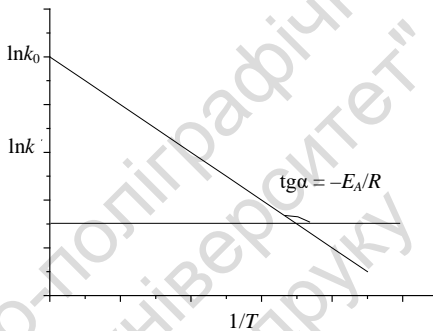


Рис. 2.7. Залежність логарифму константи швидкості хімічної реакції від зворотної температури

Знаючи енергію активації реакції (E_A) і константу швидкості (k_1) хімічної реакції за якої-небудь температури T_1 , за рівнянням Арреніуса можна розрахувати величину константи швидкості реакції (k_2) за будь-якої температури T_2 , користуючись рівнянням (2.30):

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.30)$$

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Які основні фактори впливають на швидкість хімічних реакцій?

Розв'язок. Природа вихідних речовин; концентрація або тиск (у випадку газових реакцій); температура; наявність каталізатора.

Задача 2. У реакції другого порядку $A + B \rightarrow D$ початкові концентрації речовин A та B дорівнюють, відповідно, 2,0 моль/л і 3,0 моль/л. Швидкість реакції дорівнює $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) за $[A] = 1,5$ моль/л. Розрахуйте константу швидкості та швидкість реакції за $[B] = 1,5$ моль/л.

Розв'язок. За законом діючих мас у будь-який момент швидкість реакції дорівнює $r = k \cdot [A] \cdot [B]$. До того моменту, коли $[A] = 1,5$ моль/л, прореагувало по 0,5 моль/л речовин A та B , тому $[B] = 3 - 0,5 = 2,5$ моль/л. Константа швидкості дорівнює

$$k = \frac{r(t)}{([A] \cdot [B])} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 2,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{л}).$$

До того моменту, коли $[B] = 1,5$ моль/л, прореагувало по 1,5 моль/л речовин A та B , тому $[A] = 2 - 1,5 = 0,5$ моль/л. Швидкість реакції дорівнює

$$r(t) = k \cdot [A] \cdot [B] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Задача 3. У реакції першого порядку 20 % вихідної речовини прореагувало за 4 год. Скільки відсотків речовини прореагує за 7 год.

Розв'язок. Оскільки реакція першого порядку, то $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$.

$$C_0 = 1, C = 0,8.$$

Оскільки $C_0 = 1$, а $C = 0,8$ (оскільки реакція пройшла на 20 %),

$$\text{тоді } k = \frac{1}{4} \ln \frac{1}{0,8} = 5,57 \cdot 10^{-2} \text{ год}^{-1}. \text{ Звідси } C = e^{k\tau} = e^{5,57 \cdot 10^{-2} \cdot 7} = 0,67.$$

Оскільки початкова концентрація $C_0 = 1$, то $C = 1 - 0,67 = 0,33$.

За 7 год реакція відбудеться на 33 %.

Задача 4. Визначити у скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції з підвищенням температури від 20 до 50 °С, якщо температурний коефіцієнт складає 2,2.

Розв'язок. Із рівняння Вант-Гоффа отримаємо:

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} \left(\frac{r_{t_2}}{r_{t_1}} \right) = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2,2^{\frac{50 - 20}{10}} = 4,84 \text{ рази.}$$

Задача 5. За якої температури необхідно проводити реакцію, щоб її швидкість збільшилась у 40 разів порівняно з швидкістю реакції за температури 25 °С? Температурний коефіцієнт складає 3,2.

Розв'язок. Якщо рівняння $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$ прологарифмувати,

отримаємо $\frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma = \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}}$, тоді $\frac{t_2 - 25}{10} \lg 3,2 = \lg 40$;

$(t_2 - 25) \cdot 1,5 = 1,6$, звідси $t_2 = 35,6$ °С.

Задача 6. Розрахувати енергію активації та константу швидкості хімічної реакції за 800 К, якщо константа швидкості цієї реакції за 629 і 716 К відповідно складають $2,5 \cdot 10^{-3}$ і 0,14 [л/моль·с].

Розв'язок. З рівняння Арреніуса отримаємо $E_A = \frac{\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} RT_2 T_1}{T_2 - T_1}$;

$$E_A = \frac{\ln \frac{0,14}{0,0025} \cdot 8,31 \cdot 716 \cdot 629}{716 - 629} = 173160 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] = 173,16 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

З цього ж рівняння отримаємо $\ln k_{T_2} = \ln k_{T_1} + \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$, вважаємо,

що $T_1 = 716$ К, $T_2 = 800$ К, розраховуємо

$$\ln k_{800} = \ln 0,14 + \frac{173000 \cdot (800 - 716)}{8,31 \cdot 800 \cdot 716} = -1,966 + 3,053 = 1,087;$$

$$k_{800} = e^{1,087} = 2,97 \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right].$$

Можна також розрахувати константу швидкості за цієї температури через температурний коефіцієнт, попередньо визначивши γ за рівнянням Вант-Гоффа з двох відомих констант швидкості. Проте такий розрахунок дає менш точне значення.

Задача 7. На скільки градусів слід збільшити температуру реакції, щоб її швидкість виросла в 16 разів, якщо температурний коефіцієнт швидкості = 2.

Розв'язок. Якщо температурний коефіцієнт $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2$, то зі збільшенням температури на кожні 10 °С швидкість реакції збільшується вдвічі. Отже, щоб збільшити швидкість у 16 разів (2^4), варто збільшити температуру на 40 °С.

Задача 8. Коефіцієнт швидкості деякої реакції за 20 °С дорівнює 0,055 хв⁻¹, за 40 °С = 0,165 хв⁻¹. Знайти енергію активації реакції.

Розв'язок. Використовуємо формулу

$$E = R \cdot \frac{2,3(\lg k_2 - \lg k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8,3 \cdot 10^3 \cdot \frac{2,3(\lg 0,165 - \lg 0,055)}{\frac{1}{293} - \frac{1}{313}} = 4,58 \cdot 10^4 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 9. Енергія активації гідролізу сахарози за 37 °С у присутності іонів Н₃О⁺ дорівнює 106700 Дж/моль, а у присутності ферменту сахарози – 36370 Дж/моль. У скільки разів швидше відбувається реакція у присутності ферменту?

Розв'язок. Використаємо залежність константи швидкості від енергії активації в рівнянні Арреніуса:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-36370/RT}}{e^{-106700/RT}}; \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{106700 - 36370}{2,3RT} = \frac{70330}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 310} = \frac{70330}{5918} \approx 12,$$

звідки $\frac{k_2}{k_1} = 10^{12}$. Отже, реакція гідролізу сахарози у присутності ферменту відбувається швидше в 10^{12} разів.

Задача 10. Під час деякої ферментативної реакції 36 % вихідної речовини прореагувало за 60 хв. Ураховуючи, що це реакція першого порядку, розрахуйте, яка кількість речовини у відсотках прореагує за 5 год.

Розв'язок. Константу швидкості реакції визначимо за формулою:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,3}{60} \lg \frac{100}{100-36} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}.$$

Визначимо, яка кількість речовини прореагує за 5 год (300 хв)

$$7,2 \cdot 10^{-3} = \frac{2,3}{300} \lg \frac{100}{100-x}; \quad \frac{100}{100-x} = 8,51; \quad x = 88,25.$$

Задача 11. Період напіврозпаду радіоактивного фосфору ^{32}P складає 343,2 год. Через який час активність препарату АТФ, що мічений по фосфору, зменшиться у п'ять разів?

