

Міністерство освіти і науки України  
Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

### **Методичні вказівки до організації самостійної роботи**

**для студентів заочної форми навчання**

Затверджено  
на засіданні  
методичної ради  
Протокол №     від

Краматорськ  
ДДМА  
2016

УДК 543 + 544

Фізична хімія: методичні вказівки до організації самостійної роботи для студентів заочної форми навчання / уклад. С. О. Коновалова. – Краматорськ : ДДМА, 2016. – 84 с.

Наведено основні положення щодо організації самостійної роботи студентів заочної форми навчання з дисципліни «Фізична хімія» – тематичний план лекцій, стислий конспект лекцій, приклади розв'язання задач, рекомендації щодо підготовки до виконання контрольної роботи, основні питання, що виносяться на контрольну роботу, залік або іспит, а також довідковий матеріал. Посібник складено з метою зменшення непродуктивних витрат часу студента на підготовку до занять, сприяє більш раціональному плануванню часу.

Укладач

С. О. Коновалова, доц.

Відп. за випуск

А. П. Авдєєнко, проф.

## ЗМІСТ

1	ЗАГАЛЬНІ ВКАЗІВКИ ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ НАД КУРСОМ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ» .....	5
2	ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ЛЕКЦІЙ .....	7
3	СТИСЛИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ .....	10
3.1	Модуль 1. Розділ 1. Хімічна термодинаміка .....	10
3.1.1	Тема 1.1. Вступ. Перший закон термодинаміки .....	10
3.1.1.1	Загальні теоретичні положення .....	10
3.1.1.2	Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	19
3.1.1.3	Приклади тестових завдань .....	20
3.1.1.4	Приклади розрахункових завдань .....	21
3.1.2	Тема 1.2. Термохімія .....	22
3.1.2.1	Загальні теоретичні положення .....	22
3.1.2.2	Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	26
3.1.2.3	Приклади тестових завдань .....	27
3.1.2.4	Приклади розрахункових завдань .....	28
3.1.3	Тема 1.3. Другий закон термодинаміки. Ентропія .....	29
3.1.3.1	Загальні теоретичні положення .....	29
3.1.3.2	Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	31
3.1.3.3	Приклади тестових завдань .....	33
3.1.3.4	Приклади розрахункових завдань .....	34
3.1.4	Тема 1.4. Термодинамічні потенціали .....	34
3.1.4.1	Загальні теоретичні положення .....	34
3.1.4.2	Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	36
3.1.4.3	Приклади тестових завдань .....	37
3.1.4.4	Приклади розрахункових завдань .....	38
3.2	Модуль 2. Фазові та хімічні рівноваги. Розчини .....	39
3.2.1	Розділ 2. Тема 2.1. Фазова рівновага .....	39
3.2.1.1	Загальні теоретичні положення .....	39
3.2.1.2	Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	42
3.2.1.3	Приклади тестових завдань .....	43
3.2.1.4	Приклади розрахункових завдань .....	44
3.2.2	Розділ 2. Тема 2.2. Хімічна рівновага .....	45
3.2.2.1	Загальні теоретичні положення .....	45
3.2.2.2	Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	48
3.2.2.3	Приклади тестових завдань .....	49
3.2.2.4	Приклади розрахункових завдань .....	50
3.2.3	Розділ 3. Розчини .....	51
3.2.3.1	Загальні теоретичні положення .....	51
3.2.3.2	Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	57
3.2.3.3	Приклади тестових завдань .....	59
3.2.3.4	Приклади розрахункових завдань .....	60

3.3 Модуль 3. Електрохімія. Кінетика хімічних процесів. Поверхневі явища, адсорбція. Аналітичний контроль металургійного виробництва	61
3.3.1 Розділ 4. Електрохімія.....	61
3.3.1.1 Загальні теоретичні положення.....	61
3.3.1.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	63
3.3.1.3 Приклади тестових завдань.....	64
3.3.1.4 Приклади розрахункових завдань .....	65
3.3.2 Розділ 5. Хімічна кінетика .....	65
3.3.2.1 Загальні теоретичні положення.....	65
3.3.2.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань .....	69
3.3.2.3 Приклади розрахункових завдань .....	71
ЛІТЕРАТУРА .....	72
Додаток А Термодинамічні властивості деяких речовин* .....	73
Додаток Б Деякі фізико-хімічні константи .....	80
Додаток В Деякі властивості логарифмів і інтегралів.....	81
Додаток Д Нормальні (стандартні) електродні потенціали при 298К.....	82

## ВСТУП

«Фізична хімія» – нормативна фундаментальна дисципліна, яка викладається в вищих навчальних закладах для студентів спеціальності «Металургія». На знаннях з фізичної хімії базується вивчення цілого ряду курсів – «Теплотехніка і теплоенергетика», «Теорія і технологія металургійного виробництва», «Корозія та захист металів», тощо.

При розробці робочих програм курсу «Фізична хімія» головну увагу приділено розділам хімічна термодинаміка, фазові та хімічні рівноваги, розчини, електрохімія, кінетика хімічних процесів, які являються найважливішими для студентів спеціальності «Металургія».

Навчання у вищому навчальному закладі передбачає значний обсяг самостійної роботи студентів, що виконується у вільний від занять час. Досвід свідчить, що більшість студентів не вміють організувати свою самостійну роботу. Проте правильно організована самостійна робота дозволяє студентові придбати глибокі та міцні знання з мінімальною витратою робочого часу.

Цілеспрямована та ефективна самостійна робота можлива за наявності у студентів робочих планів лекцій та практичних занять, де вказано сторінки пропонованих підручників. Такий план наведено у другому розділі цього посібника.