Розв'язок. Розраховуємо значення константи швидкості за формулою: $\tau_{0,5} = \frac{0,69}{k}$; $k = \frac{0,69}{343,2} = 2 \cdot 10^{-3}$. Розраховуємо час, за який активність АТФ зменшиться у п'ять разів (тобто до 20 % від вихідної, яка становить 100 %):

$$\tau_{0,5} = \frac{2,3}{2 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{100}{20} = 0,8 \cdot 10^3 = 800 \text{ год.}$$

Задача 12. Період напіврозпаду радіоактивного ізотопу ^{14}C складає 5730 років. Під час археологічних розкопок знайдено деревина, вміст ^{14}C у якій складає 72 % від нормального. Скільки років деревині?

Розв'язок. Реакції розкладу, зокрема радіоактивного – це реакції першого порядку. Якщо відомий період напівперетворення, то константу швидкості реакції першого порядку

знаходимо за формулою $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$; Час життя деревини знаходимо із формули для константи швидкості реакції першого порядку $k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$; ураховуючи, що $C = 0,72 \cdot C_0$, одержимо

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{5730 \cdot \ln(1/0,72)}{\ln 2} = 2720 \text{ років.}$$

Задача 13. Період напіврозпаду речовини в реакції першого порядку за 323,2 К складає 100 хв, а за 353,2 К – 15 хв. Розрахуйте температурний коефіцієнт константи швидкості цієї реакції.

Розв'язок. Знайдемо значення констант швидкості за різних температур. Для реакції першого порядку $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$.

$$\text{За } T_1 = 323,2 \text{ К: } k_{T_1} = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{100} = 6,93 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}.$$

$$\text{За } T_2 = 353,2 \text{ К, } k_{T_2} = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{15} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}.$$

За правилом Вант-Гоффа $\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$. Знаходимо температур-

ний коефіцієнт константи швидкості (γ):

$$\gamma^{\frac{353,2 - 323,2}{10}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{6,93 \cdot 10^{-3}} = 6,64; \gamma^3 = 6,64; \text{ Звідки } \gamma = 1,88.$$

Задача 14. За зміною тиску в ході реакції $A(\text{г}) \rightarrow B(\text{г}) + C(\text{г}) + D(\text{г})$ розрахувати середнє значення константи швидкості реакції ($V = \text{const}$, 298 К) за такими даними:

t , хв	0	6,5	13,0	19,9
$P \cdot 10^{-3}$, Па	41,6	54,5	63,7	74,2

Розв'язок. Загальний тиск (P) у системі дорівнює сумі парціальних тисків усіх газоподібних компонентів: $P = (P_0 - x) + x + x + x = P_0 + 2x$, де P_0 – початковий тиск компоненту A (тиск реагенту на початку реакції за $t = 0$), x – кількість реагенту, що прореагувала ($x =$ кількості продукту, що утворився). Знайдемо x з одержаного рівняння.

$$x = \frac{P - P_0}{2}.$$

Реакції розкладу – це реакції першого порядку, Тому значення константи швидкості знаходимо за формулою

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{P_0}{P_0 - \frac{(P - P_0)}{2}} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P};$$

$$k_1 = \frac{1}{6,5} \cdot \ln \frac{2 \cdot 41,6}{3 \cdot 41,6 - 54,5} = 2,59 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{13} \cdot \ln \frac{2 \cdot 41,6}{3 \cdot 41,6 - 63,7} = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{1}{19,9} \cdot \ln \frac{2 \cdot 41,6}{3 \cdot 41,6 - 74,2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$$

Середнє значення константи швидкості дорівнює

$$k_{\text{сеп}} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = 2,49 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}.$$

Оскільки значення констант швидкості k_1 , k_2 , k_3 є практично однаковими, то це додатково підтверджує, що ця реакція є реакцією першого порядку. Відповідь: $k = 2,49 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$.

Запитання для самоперевірки й задачі

1. Дати визначення швидкості хімічної реакції.
2. Записати формули для середньої та істинної швидкості реакції?
3. Як використовують кінетичну криву для знаходження швидкості хімічної реакції.
4. Запишіть закон діючих мас для довільної хімічної реакції.
5. Чи є фізичний зміст у порядку реакції та молекулярності?
6. Які значення може мати молекулярність?
7. Для яких реакцій значення порядку й молекулярності збігаються?
8. У чому причина різних значень порядку реакції та її молекулярності?
9. Як можна порівняти швидкості різних хімічних реакцій?

10. Як можна знайти час напівперетворення?
11. Сформулюйте правило Вант-Гоффа.
12. Знати рівняння Арреніуса.
13. Що таке енергія активації?
14. Які дані необхідно мати, щоб розрахувати енергію активації (E) і передекспоненту k_0 ?
15. Як може впливати на швидкість біологічних процесів температура?
16. Яка стадія реакції називається лімітуючою?
17. Знайдіть рівноважні концентрації J_2 і H_2 за температури $450\text{ }^\circ\text{C}$, якщо константа рівноваги дорівнює 50, а початкові концентрації дорівнюють 1 і 2 моль/л відповідно для J_2 і H_2 .
18. Знайти як може змінитися швидкість реакції $2A + B \rightarrow C$, якщо реакційну суміш розбавлять утричі?
19. Розрахувати зміну швидкості реакції другого порядку, якщо початкові концентрації реагентів дорівнювали 0,2 моль/л, а потім стали дорівнювати 0,05 моль/л.
20. Розрахувати концентрації реагентів і продукту у стані рівноваги для реакції $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, якщо $C^0(N_2) = 1$ моль/л і $C^0(O_2) = 0,6$ моль/л, якщо в реакції прореагувало 50 % O_2 . Розрахувати константу рівноваги реакції?
21. Розрахувати величину середньої швидкості реакції, якщо за 80 с концентрація продукту реакції збільшилася від 0,7 до 0,35 кмоль/м³?
22. Знайти кількість речовини А, яка залишилась після 30 с перебігу реакції $A \rightarrow B + C$, якщо початкова концентрація речовини А дорівнювала 10^{-2} моль/л, а $k = 3,44 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$.
23. Розрахуйте константу швидкості реакції $N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$, що перебігає 10 с, якщо початкова концентрація N_2O_5 дорівнює 0,5 моль/л, а кінцева 0,0012 моль/л.
24. Знайти енергію активації реакції $2A \rightarrow B + C$, якщо за 290 К і 320 К константи швидкості дорівнюють $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-2}$ і $k_2 = 4,3 \cdot 10^{-2}$, відповідно.
25. За якої енергії активації за умови збільшення температури від 318 К до 333 К швидкість реакції збільшиться в чотири рази?

26. Розрахувати час, за який прореагує 15 % цукру в реакції його інверсії, якщо константа швидкості дорівнює $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}$.

27. Розрахувати як змінюється швидкість каталітичної реакції, якщо за 300 К енергія активації відрізняється на 40130 Дж/моль для каталітичної реакції порівняно з реакцією без каталізатора.

28. Визначено, що активність радіоактивного ізотопу Po ($M = 210$) зменшується на 6,85 % протягом 14 днів. Розрахувати константу швидкості реакції розкладу, час половинного перетворення і час розкладу 90 % полонію.

Відповідь: $k = 5,07 \text{ діб}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 137 \text{ діб}$; $\tau_{90\%} = 455 \text{ діб}$.

29. Розрахувати скільки років потрібно, щоб розпалося 90 % тритію в повітрі, якщо час напівперетворення складає 12 років, а концентрація атомів тритію в повітрі становить $5 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$.

Відповідь: 39,86 років.

30. Відомо, що час напіврозпаду радіоактивного ізотопу певної речовини дорівнює 9,93 хв (біля 10 хв). Яка її частина розпадається за 1 год?

Відповідь: 0,9844.

31. Реакція розкладу речовини А є реакцією 1-го порядку:



Розрахуйте порядок реакції, середнє значення константи швидкості реакції й час напівперетворення за збільшенням тиску в системі, що реагує, у ході реакції ($V = \text{const}$, $T = 328 \text{ К}$):

$t, \text{ хв}$	3	4	5	6	7	8	9	10
Збільшення тиску $\cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	8,7	12,7	15,5	18,1	20,1	22,4	24,4	26,3
$t, \text{ хв}$	14	16	18	22	26	30	38	∞
Збільшення тиску $\cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	31,4	33,6	35,5	38,5	39,9	41,2	42,6	44,1

Відповідь: $k_{\text{сер}} = 0,087 \text{ хв}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 7,97 \text{ хв}$.

32. Зміна загального тиску реакційної суміші з часом у реакції розкладу



наведена в таблиці:

$t, \text{хв}$	0	4	7	9	12	18
$P \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	0,155	0,163	0,168	0,172	0,178	0,188

Розрахувати k за умови, що це реакція першого порядку.

Відповідь: $k_{\text{сер}} = 1,31 \text{ хв}^{-1}$.

33. Розрахувати енергію активації для реакції якщо час напівперетворення речовини скорочується в 2,3 раза зі зміною температури від 400 К до 450 К.

Відповідь: $E_{\text{акт}} = 24,9 \text{ кДж/моль}$.

Тестові завдання

Варіант 1

1. Складні реакції відбуваються

- а) більше, ніж в одну стадію;
- б) на межі поділу фаз;
- в) у всьому об'ємі без допомоги каталізатора;
- г) в присутності каталізатора.

2. Яку реакцію описує така схема?



- а) паралельну;
- б) оборотну;
- в) послідовну;
- г) ланцюгову.

3. Як каталізатор впливає на стехіометрію процесу?

- а) не впливає (витрачається на одній стадії, регенерується на іншій);
- б) впливає (витрачається на першій стадії);
- в) впливає (отримується в процесі реакції);
- г) не впливає (не бере участі в хімічному процесі).

4. На скільки збільшилась концентрація речовини D , якщо концентрація речовини B зменшилась на 0,3 моль/л у реакції: $A + 3B = C + 2D$?

- а) на 1,2 моль/л;
- б) на 0,1 моль/л;
- в) на 0,6 моль/л;
- г) на 0,2 моль/л.

5. Графік залежності концентрації реагенту A в реакції $A \rightarrow B$ від часу для другого порядку реакції матиме лінійну форму в координатах:

а) $[A]$ від t ;

в) $\ln[A]$ від t ;

б) $1/[A]$ від t ;

г) $\ln[A]$ від $\ln t$.

6. Правило Вант-Гоффа записується так:

а) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \beta^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

в) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \chi^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{100}}$.

7. Рівняння Арреніуса записується так:

а) $\ln T = \ln T_0 - \frac{E_A}{RK}$;

б) $\ln k = \ln k_0 - \frac{\gamma}{R}$;

в) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{FT_1}$;

г) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$.

Варіант 2

1. Хімічна кінетика це:

а) розділ біохімії, що вивчає закономірності проходження хімічних процесів у часі, їхні механізми, залежності швидкості процесу від складу, будови, природи речовин, що реагують, температури та присутності каталізаторів;

б) розділ фізичної хімії, що вивчає закономірності проходження хімічних процесів у часі, їхні механізми, залежності швидкості процесу від складу, будови, природи речовин, що реагують, температури та присутності каталізаторів;

в) розділ фізичної хімії, що вивчає закономірності проходження хімічних процесів у певний момент часу, їхні механізми, залежності швидкості процесу від складу, будови, природи речовин, що реагують, температури та присутності каталізаторів;

г) розділ фізичної хімії, що вивчає закономірності проходження хімічних процесів у часі, їхні механізми, залежності швидкості процесу від складу, будови, природи речовин, що реагують, за сталої температури.

2. Яка з наведених реакцій не є складною хімічною реакцією?

- а) послідовна;
- б) проста;
- в) паралельна;
- г) оборотна.

3. Ланцюговими називають реакції, що:

а) складаються з ряду взаємопов'язаних стадій, коли часточки, що утворюються внаслідок кожної стадії, генерують такі стадії;

б) відбуваються таким чином, що речовини, які утворюються внаслідок однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для другої стадії;

в) одні й ті самі вихідні речовини одночасно можуть бути як реагентами, так і каталізаторами;

г) одні й ті самі вихідні речовини одночасно можуть утворювати різноманітні продукти реакції.

4. На скільки зменшилась концентрація речовини B , якщо концентрація речовини A зменшилась на $0,3$ моль/л у реакції: $A + B = C$?

- а) на $0,3$ моль/л;
- б) на $0,6$ моль/л;
- в) на $1,2$ моль/л;
- г) на $0,9$ моль/л.

5. Графік залежності концентрації реагенту A в реакції $A \rightarrow B$ від часу для першого порядку реакції матиме лінійну форму в координатах:

- а) $[A]$ від t ;
- б) $1/[A]$ від t ;
- в) $\ln[A]$ від t ;
- г) $\ln[A]$ від $\ln t$.

6. Правило Вант-Гоффа записується так:

- а) $\frac{r(k_2)}{r(k_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;
- б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;
- в) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma$;
- г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$.

7. Рівняння Арреніуса записується так:

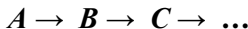
- а) $\ln T = \ln T_0 - \frac{E_A}{RT}$;
- б) $\ln k = \ln k_0 - \frac{\gamma}{R}$;
- в) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{F}$;
- г) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$.

Варіант 3

1. Яка з наведених реакцій є гетерогенною?

- а) взаємодія водню й кисню за стандартних умов;
- б) взаємодія розчину нітрату срібла й розчину хлориду калію;
- в) горіння природного газу в кухонній плиті;
- г) взаємодія металічного натрію з водою.

2. Яку реакцію описує така схема?



- а) паралельну; б) послідовну;
- в) оборотну; г) ланцюгову.

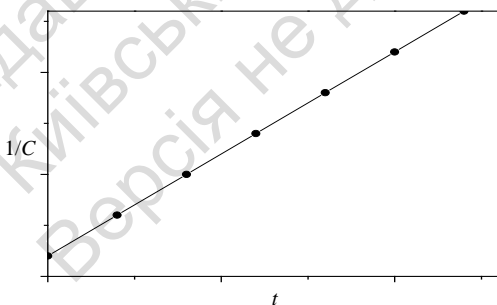
3. Під час проходження хімічної реакції концентрації реагентів:

- а) збільшуються;
- б) зменшуються;
- в) залишаються сталими;
- г) спочатку зменшуються, а потім збільшуються.

4. Напишіть вираз закону діючих мас для реакції, що відбувається в гомогенній системі за рівнянням: $A + 2B = AB_2$ і визначте, у скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо концентрацію речовини A збільшити вдвічі.

- а) $r = kC_B^3$, утричі;
- б) $r = kC_A \cdot C_B^2$, удвічі;
- в) $r = kC_B^3$, удвічі;
- г) $r = kC_A \cdot C_B^2$, у 8 разів.

5. Реакцію якого порядку описує такий графік?



- а) псевдопершого; в) першого;
- б) нульового; г) другого.

6. Правило Вант-Гоффа записується так:

а) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \alpha^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{t_1-t_2}$;

в) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{100}}$.

7. Рівняння Арреніуса записується так:

а) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$;

б) $\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$;

в) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$;

г) $\ln T = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$.