Третій розділ включає стислий конспект лекцій, питання для підготовки до заліку або іспиту, приклади розв'язання типових задач, а також задачі й вправи для самостійного розв'язання. Питання та завдання для підготовки до іспиту складені відповідно до робочої програми з курсу «Фізична хімія».

## 1 ЗАГАЛЬНІ ВКАЗІВКИ ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ НАД КУРСОМ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»

Дисципліна «Фізична хімія» вивчається студентами спеціальності «Металургія».

**Метою** викладання фізичної хімії є вивчення закономірностей хімічної кінетики та хімічної термодинаміки, термодинамічної рівноваги в різних умовах та їх зв'язок з особливостями внутрішньої будови речовин. Важливість цих проблем полягає в можливості кількісного обґрунтування нових технологічних процесів та підвищення ефективності існуючих. Знання умов протікання процесу дає можливість керувати ним, тобто забезпечити підвищення швидкості хімічного процесу та збільшення виходу продукту.

Розвиток фізичної хімії пов'язаний з теоретичною та експериментальною розробкою основ фізико-хімічних методів дослідження, які знайшли широке застосування в різноманітних сферах науки, і, в свою чергу, сприяли їх подальшому розвитку. Велику роль фізико-хімічні дослідження відіграють для металургії. Фізична хімія дає теоретичну основу для вивчення металургійних процесів і визначає шляхи їх інтенсифікації.

В результаті вивчення дисципліни студенти повинні **знати**:

- основні закономірності термодинаміки хімічних реакцій;
- основні умови встановлення фазової і хімічної рівноваги;
- основи сучасної теорії ідеальних і реальних розчинів;
- основні закономірності протікання електрохімічних процесів;
- закономірності кінетики гомогенних і гетерогенних процесів.

Після вивчення дисципліни студенти повинні **уміти**:

- визначати можливість та напрямок перебігу процесу в даних умовах з використанням розрахунків термодинамічних параметрів реакції;
- розрахувати константу рівноваги реакції та вихід продукту при даних умовах;
- користуватися діаграмами стану подвійних та потрійних металевих систем;
- розв'язувати практичні задачі, пов'язані з температурою замерзання, кипіння розчинів та їх очищенням від домішок;
- використовувати принцип зміщення рівноваги для якісної оцінки впливу зовнішніх факторів на перебіг хімічної реакції;
- визначати швидкість реакції та вплив на неї різноманітних факторів;
- користуватися точними потенціометрами, реохордними мостами та іншою апаратурою для визначення фізико-хімічних властивостей речовин.

Курс «Фізична хімія» при заочної формі навчання включає лекції, практичні заняття та самостійну роботу над вивченням матеріалу. Форма підсумкового контролю – іспит або залік.

Курс складається з трьох смислових модулів:

- 1) хімічна термодинаміка;
- 2) фазові та хімічні рівноваги, розчини;
- 3) електрохімія, кінетика хімічних процесів, поверхневі явища, адсорбція, аналітичний контроль металургійного виробництва.

Згідно з кредитно-модульною системою навчання кожний модуль оцінюється у 100 балів.

## 2 ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ЛЕКЦІЙ

### Модуль 1. Хімічна термодинаміка

#### Розділ 1. Хімічна термодинаміка

##### Тема 1.1. Вступ. Перший закон термодинаміки

Предмет і зміст фізичної хімії, її основні розділи. Історія розвитку фізичної хімії. Методи фізичної хімії: термодинамічний, статистичний і квантово-механічний. Основні поняття фізичної хімії: система, термодинамічний параметр, система, термодинамічний процес. Значення фізичної хімії для металургії.

Загальна характеристика термодинамічного методу. Основні поняття. Функції стану й функції процесу. Внутрішня енергія, ентальпія, теплота, робота. Робота в ідеальних процесах: ізотермічному, ізобарному, ізохорному, адіабатичному. Аналітичний вираз і формулювання першого закону термодинаміки. Теплоємність. Емпіричні рівняння залежності теплоємності від температури.

Література: [1, розділи 2.1–2.7; 2, параграфи 65–68, 73].

##### Тема 1.2. Термохімія

Теплові ефекти хімічних реакцій. Закон Гесса. Теплоти (ентальпії) утворення, згоряння, фазових перетворень, розчинення, нейтралізації. Таблиці стандартних значень ентальпій утворення. Обчислення теплових ефектів хімічних реакцій. Залежність теплового ефекту від температури. Рівняння Кірхгофа.

Література: [1, розділи 2.8–2.10; 2, параграфи 69–72].

##### Тема 1.3. Другий закон термодинаміки. Ентропія

Процеси самодовільні, оборотні й необоротні. Спрямованість самодовільних процесів у природі. Рівновага як найбільш стабільний стан системи. Аналітичний вираз й формулювання другого закону термодинаміки. Ентропія як міра зв'язаної енергії та як міра хаотичності системи. Зміна ентропії в ізольованій системі як критерій напрямку процесу. Обчислення зміни ентропії в різних процесах.

Література [1, розділи 2.11–2.16; 2, параграфи 74–80].

##### Тема 1.4. Термодинамічні потенціали

Термодинамічні функції й зв'язок між ними. Вільна енергія при сталому об'ємі (енергія Гельмгольца) і сталому тиску (енергія Гібса) як міра працездатності системи і як критерій напрямку процесу. Вільна й зв'язана енергія. Обчислення енергії Гельмгольца та енергії Гібса хімічних реакцій. Застосування другого закону термодинаміки до процесів зміни агрегатного стану: випаровування, сублімації, плавлення, поліморфних перетворень. Залежність тиску насиченої пари від температури. Рівняння Клаузіуса–Клапейрона.