Варіант 4

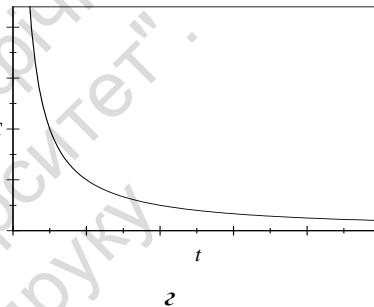
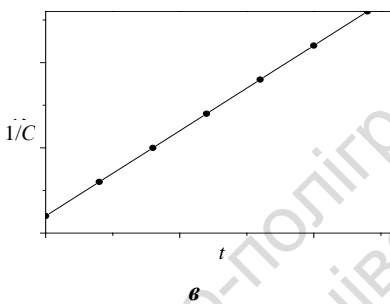
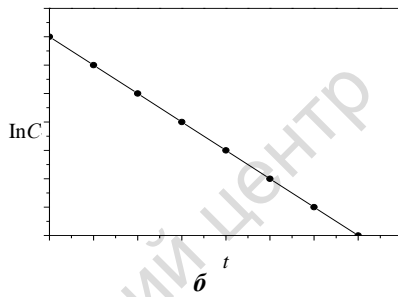
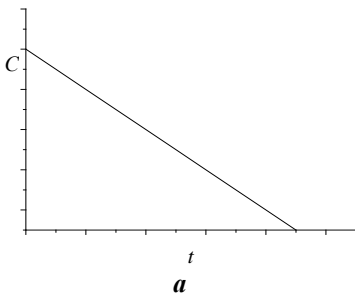
1. Які з нижченаведених систем є однофазними?

- а) лід і вода (рідка);
- б) гідроген і хлор за стандартних умов;
- в) гідроген та оксид феруму;
- г) повітря й розчин цукру у воді.

2. Середньою швидкістю хімічної реакції називають:

- а) зміну концентрації ΔC речовини, що реагує, віднесену до кінцевого інтервалу часу Δt , упродовж якого ця зміна відбулася;
- б) зміну часу Δt , віднесену до кінцевої концентрації ΔC речовини, що реагує;
- в) зміну концентрації якого-небудь компоненту, віднесену до нескінченно малого проміжку часу;
- г) зміну об'єму якого-небудь компоненту, віднесену до нескінченно малого проміжку часу.

3. Який із графіків описує реакцію першого порядку?



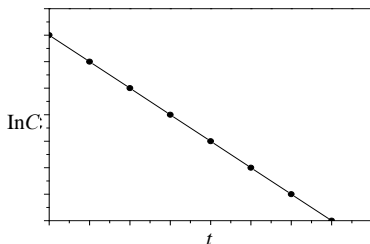
4. Яка з наведених реакцій не є складною хімічною реакцією?

- а) ланцюгова;
- б) паралельна;
- в) розкладу вапняку;
- г) оборотна.

5. На скільки збільшилась концентрація речовини D , якщо концентрація речовини B зменшилась на $0,6$ моль/л у реакції: $A + 3B = C + 2D$?

- а) на $0,4$ моль/л;
- б) на $0,8$ моль/л;
- в) на $1,2$ моль/л;
- г) на $0,2$ моль/л.

4. Реакцію якого порядку описує такий графік?



- а) бімолекулярну реакцію; б) реакцію другого порядку;
в) реакцію першого порядку; г) реакцію нульового порядку.

5. Рівняння Арреніуса записується так:

- а) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$; б) $\ln k = \ln k_0 \frac{-\gamma}{RT}$;
в) $\ln k = \ln k_0 \frac{-E_A}{FT}$; г) $\ln T = \ln T_0 - \frac{E_A}{RT}$.

6. Послідовні реакції відбуваються

- а) більше, ніж в одну стадію на межі поділу фаз;
б) так, що речовини, які утворюються внаслідок однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для другої стадії;
в) так, що речовини, які утворюються внаслідок однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є каталізаторами для другої стадії;
г) у присутності каталізатора.

7. Як каталізатор впливає на енергію активації?

- а) зменшує енергію активації;
б) збільшує енергію активації;
в) не впливає на енергію активації;
г) спочатку зменшує, а потім збільшує енергію активації.

Варіант 6

1. Чим відрізняються гетерогенні реакції від гомогенних?

- а) гетерогенна реакція відбувається у всьому об'ємі системи;
б) гетерогенна реакція відбувається на межі поділу фаз;
в) гетерогенна реакція відбувається на повітрі;
г) гетерогенна реакція відбувається без доступу повітря.

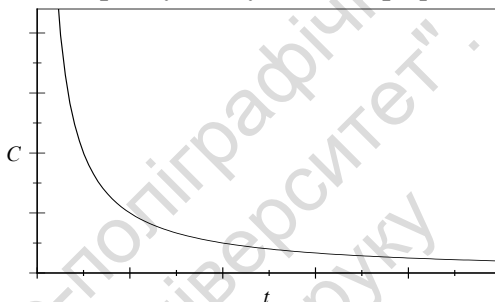
2. Чи може величина швидкості реакції набувати і) від'ємне значення; іі) дробове значення?

- а) і) так іі) ні;
 б) і) так іі) так;
 в) і) ні іі) ні;
 г) і) ні іі) так.

3. На скільки зменшилась концентрація речовини B , якщо концентрація речовини A зменшилась на $0,7$ моль/л у реакції: $2A + B = C$?

- а) на $1,4$ моль/л; б) на $0,5$ моль/л;
 в) на $0,35$ моль/л; г) на 2 моль/л.

4. Реакцію якого порядку описує такий графік?



- а) реакцію першого порядку;
 б) реакцію другого порядку;
 в) реакцію нульового порядку;
 г) за графіком у таких координатах визначити не можна.

5. Правило Вант-Гоффа записується так:

- а) $\frac{r(\alpha_2)}{r(\alpha_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$; б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;
 в) $\frac{r(k_2)}{r(k_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$; г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 + t_1}{10}}$.

6. Рівняння Арреніуса записується так:

- а) $\ln T = \ln T_0 - \frac{E_A}{RT}$; б) $\ln k = \ln k_0 - \frac{-\gamma}{RT}$;
 в) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{FT}$; г) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$.

7. Паралельними хімічними реакціями називають реакції, які

- а) проходять більше, ніж в одну стадію на межі поділу фаз;
- б) проходять таким чином, що речовини, які утворюються внаслідок однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для другої стадії;
- в) одні й ті самі вихідні речовини одночасно можуть бути як реагентами, так і каталізаторами;
- г) одні й ті самі вихідні речовини одночасно можуть утворювати різноманітні продукти реакції.

Варіант 7

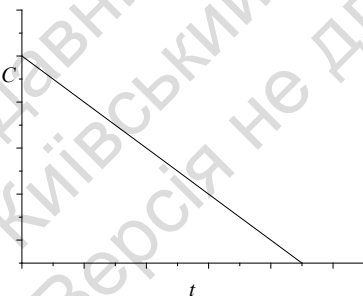
1. Чим відрізняються гомогенні реакції від гетерогенних?

- а) гомогенна реакція відбувається у всьому об'ємі системи;
- б) гомогенна реакція відбувається на межі поділу фаз;
- в) гомогенна реакція відбувається на повітрі;
- г) гомогенна реакція відбувається без доступу повітря.

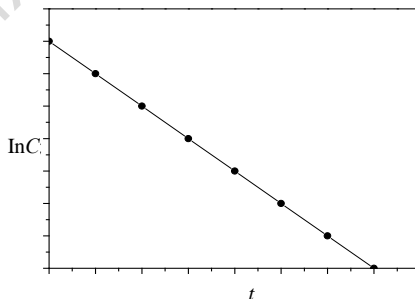
2. Напишіть вираз закону діючих мас для реакції, що відбувається в гомогенній системі за рівнянням: $A + 2B = AB_2$ та визначте, у скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо концентрацію речовини B збільшити вдвічі.

- а) $r = kC_B^3$, утричі;
- б) $r = kC_A \cdot C_B^2$, удвічі;
- в) $r = kC_A^3$, удвічі;
- г) $r = kC_A \cdot C_B^2$, у 4 рази.

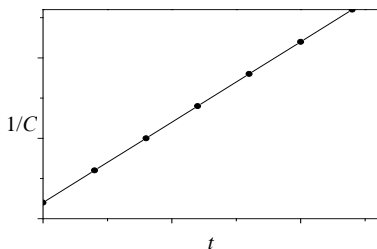
3. Який із графіків описує реакцію нульового порядку?



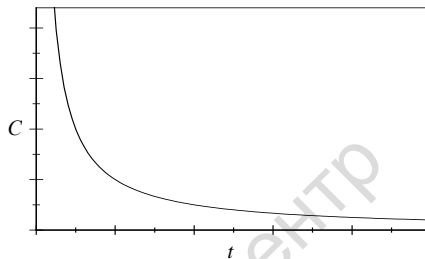
а



б



б



г

4. Визначте порядок реакції, якщо константа швидкості має розмірність моль/(л·с).

- а) псевдоперший; б) нульовий; в) перший; г) другий.

5. Правило Вант-Гоффа:

а) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \phi^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

б) $\frac{\alpha(t_2)}{\alpha(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

в) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{\phi_2-\phi_1}{10}}$.

6. Рівняння Арреніуса:

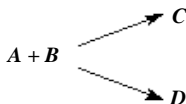
а) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{FE_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$;

б) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$;

в) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$;

г) $\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.

7. Яку реакцію описує така схема?



- а) паралельну; б) послідовну; в) оборотну; г) ланцюгову.

Варіант 8

1. Яка з наведених реакцій є гетерогенною?

- а) взаємодія водню та кисню за стандартних умов;
- б) окиснення феруму киснем повітря;
- в) горіння природного газу в кухонній плиті;
- г) взаємодія розчину NaOH з розчином соляної кислоти;

2. Швидкість реакції – це:

- а) зміна об'єму речовини, що реагує, за одиницю часу;
- б) зміна концентрації речовини, що реагує, за одиницю часу;
- в) зміна площі поверхні речовини, що реагує, за одиницю часу;
- г) зміна тиску та площі поверхні речовини, що реагує, за одиницю часу.

3. Чи може величина молекулярності реакції набувати і) від'ємного значення; іі) дробового значення?

- а) і) так іі) ні; б) і) так іі) так;
- в) і) ні іі) ні; г) і) ні іі) так.

4. Реакцію якого порядку описує рівняння $r = k \cdot C_A \cdot C_B$?

- а) псевдопершого; б) другого;
- в) першого; г) нульового.

5. Графік залежності концентрації реагенту А в реакції $A \rightarrow B$ від часу для нульового порядку реакції матиме лінійну форму в координатах:

- а) $[A]$ від t ; б) $1/[A]$ від t ;
- в) $\ln[A]$ від t ; г) $\ln[A]$ від $\ln t$.

6. Правило Вант-Гоффа записується так:

- а) $\frac{r(\mu_2)}{r(\mu_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$; б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \phi^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;
- в) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$; г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \chi^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$.

7. Рівняння Арреніуса записується так:

- а) $\ln T = \ln T_0 - \frac{\gamma}{RT}$; б) $\ln k = \ln k_0 - \frac{\gamma}{RT}$;
- в) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$; г) $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{FRT}$.

Варіант 9

1. Чим відрізняються гомогенні реакції від гетерогенних?

- а) гомогенна реакція відбувається у всьому об'ємі системи;
- б) гомогенна реакція відбувається в розчині;
- в) гомогенна реакція відбувається на повітрі;
- г) гомогенна реакція відбувається без доступу повітря.

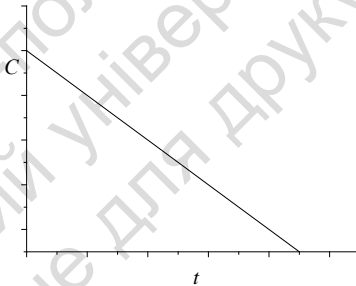
2. Чи може величина порядку реакції набувати і) від'ємного значення; іі) дробового значення?

- а) і) так іі) ні;
- б) і) так іі) так;
- в) і) ні іі) ні;
- г) і) ні іі) так.

3. Реакцію якого порядку описує рівняння $r = k \cdot C_A^2$?

- а) псевдопершого порядку;
- б) другого порядку;
- в) першого порядку;
- г) нульового порядку.

4. Реакцію якого порядку описує такий графік?



- а) бімолекулярну реакцію;
- б) другого порядку;
- в) першого порядку;
- г) нульового порядку.

5. Правило Вант-Гоффа записується так:

а) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{10}}$;

б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 + t_1}{10}}$;

в) $\frac{\gamma(t_2)}{\gamma(t_1)} = e^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;

г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$.

6. Рівняння Арреніуса записується так:

а) $k = k_0 e^{\frac{-E_A}{FT}}$;

б) $k = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}$;

в) $k = k_0 e^{\frac{-\gamma}{RT}}$;

г) $k = k_0 T e^{\frac{-E_A}{RT}}$.

7. Оборотними називаються такі хімічні реакції, які:

а) складаються з ряду взаємопов'язаних стадій, коли часточки, що утворюються внаслідок кожної стадії, генерують такі стадії;

б) відбуваються так, що речовини, які утворюються внаслідок однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для другої стадії;

в) де взаємодія відбувається у присутності каталізаторів;

г) можуть відбуватися як у прямому, так і зворотному напрямках.

Варіант 10

1. Механізм реакції це:

а) зміна об'єму речовини, що реагує, за одиницю часу;

б) зміна концентрації речовини, що реагує, за одиницю часу;

в) зміна площі поверхні речовини, що реагує, за одиницю часу;

г) сукупність стадій, із яких складається хімічна реакція.

2. Які з наведених реакцій є гетерогенними?

а) взаємодія водню та хлору за стандартних умов;

б) взаємодія вапняку з розчином соляної кислоти;

в) горіння природного газу в кухонній плиті;

г) взаємодія розчину луку із сірчаною кислотою.

3. У скільки разів треба збільшити концентрацію водню в системі $N_{2\text{газ}} + 3H_{2\text{газ}} = 2NH_{3\text{газ}}$, щоб швидкість реакції зростає в 64 рази?

а) у 9 разів;

б) у 4 рази;

в) удвічі;

г) утричі.

4. Чи може величина константи швидкості реакції набувати і) від'ємного значення; іі) дробового значення?

а) і) так

іі) ні

б) і) так

іі) так;

в) і) ні

іі) ні;

г) і) ні

іі) так.

5. Визначте порядок реакції, якщо константа швидкості має розмірність л/(моль·с).

- а) псевдоперший; в) перший;
б) нульовий; г) другий.

6. Правило Вант-Гоффа записується так:

а) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$; б) $\frac{\gamma(t_2)}{\gamma(t_1)} = e^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

в) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2+t_1}{10}}$; г) $\frac{r(\mu_2)}{r(\mu_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$.

7. Рівняння Арреніуса записується так:

а) $k = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}$; б) $k = k_0 e^{\frac{-\gamma}{RT}}$;

в) $k = e^{\frac{-E_A}{FT}}$; г) $k = k_0 T e^{\frac{-E_A}{RT}}$.

Варіант 11

1. Які з нижче наведених систем є однофазними?

- а) лід і вода (рідка);
б) водень і фтор за стандартних умов;
в) водень та оксид кобальту;
г) повітря й розчин цукру у воді?

2. Під час проходження хімічної реакції концентрації продуктів реакції:

- а) збільшуються;
б) зменшуються;
в) залишаються сталими;
г) спочатку зменшуються, а потім збільшуються.