Література [1, розділи 2.17–2.20; 2, параграфи 82–83].

## **Модуль 2. Фазові та хімічні рівноваги. Розчини**

### **Розділ 2. Фазова і хімічна рівновага**

#### **Тема 2.1. Фазова рівновага**

Основні поняття: фаза, компонент, число ступенів вільності. Рівняння правила фаз Гібса. Умова рівноваги між фазами. Вплив температури та тиску на стан рівноваги. Діаграма стану однокомпонентної системи.

Термічний аналіз, криві охолодження. Діаграми двокомпонентних систем: із простою евтектикою; з обмеженою й необмеженою розчинністю у твердому стані; з утворенням стійких і нестійких хімічних сполук. Фазова рівновага в багатокомпонентних системах.

Література [1, розділ 3.1; 2, параграфи 88–91].

#### **Тема 2.2. Хімічна рівновага**

Константа рівноваги і способи її вираження. Закон дії мас. Розрахунок складу рівноважної суміші й виходу продукту. Хімічні реакції в гетерогенних системах. Константа рівноваги гетерогенної реакції. Тиск (пружність) термічної дисоціації оксидів і карбонатів.

Рівняння ізотерми хімічної реакції. Вплив зовнішніх факторів на рівновагу реакції. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізохори й ізобари реакції. Теплова теорема Нернста. Обчислення абсолютних значень ентропії. Розрахунок рівноваги за таблицями стандартних значень термодинамічних функцій. Експериментальне визначення величини константи рівноваги.

Література [1, розділ 3.2; 2, параграфи 93–106].

### **Розділ 3. Розчини**

#### **Тема 3.1. Способи виразу складу розчину. Теорія розчинів**

Розчини неелектролітів. Способи виразу складу розчину. Гідратна (сольватна) теорія розчинів. Рівняння Гібса–Дюгема. Ідеальні розчини. Розведені розчини.

Література [1, розділи 4.1.1–4.1.5; 2, параграфи 108–110].

#### **Тема 3.2. Закони ідеальних розчинів. Реальні розчини**

Закони ідеальних розчинів. Закон Рауля. Закони розведених розчинів. Закон Генрі. Розчинність газів у рідинах. Розчинність газів у металах. Закон розподілу. Хімічний потенціал компонента розчину. Реальні розчини. Термодинамічна активність. Вибір стандартного стану. Методи визначення активності компонентів розчину.

Література [1, розділи 4.1.6–4.1.11, 4.2; 2, параграфи 111–119].

## **Модуль 3. Електрохімія. Кінетика хімічних процесів. Поверхневі явища, адсорбція. Аналітичний контроль металургійного виробництва**

### **Розділ 4. Електрохімія**

**Тема 4.1. Електролітична дисоціація. Електропровідність розчинів електролітів**

Розчини електролітів. Енергія кристалічної ґратки й енергія сольвації іонів. Сильні й слабкі електроліти. Активність електролітів. Іонна си-



ла розчину. Способи визначення коефіцієнтів активності електролітів. Питомо й еквівалентна електропровідності та їх залежність від концентрації. Рухливість іонів. Числа переносу. Практичне використання виміру електропровідності.

Література [1, розділ 5.1; 2, параграфи 153–169].

**Тема 4.2.** Електродний потенціал. Гальванічний елемент

Виникнення різниці потенціалів на границях розділу фаз. Подвійний електричний шар. Термодинаміка гальванічного елементу. Типи електродів. Електродні потенціали. Стандартні потенціали. Ряд напруг. Типи гальванічних елементів: хімічні, концентраційні. Дифузійний потенціал. Визначення термодинамічних параметрів шляхом виміру електрорушійної сили. Кінетика електродних процесів.

Література [1, розділ 5.2; 2, параграфи 171–180].

**Тема 4.3.** Електроліз

Електроліз. Потенціал розкладу електроліту. Перенапряга при електролізі. Концентраційна й хімічна поляризація, перенапряга.

Література [1, розділ 5.3; 2, параграфи 183–185].

## **Розділ 5. Хімічна кінетика**

**Тема 5.1.** Швидкість хімічної реакції, її залежність від концентрацій реагентів

Швидкість реакції. Молекулярність і порядок реакції. Закон дії мас і кінетичні рівняння реакції. Константа швидкості реакції. Реакції першого, другого й третього порядку. Методи визначення порядку реакції.

Література [1, розділ 6.1; 2, параграфи 190–197].

**Тема 5.2.** Залежність швидкості реакції від температури. Кінетика гетерогенних реакцій

Залежність швидкості реакції від температури. Рівняння Ареніуса. Енергія активації. Теорія активних зіткнень. Ланцюгові реакції.

Гетерогенні реакції в металургійному виробництві. Багатостадійність процесів. Кінетика кристалізації. Сучасна теорія утворення зародка. Теорія флуктуації. Термодинамічні умови виникнення сферичного зародка.

Каталіз. Загальні властивості каталізаторів. Гомогенний каталіз. Гетерогенний каталіз. Основні теорії каталізу.

Література [1, розділи 6.2–6.7; 2, параграфи 198–207].

## **Розділ 6. Поверхневі явища, адсорбція**

**Тема 6.1.** Поверхневі явища. Адсорбція

Основні поняття. Вплив поверхневого шару на загальні термодинамічні властивості гетерогенних систем. Адсорбція газів на твердих поверхнях. Теорія адсорбції Лангмюра. Адсорбція із суміші газів. Адсорбція з розчинів. Молекулярна й активована адсорбція. Полімолекулярна адсорбція. Капілярна конденсація. Будова адсорбційних шарів. Теплота адсорбції. Адсорбція на поверхні рідини. Рівняння Гібса. Залежність поверхневого натягу від складу розчину. Рівняння Шишковського. Поняття про хромато-

графію. Поверхневі явища в металургії.

Література [1, розділи 7.1–7.3; 2, параграфи 137–152].

## **Розділ 7. Аналітичний контроль металургійного виробництва**

### **Тема 7.1. Предмет і завдання аналітичної хімії**

Успіхи і проблеми аналітичної хімії. Основи розділи аналітичної хімії.

Література: [3, розділ 1].

### **Тема 7.2. Методи якісного аналізу**

Класифікація методів. Аналітичні реакції. Зовнішні ефекти аналітичних реакцій. Умови проведення аналітичних реакцій. Хіміко-аналітичні властивості елементів та їх сполук, класифікація катіонів та аніонів.

Література: [3, розділ 7].

**Тема 7.3. Методи кількісного аналізу.** Хімічні методи кількісного аналізу. Фізико-хімічні методи аналізу. Фізичні методи аналізу

Гравіметричний метод. Аналітичні операції методу. Наважка. Титрометричний аналіз. Титрування. Кінцева точка титрування. Нормальність та титр робочого розчину.

Класифікація і характеристика фізико-хімічні та фізичних методів аналізу.

Література: [3, розділи 8–16].

### **Тема 7.3. Хіміко-аналітичний контроль**

Значення хіміко-аналітичного контролю в металургійній промисловості. Виробнича класифікація методів аналізу. Стандарти в методах аналізу. Стандартні зразки. Відбір та підготовка проб в розчин.

Література: [3, розділи 3–6].

## **3 СТИСЛИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

### **3.1 Модуль 1. Розділ 1. Хімічна термодинаміка**

#### **3.1.1 Тема 1.1. Вступ. Перший закон термодинаміки**

##### **3.1.1.1 Загальні теоретичні положення**

Об'єктом вивчення в термодинаміці є термодинамічна система.

**Термодинамічною системою** називають окреме тіло або групу взаємодіючих тіл, фактично або подумки відокремлених від навколишнього середовища.

**Навколишнє середовище** – це все, що оточує систему та знаходиться в прямому або непрямому контакті із нею. Прийнято вважати, що ото-

чуюче середовище має такий великий розмір, що віддача або одержання нею теплоти не змінюють її температуру.

В залежності від характеру взаємодії з навколишнім середовищем розрізняють системи **відкриті, закриті й ізольовані**.

**Відкрита система** – це така система, що може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією і речовиною.

**Закритою системою** називають таку систему, що не може обмінюватися речовиною з навколишнім середовищем, але може обмінюватися з нею енергією і роботою.

**Ізольованою системою** називається система, що не має обміну речовинною енергією і роботою з оточуючим середовищем.

Система може бути **гомогенна і гетерогенна**. **Гомогенними** (тобто однорідними) називаються **однофазні системи**. Системи, в яких фаз дві або більше, зветься **гетерогенними** (тобто різнорідними).

**Фаза** – це сукупність однорідних частин гетерогенної системи, яка характеризується певним складом, однаковими хімічними, фізичними та термодинамічними властивостями і відокремлена від інших частин системи поверхнею розподілу.

Сукупність усіх фізичних і хімічних властивостей системи називають **станом системи**. Стан системи характеризують **термодинамічними параметрами**.

**Параметром** системи називається величина, яка кількісно характеризує систему. Параметри, що **піддаються** безпосередньому **виміру**, називаються **основними параметрами стану системи**.

**Параметри стану**, що **не піддаються** безпосередньому **виміру** (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, термодинамічні потенціали), розглядаються як **функції основних параметрів стану**.

Основні термодинамічні параметри системи (**P, T, V**) зв'язуються між собою рівнянням Клапейрона–Менделєєва

$$PV=nRT, \quad (3.1)$$

де  $n$  – кількість молей газу в об'ємі  $V$ ,

$R$  – універсальна газова стала  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль K})$ ,

$T$  – абсолютна температура, K.

Якщо в системі протягом деякого часу **змінюється хоча б один з термодинамічних параметрів**, то це означає **протікання термодинамічного процесу**. Якщо при протіканні процесу спостерігається **зміна хімічного складу системи**, то процес називають **хімічною реакцією**.

Характер процесу може бути різним в залежності від умов здійснення процесу. Розрізняють декілька так званих ідеальних процесів.

**Ізотермічний** процес відбувається при постійній температурі ( $T = \text{const}$ ).

**Ізохорним** процес відбувається при сталому об'ємі ( $V = \text{const}$ ).

**Ізобарним** процес який відбувається при сталому тиску ( $P = \text{const}$ ).

**Адіабатичним** називається процес, який відбувається без теплообміну з оточуючим середовищем ( $q = 0$ ).

Усі процеси, що зустрічаються в природі, можна розділити на самодовільні (природні) і несамодовільні.

**Самодовільні процеси** – це такі процеси, що не вимагають витрати енергії зовні (наприклад, перехід теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого тіла).

**Несамодовільними** процесами називають процеси, які потребують для свого протікання витрати енергії (наприклад, поділ суміші газів на складові компоненти).

Під **рівноважним** розуміють такий стан, що не змінюється в часі і не підтримується якими-небудь зовнішніми факторами.