3. Реакцію якого порядку описує рівняння $r = k \cdot C = -\frac{dC}{dt}$?

- а) дробового; б) другого; в) першого; г) нульового.

4. Визначте порядок реакції, якщо константа швидкості має розмірність 1/с.

- а) псевдоперший; б) нульовий;
в) перший; г) другий.

5. Чи може величина стехіометричного коефіцієнта набувати і) від'ємного значення; ii) дробового значення?

- а) i) так ii) ні; б) i) так ii) так;
в) i) ні ii) ні; г) i) ні ii) так.

6. Правило Вант-Гоффа записується так:

а) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$; б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \chi^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;

в) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2+t_1}{10}}$; г) $\frac{\psi(t_2)}{\psi(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$.

7. Рівняння Арреніуса записується так:

а) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$; в) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$;

б) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$; г) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.

Варіант 12

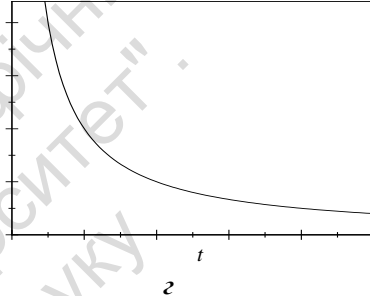
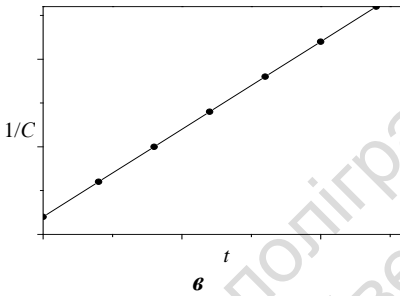
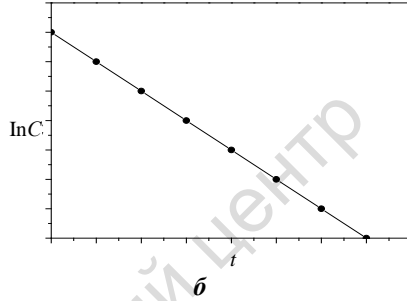
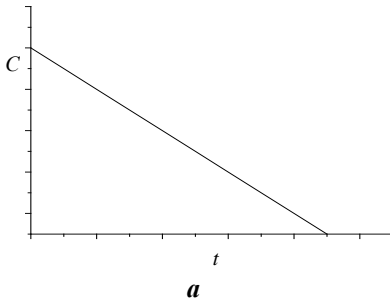
1. Згорає 1 кг шматкового вугілля та 1 кг вугільного порошку (що був приготовлений з такого ж шматка) за одного й того ж тиску (концентрації) кисню. Із якою швидкістю відбувалися процеси згорання?

- а) вугілля у порошок згоріло повільніше, ніж у шматку;
б) вугілля у порошок згоріло швидше, ніж у шматку;
в) вугілля у порошок згоріло з такою ж швидкістю, як і у шматку;
г) вугілля у шматку не згорає.

2. Напишіть вираз закону діючих мас для реакції, що відбувається в гомогенній системі за рівнянням: $A + 2B = AB_2$ та визначте, у скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо концентрацію речовини A та концентрацію речовини B збільшити вдвічі.

- а) $r = kC_B^3$, у 9 разів; б) $r = kC_A \cdot C_B^2$, у 6 разів;
в) $r = kC_A^3$, удвічі; г) $r = kC_A \cdot C_B^2$, у 8 разів.

3. Який із графіків описує реакцію другого порядку?



4. Реакцію якого порядку описує рівняння $r = k$?

- а) псевдопершого; б) другого; в) першого; г) нульового.

5. Правило Вант-Гоффа записується так:

а) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = e^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;

б) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;

в) $\frac{\psi(t_2)}{\psi(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$;

г) $\frac{r(t_2)}{r(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 + t_1}{10}}$.

6. Рівняння Арреніуса записується так:

а) $\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$;

б) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$;

в) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{RF} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$;

г) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.

7. Як каталізатор впливає на константу рівноваги?

- а) зменшує константу рівноваги;
- б) збільшує константу рівноваги;
- в) не впливає на константу рівноваги;
- г) спочатку зменшує, а потім збільшує константу рівноваги.

Видавничо-поліграфічний центр
"Київський університет".
Версія не для друку

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вовкотруб М. П., Олексенко Л. П., Вовкотруб Ю. М. Фізична та колоїдна хімія. Практикум. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2014. 335 с.
2. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко, В. С. Судавцова, О. А. Белобородова та ін. Київ : ВПЦ "Київський університет", 1999. 148 с.
3. Павлішук А. В., Олексенко Л. П., Пенкова Л. В. Фізична хімія. Практикум і тестові завдання. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2014. 224 с.
4. Яцимирський В. К. Фізична хімія. Київ ; Ірпінь : ВТФ "Перун", 2007. 512 с.
5. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з фізичної і колоїдної хімії для студентів біологічного факультету / упоряд. Б. В. Єременко, С. С. Пелішенко, В. С. Судавцова та ін. Київ : ВПЦ "Київський університет", 1994. 64 с.
6. Практикум з фізичної та колоїдної хімії / упоряд. М. П. Вовкотруб, Д. О. Мельничук, С. Ю. Смик, та ін. Київ : Арістей, 2008. 256 с.