У хімічній термодинаміці велике значення мають поняття рівноважний і нерівноважний, оборотний і необоротний процеси.

Процес, який протікає нескінченно повільно і проходить через нескінченно велике число станів рівноваги, називають **рівноважним**. Рівноважному процесу властиві **максимальна робота** і двобічність, тобто **оборотність**.

**Оборотним** називають **рівноважний процес**, що може повернути систему в початковий стан без яких-небудь енергетичних змін у навколишньому середовищі та в самій системі.

**Необоротним** називають **нерівноважний процес**, що відбувається в результаті кінцевих впливів на систему і не змінює напрямку під впливом нескінченно малої сили. Необоротному процесу властиві не максимальна робота і однобічність.

Слід зазначити, що термодинамічна оборотність відрізняється від хімічної оборотності. **Хімічна оборотність характеризує напрямок процесу, а термодинамічна – спосіб його проведення.**

Термодинамічний процес викликає енергетичні зміни в системі, що виражаються через зміну визначених величин: **внутрішньої енергії, ентальпії, теплоти, роботи.**

**Внутрішня енергія (U)** характеризує загальний запас енергії всіх складових частин системи. Вона є **сумою всіх видів енергії**, які містяться в даній системі:

- потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії,
- кінетичної енергії всіх рухів молекул та атомів,
- енергії всіх елементарних частинок (за винятком кінетичної та потенційної енергії всієї системи як цілого).

Звичайно внутрішню енергію **відносять до одного молю речовини** і виражають її в *Дж/моль*.

Визначення повного запасу внутрішньої енергії речовини неможливо, тому що не можна перевести систему в стан позбавлений енергії. Тому в термодинаміці розглядають зміну внутрішньої енергії  $\Delta U$ , що являє собою різницю кількості внутрішньої енергії системи в кінцевому і початковому станах:

$$\Delta U = U_{\text{кін}} - U_{\text{поч.}} \quad (3.2)$$

Внутрішня енергія є **функцією стану системи**.

**Термодинамічною функцією стану системи** зветься функція, величина якої залежить тільки від стану системи, тобто її зміна в будь-якому процесі залежить лише від початкового та кінцевого стану системи і не залежить від путі процесу.

Для **функції стану системи можна записати повний диференціал** і позначати нескінченно малу кількість внутрішньої енергії  $dU$ . **Внутрішня енергія** залежить від **об'єму** (так як потенційна енергія залежить від відстані між молекулами) і **температури** (кінетична енергія молекул), тому для реальних газів повний диференціал внутрішньої енергії виглядатиме так:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (3.3)$$

У випадку **ідеальних газів** потенційна енергія взаємодії молекул дорівнює нулю, тому

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Це рівняння також справедливо для **ізохорного процесу**.

В ході **ізобарного процесу** окрім зміни внутрішньої енергії треба брати до уваги також роботу розширення (або стискання) системи. З метою врахування цього використовують термодинамічну функцію **ентальпія**, котра дорівнює:

$$H = U + PV. \quad (3.4)$$

**Ентальпія**, як і внутрішня енергія, є **функцією стану системи**, її абсолютна величина невідома. **Зміна ентальпії** не залежить від шляху процесу, а залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + P\Delta V. \quad (3.5)$$

Для **ентальпії**, яка є **функцією тиску та температури**, можна записати повний диференціал:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT. \quad (3.6)$$

Для **ідеального газу** величина  $H$  не залежить від тиску, тому

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT. \quad (3.7)$$

Це рівняння також дійсне для **ізобарного процесу**.

### **Теплота і робота**

Передача енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки здійснюється у виді **теплоти  $Q$**  і **роботи  $A$** . **Теплоту** можна розглядати як **неспрямовану форму передачі енергії**, в той час як **робота є спрямованою формою передачі енергії** від одної системи до іншої.

**Різниця теплоти і роботи** полягає в тому, що передача теплоти здійснюється в результаті хаотичного руху молекул, тоді як при виконанні роботи передача енергії відбувається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили.

**Робота, як і теплота, характеризують процес і не є властивістю системи** (на відміну від внутрішньої енергії).

Кількість теплоти і робота вимірюються у *Дж*.

Нескінченно малі кількості **теплоти  $\delta Q$**  (елементарна теплота) та **роботи  $\delta A$**  (елементарна робота) на відміну від  $dH$  і  $dU$  не є повними диференціалами, тому що теплота і робота не є функціями стану системи.

**Кількість теплоти** вважається **позитивною**, якщо приймається системою, **негативною**, якщо віддається системою.

**Робота** вважається **позитивною**, якщо її виконує система над навколишнім середовищем, **негативною**, якщо над системою виконую роботу навколишнє середовище.

Для багатьох систем єдиним видом роботи є **робота розширення**. Практичне значення має робота розширення газу, причому багато газів при достатньо низьких тисках і відносно високих температурах наближено підпорядковуються законам ідеальних газів. У таких випадках робота розраховується за рівнянням

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (3.8)$$

Для інтегрування цього рівняння необхідно знати залежність між тиском і об'ємом газу, яка виражається рівнянням Менделєєва–Клапейрона (3.1), з якого ми отримаємо

$$P = nRT/V$$

і відповідно

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nR \int_{V_1}^{V_2} T \frac{dV}{V}. \quad (3.9)$$

### Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки має кілька формулювань:

- **енергія ізольованої системи є величиною сталою;**
- **вічний двигун першого роду неможливий** (під вічним двигуном першого роду мається на увазі машина, що робить роботу без витрати енергії);
- **енергія не зникає безслідно і не виникає з нічого, перехід її з одного виду в інший відбувається в строго еквівалентних кількостях;**
- **теплота, підведена до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії і на роботу проти зовнішніх сил.**

**Математичний вираз першого закону термодинаміки**

$$Q = \Delta U + A, \quad (3.10)$$

де  $Q$  – кількість підведеної до системи теплоти;

$\Delta U$  – збільшення внутрішньої енергії;

$A$  – сумарна робота, що вироблена системою.

З практичної точки зору нас цікавлять процеси передачі енергії, які характеризуються **роботою  $A$**  або **кількістю теплоти  $Q$** . Розглянемо застосування першого закону термодинаміки для різних термодинамічних процесів з метою визначення рівняння для розрахунку теплоти і роботи.

### Ізотермічний процес ( $T=const$ ).

Для ідеального газу **внутрішня енергія не залежить від об'єму і тиску, а залежить тільки від температури**. Тому при ізотермічному процесі вираз першого закону (3.10) приймає вигляд

$$\delta Q_T = \delta A = P dV. \quad (3.11)$$

Тобто, в ізотермічному процесі підведена до системі теплота **цілком перетворюється в роботу розширення**.

З урахуванням рівняння (3.9) ми одержимо вираз для роботи ізотермічного процесу:

$$\int_{V_1}^{V_2} \delta A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (3.12)$$

Після інтегрування отримаємо наступне рівняння

$$Q_T = A = nRT \ln (V_2/V_1) = nRT \ln (P_1/P_2). \quad (3.13)$$

Останнє співвідношення ми отримали на основі взаємозалежності параметрів  $V$  і  $P$  для ізотермічного процесу:

$$V_2/V_1 = P_1/P_2. \quad (3.14)$$

**Ізохорний процес ( $V=const$ ).** Так як об'єм системи не змінюється ( $dV = 0$ ), то елементарна робота розширення системи  $PdV = 0$ . У цьому випадку рівняння першого закону термодинаміки має такий вигляд:

$$Q_v = \Delta U = nC_v \Delta T. \quad (3.15)$$

де  $C_v$  – середня мольна теплоємність.

Отже, при **в ізохорному процесі** вся кількість **теплоти, що підведена до системи**, витрачається виключно на **збільшення її внутрішньої енергії**.

**Ізобарний процес ( $P=const$ ).** Тиск системи сталий, тоді математичне вираження першого закону термодинаміки запишеться таким чином:

$$\delta Q_p = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH \quad \text{або} \quad Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (3.16)$$

Вся підведена до системи **теплота в ізобарному процесі** витрачається на **збільшення ентальпії системи**.

Робота в ізобарному процесі визначається за рівнянням

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1). \quad (3.17)$$

**Ізобарно-ізотермічний процес** відповідає умові  $P=const$ ,  $T=const$ . Подібні процеси можуть перебігати як зі зміною так і без зміни числа моль в системі.

Якщо **число молей в суміші газів не змінюється** в результаті хімічної реакції або в результаті фізичного процесу (наприклад, випаровування рідини), то перебігає процес **ізобарно-ізотермічного розширення або стиску суміші газів**. При цьому максимальна робота розширення ідеального газу згідно (3.17) буде дорівнювати

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V = nP\Delta V_\mu, \quad (3.18)$$

де  $\Delta V_\mu$  – зміна мольного об'єму.

При зміні **число молей в суміші газів** при  $P=const$ ,  $T=const$  з рівняння Клапейрону (3.1) одержимо



$$A = P (V_2 - V_1) = n_2RT - n_1RT = \Delta n RT, \quad (3.19)$$

де  $\Delta n$  – прирощення числа молей газів в результаті реакції, може бути і позитивним і негативним.

**Адіабатний процес ( $Q = 0$ ).** Аналітичний вираз першого закону термодинаміки (3.10) для цього процесу має вигляд:

$$A = - \Delta U = n C_v (T_1 - T_2), \quad (3.20)$$

тобто вся **робота виконується системою за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи.**

Для адіабатного процесу існують свої співвідношення між тиском, об'ємом і температурою:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma, \quad (3.21)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad (3.22)$$

$$A = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}, \quad (3.23)$$

де  $n$  – число молів речовини;

$\gamma$  – співвідношення ізобарної та ізохорної теплоємностей  $\gamma = C_p/C_v$ .

#### **Теплоємність**

**Теплоємністю** системи називається кількість теплоти, яка необхідна для підвищення температури системи на 1°C (1 Кельвін).

**Теплоємність речовини залежить від**

- **природи речовини,**
- **температури та**
- **умов нагрівання.**

Залежність теплоємності від температури відображається рівнянням

$$C = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (3.24)$$

де  $a, b, c, d$  – сталі, які залежать від природи речовини, але не залежать від температури в певному позначеному інтервалі температур. Ці сталі для широкого кола речовин можна знайти в термодинамічних довідниках (див. табл. А.1 додатку).

Розрізняють декілька різних видів теплоємності.

**Мольною теплоємністю  $C$**  називається кількість теплоти, яку необхідно підвести до одного моля речовини, щоб нагріти його на 1 К. Вона вимірюється в Дж/(моль К).

**Питоною теплоємністю  $c$**  називається кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці маси речовини (кілограму або граму), щоб нагріти її на 1 К. Вона вимірюється в Дж/(кг К) або в Дж/(г К).