ДОДАТКИ

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
PERIODS	I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1	H 1,0079 Гідроген Водень				2 4,0026 Гелій				3 6,941 Літій	4 9,0122 Берилій	5 10,811 Карбон	6 12,011 Азот	7 14,007 Кисень	8 15,999 Флуор	9 18,998 Неон				10 20,179 Ферум				11 22,990 Натрій	12 24,305 Магній	13 26,982 Алюміній	14 28,086 Силіцій	15 30,974 Сулфур	16 32,066 Сірка	17 35,453 Хлор	18 39,948 Аргон				19 39,098 Калій	20 40,078 Кальцій	21 44,956 Титаній	22 47,88 Ванадій	23 50,942 Хроменій	24 51,996 Манган	25 54,938 Залізо	26 55,847 Кобальт	27 58,933 Нікель	28 58,69 Мідь				29 63,546 Мідь	30 65,39 Цинк	31 69,723 Германій	32 72,59 Арсен	33 74,922 Селен	34 78,96 Бром	35 79,904 Криптон	36 83,80 Криптон				37 85,468 Рубідій	38 87,62 Стронцій	39 88,906 Йодій	40 91,224 Цирконій	41 92,906 Ніобій	42 95,94 Молибден	43 99 Техасій	44 101,07 Рутеній	45 102,91 Родій	46 106,42 Паладій				47 107,87 Аргентум	48 112,41 Кадмій	49 114,82 Станум	50 118,71 Олово	51 127,76 Телур	52 127,60 Йод	53 126,90 Ксенон				54 132,91 Цезій	55 137,33 Барій	56 138,91 *La	57 140,91 Церій	58 140,12 Прометій	59 144,24 Неодим	60 150,36 Самарій	61 151,96 Європій	62 158,93 Гадоліній	63 157,25 Тербій	64 162,50 Диспрозій	65 167,26 Гольмій	66 168,93 Ербій	67 174,97 Тульцій	68 175,04 Йттрій	69 174,97 Лютецій				70 183,84 Титаній	71 186,21 Ванадій	72 188,85 Хроменій	73 193,04 Манган	74 197,04 Залізо	75 198,91 Кобальт	76 199,22 Нікель	77 197,04 Мідь	78 197,04 Мідь				79 196,97 Аурум	80 200,59 Меркурій	81 204,38 Талій	82 208,98 Свинець	83 208,98 Бісмут	84 208,98 Полоній	85 210 Астат	86 222 Радон				87 223 Францій	88 226,03 Радій	89 227 Актиній	90 227 Торій	91 231 Протактиній	92 238,03 Уран	93 237 Нептуній	94 244 Плутоній	95 244 Америцій	96 244 Кюріум	97 244 Берклій	98 244 Каліфорній	99 251 Ейнштейній	100 259 Фермій	101 259 Менделєєв	102 259 Нобелій	103 260 Лавруєнцій				104 261 Рейтгеній	105 261 Дарвемій	106 261 Сінтій	107 261 Бехетів	108 261 Оганесон	109 266 Майтнерій	110 266 Дубній				111 266 Рохтерій	112 266 Коперніцій	113 266 Флеровій	114 266 Лівенбергерій	115 266 Московій	116 266 Теннессій	117 266 Оганаєсон	118 266 Ксеновій	119 266 Мейтнерій	120 266 Унунівій				121 266 Унунівій	122 266 Унунівій	123 266 Унунівій	124 266 Унунівій	125 266 Унунівій	126 266 Унунівій	127 266 Унунівій	128 266 Унунівій	129 266 Унунівій	130 266 Унунівій	131 266 Унунівій	132 266 Унунівій	133 266 Унунівій	134 266 Унунівій	135 266 Унунівій	136 266 Унунівій	137 266 Унунівій	138 266 Унунівій	139 266 Унунівій	140 266 Унунівій	141 266 Унунівій	142 266 Унунівій	143 266 Унунівій	144 266 Унунівій	145 266 Унунівій	146 266 Унунівій	147 266 Унунівій	148 266 Унунівій	149 266 Унунівій	150 266 Унунівій	151 266 Унунівій	152 266 Унунівій	153 266 Унунівій	154 266 Унунівій	155 266 Унунівій	156 266 Унунівій	157 266 Унунівій	158 266 Унунівій	159 266 Унунівій	160 266 Унунівій	161 266 Унунівій	162 266 Унунівій	163 266 Унунівій	164 266 Унунівій	165 266 Унунівій	166 266 Унунівій	167 266 Унунівій	168 266 Унунівій	169 266 Унунівій	170 266 Унунівій	171 266 Унунівій	172 266 Унунівій	173 266 Унунівій	174 266 Унунівій	175 266 Унунівій	176 266 Унунівій	177 266 Унунівій	178 266 Унунівій	179 266 Унунівій	180 266 Унунівій	181 266 Унунівій	182 266 Унунівій	183 266 Унунівій	184 266 Унунівій	185 266 Унунівій	186 266 Унунівій	187 266 Унунівій	188 266 Унунівій	189 266 Унунівій	190 266 Унунівій	191 266 Унунівій	192 266 Унунівій	193 266 Унунівій	194 266 Унунівій	195 266 Унунівій	196 266 Унунівій	197 266 Унунівій	198 266 Унунівій	199 266 Унунівій	200 266 Унунівій	201 266 Унунівій	202 266 Унунівій	203 266 Унунівій	204 266 Унунівій	205 266 Унунівій	206 266 Унунівій	207 266 Унунівій	208 266 Унунівій	209 266 Унунівій	210 266 Унунівій	211 266 Унунівій	212 266 Унунівій	213 266 Унунівій	214 266 Унунівій	215 266 Унунівій	216 266 Унунівій	217 266 Унунівій	218 266 Унунівій	219 266 Унунівій	220 266 Унунівій	221 266 Унунівій	222 266 Унунівій	223 266 Унунівій	224 266 Унунівій	225 266 Унунівій	226 266 Унунівій	227 266 Унунівій	228 266 Унунівій	229 266 Унунівій	230 266 Унунівій	231 266 Унунівій	232 266 Унунівій	233 266 Унунівій	234 266 Унунівій	235 266 Унунівій	236 266 Унунівій	237 266 Унунівій	238 266 Унунівій	239 266 Унунівій	240 266 Унунівій	241 266 Унунівій	242 266 Унунівій	243 266 Унунівій	244 266 Унунівій	245 266 Унунівій	246 266 Унунівій	247 266 Унунівій	248 266 Унунівій	249 266 Унунівій	250 266 Унунівій	251 266 Унунівій	252 266 Унунівій	253 266 Унунівій	254 266 Унунівій	255 266 Унунівій	256 266 Унунівій	257 266 Унунівій	258 266 Унунівій	259 266 Унунівій	260 266 Унунівій	261 266 Унунівій	262 266 Унунівій	263 266 Унунівій	264 266 Унунівій	265 266 Унунівій	266 266 Унунівій	267 266 Унунівій	268 266 Унунівій	269 266 Унунівій	270 266 Унунівій	271 266 Унунівій	272 266 Унунівій	273 266 Унунівій	274 266 Унунівій	275 266 Унунівій	276 266 Унунівій	277 266 Унунівій	278 266 Унунівій	279 266 Унунівій	280 266 Унунівій	281 266 Унунівій	282 266 Унунівій	283 266 Унунівій	284 266 Унунівій	285 266 Унунівій	286 266 Унунівій	287 266 Унунівій	288 266 Унунівій	289 266 Унунівій	290 266 Унунівій	291 266 Унунівій	292 266 Унунівій	293 266 Унунівій	294 266 Унунівій	295 266 Унунівій	296 266 Унунівій	297 266 Унунівій	298 266 Унунівій	299 266 Унунівій	300 266 Унунівій	301 266 Унунівій	302 266 Унунівій	303 266 Унунівій	304 266 Унунівій	305 266 Унунівій	306 266 Унунівій	307 266 Унунівій	308 266 Унунівій	309 266 Унунівій	310 266 Унунівій	311 266 Унунівій	312 266 Унунівій	313 266 Унунівій	314 266 Унунівій	315 266 Унунівій	316 266 Унунівій	317 266 Унунівій	318 266 Унунівій	319 266 Унунівій	320 266 Унунівій	321 266 Унунівій	322 266 Унунівій	323 266 Унунівій	324 266 Унунівій	325 266 Унунівій	326 266 Унунівій	327 266 Унунівій	328 266 Унунівій	329 266 Унунівій	330 266 Унунівій	331 266 Унунівій	332 266 Унунівій	333 266 Унунівій	334 266 Унунівій	335 266 Унунівій	336 266 Унунівій	337 266 Унунівій	338 266 Унунівій	339 266 Унунівій	340 266 Унунівій	341 266 Унунівій	342 266 Унунівій	343 266 Унунівій	344 266 Унунівій	345 266 Унунівій	346 266 Унунівій	347 266 Унунівій	348 266 Унунівій	349 266 Унунівій	350 266 Унунівій	351 266 Унунівій	352 266 Унунівій	353 266 Унунівій	354 266 Унунівій	355 266 Унунівій	356 266 Унунівій	357 266 Унунівій	358 266 Унунівій	359 266 Унунівій	360 266 Унунівій	361 266 Унунівій	362 266 Унунівій	363 266 Унунівій	364 266 Унунівій	365 266 Унунівій	366 266 Унунівій	367 266 Унунівій	368 266 Унунівій	369 266 Унунівій	370 266 Унунівій	371 266 Унунівій	372 266 Унунівій	373 266 Унунівій