Між мольною  $C$ , питомою  $c$  теплоємностями та мольною масою речовини  $M$  існує співвідношення:

$$C = cM. \quad (3.25)$$

**Істинна теплоємність  $C$**  – це відношення нескінченно малої кількості теплоти до відповідного нескінченно малого підвищення температури. Тобто це теплоємність в нескінченно малому температурному інтервалі, тобто в певній температурній точці.

**Середня теплоємність** – це теплоємність в інтервалі температур  $T_1...T_2$ , яка дорівнює відношенню кінцевої кількості теплоти, підведеної до речовини, до різниці температур  $T_2-T_1$ :

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (3.26)$$

В інтервалі температур  $T_1...T_2$  дана середня теплоємність вважається сталою.

Між **істинною та середньою теплоємностями** існує простий взаємозв'язок:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (3.27)$$

**Ізохорною теплоємністю** називається теплоємність системи (речовини) при ізохорному нагріванні (при сталому об'ємі):

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (3.28)$$

**Ізобарною теплоємністю** зветься теплоємність системи (речовини) при ізобарному нагріванні (при сталому тиску):

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3.29)$$

Якщо вважати теплоємність постійною в певному інтервалі температур, то за її допомогою можна розрахувати теплоту процесу

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1), \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1). \quad (3.30)$$

Ізохорна та ізобарна теплоємності зв'язані між собою рівнянням

$$C_p - C_v = R \quad (3.31)$$

де  $R$  – універсальна газова стала, являє собою роботу ізобарного розширення 1 моль ідеального газу при підвищенні його температури на один Кельвін і дорівнює 8,314 Дж/(моль К).

В фізичній хімії *найчастіше використовують мольну ізобарну теплоємність  $C_p$* . Це пояснюється тим, що ізобарні процеси в природі та виробництві набагато поширеніші, ніж ізохорні.

### 3.1.1.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Залежність мольної ізобарної теплоємності вуглекислого газу від температури визначається рівнянням

$$C_p = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Визначити ізохорну теплоємність вуглекислого газу при температурі **2000 К**.

**Рішення.**

Визначимо мольну ізобарну теплоємність вуглекислого газу при температурі **2000 К**

$$\begin{aligned} C_p &= 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 2000 - 8,54 \cdot 10^{-5} \cdot (2000)^2 = \\ &= 44,14 + 18,08 - 0,2135 = 62,0065 \text{ Дж/(моль К)} \end{aligned}$$

Згідно рівнянню (3.31) ізохорна теплоємність дорівнює  $C_v = C_p - R$ .

Тоді  $C_v = 62,0065 - 8,314 = 53,6925 \text{ Дж/(моль К)}$ .

**Відповідь:** 53,6925 Дж/(моль К).

**Задача 2.** Обчислите для вісмуту істинну мольну теплоємність при температурі **400 К** и середню мольну теплоємність в інтервалі **400 – 600 К**, якщо  $C_p(\text{Ві}) = 22,52 + 10,89 \times 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .

**Рішення.**

Визначимо істинну мольну теплоємність при температурі **400 К**

$$C_p(\text{Ві}) = 22,52 + 10,89 \cdot 10^{-3} \cdot 400 = 26,876 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Середня мольна теплоємність в інтервалі **400 – 600 К** розраховується за рівнянням (3.27)

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{600 - 400} \int_{400}^{600} (22,52 + 10,89 \cdot 10^{-3} T) dT = \\ &= \frac{1}{600 - 400} \left[ 22,52(600 - 400) + \frac{10,89 \cdot 10^{-3}}{2} (600^2 - 400^2) \right] = \end{aligned}$$

$$= 22,52 + 5,445 \cdot 10^{-3} (600 + 400) = 27,965 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

**Відповідь:**  $C_p(\text{Ві})_{400\text{К}} = 26,876 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \bar{C}_p(\text{Ві}) = 27,965 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$

**Задача 3.** Яку роботу потрібно зробити для ізотермічного стискання 168 г азоту  $\text{N}_2$  від  $P_1 = 10^5$  Па до  $P_2 = 10^6$  Па при температурі 300 К?

**Рішення.**

Згідно рівняння (3.13)  $A = nRT \ln (P_1/P_2).$

Знайдемо кількість молів азоту за рівнянням  $n = \frac{m}{M},$

де  $m$  – маса речовини, а  $M$  – молярна маса речовини.

$$n = 168 / 28 = 6 \text{ молей.}$$

$$\text{Тоді } A = 6 \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot \ln(10^5/10^6) = -34459 \text{ Дж.}$$

**Відповідь:**  $A = -34459 \text{ Дж.}$

**Задача 4.** Яка кількість теплоти виділиться при ізотермічному стисканні 0,1 м<sup>3</sup> ідеального газу, взятого при температурі 298 К і тиску 101325 Па, якщо його об'єм зменшиться в 10 разів?

**Рішення.**

Теплоту в ізотермічному процесі визначаємо за рівнянням (3.13)

$$Q = A = nRT \ln (V_2/V_1).$$

Кількість молів ідеального газу знаходимо за рівнянням Менделєєва–Клапейрона (3.1)

$$n = P_1 V_1 / RT.$$

$$n = 101325 \cdot 0,1 / (8,314 \cdot 298) = 4,08 \text{ моль.}$$

За умовами задачі  $V_1 = 10 \cdot V_2.$  Тоді  $V_2 / V_1 = 0,1.$

Знаходимо кількість теплоти, що виділиться при ізотермічному стисканні  $Q = 4,08 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 0,1 = -23276 \text{ Дж.}$

**Відповідь:**  $-23,28 \text{ кДж.}$

### 3.1.1.3 Приклади тестових завдань

1. Внутрішня енергія системи залежить від:

- А) об'єму та температури;
- Б) тиску та температури;
- В) об'єму та тиску.