Основні фізичні константи

Назва	Позначення	Числове значення	
		у системі СІ	у раніше прийнятих системах
Стала Авогадро	N_A	$6,022045 \cdot 10^{26}$ кмоль ⁻¹	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Універсальна газова стала	R	$8,31441 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К)	$8,31441$ Дж/(моль·К) $1,987$ кал/(моль·К) $0,08206$ (л·атм)/(моль·К)
Стала Фарадея	F	96487 Кл/моль	96487 Кл/г·екв
Об'єм ідеального газу за н. у.	V_0	$22,41383$ м ³ /кмоль	$22,41383$ л/моль
Калорія термохімічна	кал	$4,1840$ Дж	1 кал
1 атмосфера (фізична)	атм	101325 Па	760 мм рт. ст.
1 бар	бар	$1 \cdot 10^5$ Па	
1 тор	тор	$133,322$ Па	1 мм рт. ст.
Стала Больцмана	$k = R/N_A$	$1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К	
Стала Планка	h	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	
	$\hbar = h/2\pi$	$1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	
Заряд електрона	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл	
Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг	$1,66057 \cdot 10^{-24}$ г
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,997925 \cdot 10^8$ м/с	$2,997925 \cdot 10^{10}$ см/с

Міжнародна система множників

Множник	Префікс	Скорочення	Множник	Префікс	Скорочення
10^{18}	екза	Е	10^{-1}	деци	д
10^{15}	пета	Р	10^{-2}	санти	с
10^{12}	тера	Т	10^{-3}	мілі	м
10^9	гіга	Г	10^{-6}	мікро	мк
10^6	мега	М	10^{-9}	нано	н
10^3	кіло	к	10^{-12}	піко	п
10^2	гекто	г	10^{-15}	фемто	ф
10^1	дека	да	10^{-18}	атто	а

Стандартні значення теплоємностей (C_p) хімічних сполук

Неорганічна сполука	C_p , Дж/моль · К	Органічна сполука	C_p , Дж/моль · К
С(тв, графіт)	8,527	CH ₄ (г)	35,31
С(тв, алмазт)	6,113	C ₂ H ₂ (г)	43,93
CO (г)	29,14	C ₂ H ₄ (г)	43,56
HCl (г)	29,12	C ₂ H ₆ (г)	52,63
HF (г)	29,13	C ₃ H ₆ (г), пропен	63,89
H ₂ O(г)	33,58	C ₃ H ₆ (г), циклопропан	55,94
H ₂ O(р)	75,29	C ₃ H ₈ (г), пропан	73,50
N ₂ (г)	29,125	C ₄ H ₈ (г), 1-бутен	85,65
NH ₃ (г)	35,06	C ₄ H ₁₀ (г), бутан	97,45
Cl ₂ (г)	33,91	C ₅ H ₁₂ (г), пентан	120,2
CO ₂ (г)	37,11	C ₆ H ₁₄ (г), гексан	143,09
CaCO ₃ (тв, кальцит)	81,88	C ₆ H ₅ NH ₂ (г)	108,40
Br ₂ (р)	75,689	C ₆ H ₅ CH ₃ (г), толуол	103,64
Br ₂ (г)	36,02	C ₆ H ₆ (г)	81,67
HBr (г)	29,142	C ₈ H ₈ (г), стирол	122,09
CaO (тв)	42,80	C ₈ H ₁₈ (г), октан	188,87
F ₂ (г)	31,30	HCOOH (р)	99,04
Fe ₃ O ₄ (тв, магнетит)	143,48	CH ₃ COOH (р)	124,30
Fe ₃ O ₄ (тв, гематит)	103,85	HCHO (г)	35,40
H ₂ (г)	28,824	CH ₃ COCH ₃ (г)	74,90
I ₂ (тв)	54,44	CH ₃ CHO(г)	57,30
I ₂ (г)	36,90	C ₆ H ₅ COOH (тв)	146,8
HI (г)	29,158	C ₆ H ₅ OH (тв)	134,70
KOH (тв)	64,9	CH ₃ OH (р)	81,6
NO (г)	29,844	CH ₃ OH (г)	43,89

Термодинамічні властивості деяких речовин

Речовина	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
С (графіт)	–	–	5,74
С (алмаз)	1,83	2,83	2,37
H ₂ (г)	–	–	130,66
I ₂ (к)	–	–	116,23
I ₂ (г)	62,47	–	260,77
СО (г)	–110,60	–137,24	197,68
СО ₂ (г)	–393,78	–394,64	213,82
СаСО ₃ (к)	–1207,93	–1128,55	88,80
СаО (к)	–635,51	–604,45	39,77
Са(ОН) ₂ (к)	–986,75	–899,16	83,44
Fe(ОН) ₂ (к)	–562,06	–480,06	88,00
Fe(ОН) ₃ (к)	–827,18	–700,12	105,00
Fe ₂ O ₃ (к)	–822,7	–740,83	87,5
НСІ (г)	–92,3	–95,36	186,92
H ₂ O (р)	–286,02	–237,40	70,40
H ₂ O (г)	–241,98	–228,76	188,85
D ₂ O (р)	–294,80	–243,64	75,95
D ₂ O (г)	–249,77	–234,71	198,38
NH ₃ (г)	–45,80	–16,29	192,79
NH ₄ Cl (к)	–314,40	–203,30	95,90
NaCl (к)	–411,39	–384,30	72,16
CH ₄ (г)	–74,86	–50,85	186,44
C ₂ H ₂ (г)	266,17	208,62	200,97
C ₂ H ₄ (г)	52,50	68,39	219,43
C ₂ H ₆ (г)	–84,78	–33,01	229,65
C ₂ H ₅ OH (г)	–234,75	–168,18	282,60
CH ₃ COOH (г)	–432,1	–373,86	282,60

**Ентальпія розчинення деяких солей у воді
(25 °С, молярне співвідношення сіль : вода = 1 : 400)**

Розчинена речовина	Стандартна ентальпія розчинення, кДж/моль
BaCl ₂	-8,66
BaCl ₂ · 2H ₂ O	+18,49
CaCl ₂	-80,88
CuSO ₄	-66,53
CuSO ₄ · 5H ₂ O	+11,72
KCl	+17,00
KNO ₃	+34,94
MgSO ₄	-84,94
MgSO ₄ · 7H ₂ O	+16,11
Na ₂ CO ₃	-23,45
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	+67,30
Na ₂ HPO ₄	-23,64
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	+95,40
NH ₄ NO ₃	+25,75
ZnSO ₄	-77,57
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	+17,70

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА	4
1.1. Внутрішня енергія, теплота й робота. Перший закон термодинаміки.....	6
1.2. Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів (із урахуванням роботи розширення ідеального газу).....	10
1.3. Термохімія. Закон Гесса та його наслідки.....	19
1.4. Залежність теплового ефекту реакції від температури	23
1.5. Істинна мольна теплоємність і середня мольна теплоємність.....	25
1.6. Другий закон термодинаміки. Метод Карно – Клаузіуса. Цикл Карно	26
1.7. Ентропія і другий закон термодинаміки.....	35
1.8. Обчислення зміни ентропії в різних процесах	36
1.9. Вільна енергія	41
1.10. Умови рівноваги. Напрямок процесів..... Приклади розв'язування задач	46
Запитання для самоперевірки й задачі.....	48
Тестові завдання	51
РОЗДІЛ 2. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	64
2.1. Основні поняття хімічної кінетики	64
2.2. Вплив факторів на швидкість реакції. Залежність швидкості від концентрації речовин, що реагують	69
2.3. Молекулярність і порядок реакції.....	73
2.4. Залежність швидкості реакції від температури..... Приклади розв'язування задач	79
Запитання для самоперевірки й задачі.....	84
Тестові завдання	87
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	105
ДОДАТКИ	106

Навчальне видання

ОЛЕКСЕНКО Людмила Петрівна

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ЗАДАЧІ ТА ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Навчально-методичний посібник

Редактор *О. В. Грицаюк*
Технічний редактор *Ю. О. Куценко*

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"



Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"

Б-р Тараса Шевченка, 14, м. Київ, 01601, Україна
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 58; (38044) 239 31 28
e-mail: vpc@knu.ua
<http://vpc.knu.ua>

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02