2. Ентальпія системи залежить від:

- А) об'єму та температури;
- Б) тиску а температури;
- В) об'єму та тиску.

3. Співвідношення між ентальпією і внутрішньою енергією визначається рівнянням:
- А)  $H=U + PV$ ;  
 Б)  $H=U - PV$ ;  
 В)  $H=U + C$ .
4. Зміна внутрішньої енергії системи дорівнює нулю  $\Delta U=0$  в:
- А) ізобарному процесі;  
 Б) ізохорному процесі;  
 В) ізотермічному процесі.
5. Робота процесу дорівнює нулю  $A=0$  в:
- А) ізобарному процесі;  
 Б) ізохорному процесі;  
 В) ізотермічному процесі.
6. В адіабатичному процесі А)  $A = \Delta U$ ; Б)  $\Delta U = -A$ ; В)  $Q = A$ .
7. При ізобарному процесі кількість теплоти можна розрахувати за рівнянням
- А)  $Q_p = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$ ;  
 Б)  $Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$ ;  
 В)  $Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 + T_1)$ .
8. При ізохорному процесі кількість теплоти можна розрахувати за рівнянням
- А)  $Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$ ;  
 Б)  $Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$ ;  
 В)  $Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 + T_1)$ .
9. Ізохорна теплоємність дорівнює
- А)  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ ;    Б)  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ;    В)  $C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ .
10. Ізобарна теплоємність дорівнює
- А)  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ ;    Б)  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ;    В)  $C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ .
11. Співвідношення між ізобарною й ізохорною теплоємностями виражається рівнянням А)  $C_p/C_v = \gamma$ ; Б)  $C_v/C_p = \gamma$ ; В)  $C_p - C_v = \gamma$ .
12. Співвідношення між ізобарною й ізохорною теплоємностями виражається рівнянням А)  $C_p = C_v + R$ ; Б)  $C_p = C_v - R$ ; В)  $C_p = C_v * R$ .

### 3.1.1.4 Приклади розрахункових завдань

1. Знайти для свинцю: а) істинну теплоємність при температурі 400 К; б) середню мольну теплоємність у температурному інтервалі 273–373 К, якщо є температурна залежність  $C_p(Pb) = 23,61 + 0,00963T$  Дж/(моль·К).

2. Обчислите для вісмуту істинну мольну теплоємність при температурі 400 К і середню мольну теплоємність в інтервалі 300–400 К, якщо  $C_p(\text{Bi}) = 22,52 + 10,89 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

3. Обчислите для заліза середню мольну теплоємність у температурному інтервалі 300–1200 К, а також істинну теплоємність при температурі 800 К, якщо  $C_p(\text{Fe}) = 19,25 + 0,021 T$  Дж/(моль·К).

4. Мольна ізобарна теплоємність кисню при стандартній температурі дорівнює 26,08 Дж/(моль·К). Знайти ізохорну теплоємність кисню в цих умовах.

5. Яку роботу потрібно зробити для ізотермічного стиску 88 г вуглекислого газу від  $P_1 = 10^5$  Па до  $P_2 = 10^7$  Па?

6. 3,2 кг кисню стискають ізотермічно ( $T = 300$  К) від  $P_1 = 10^3$  Па до  $P_2 = 10^5$  Па. Знайти роботу процесу.

7. Скільки теплоти виділиться при ізотермічному стисканні 32 кг кисню, взятого при температурі 298 К, якщо його об'єм зменшиться в 10 разів?

8. 28 г азоту, взятого при  $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$  Па, стискаються ізотермічно ( $T = 273$  К) до  $P_2 = 7 \cdot 10^5$  Па. Знайти кінцевий об'єм і роботу стиску.

9. 3 моля ідеального газу ізотермічно ( $T = 300$  К) розширюються від об'єму 60 літрів до об'єму 600 літрів. Знайти роботу процесу.

### 3.1.2 Тема 1.2. Термохімія

#### 3.1.2.1 Загальні теоретичні положення

**Тепловим (енергетичним) ефектом процесу Q** називається кількість енергії, що виділяється або поглинається системою в результаті здійснення даного процесу.

Реакції, які відбуваються з виділенням теплоти (енергії), називають **екзотермічними**, для них вважають  $Q > 0$ ; реакції, які відбуваються з поглинанням теплоти (енергії), називають **ендотермічними** для них  $Q < 0$ .

Розділ хімічної термодинаміки, присвячений вивченням теплових ефектів хімічних реакцій, називають **термохімією**.

**Тепловий ефект реакції залежить від природи речовин**, що приймають участь в реакції, **від температури та умов проведення процесу**.

Розрізняють **ізохорний  $Q_V$  та ізобарний  $Q_P$  теплові ефекти**. Відповідно:

$$Q_V = -\Delta U; \quad Q_P = -\Delta H. \quad (3.32)$$

Теплові ефекти  $Q_V$  і  $Q_P$  ( $\Delta U$  і  $\Delta H$ ) є функціями стану системи, і звідси впливає термодинамічне обґрунтування закону, встановленого експериментально в 1836 році відомим вченим Г.І. Гессом: **тепловий ефект реакції не залежить від шляху процесу, а визначається тільки природою і станом початкових і кінцевих речовин**.

З закону Гесса вибігають такі наслідки:

1) тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, але з протилежним знаком :  $\Delta H_{r зб} = - \Delta H_{r пр}$ ;

2) сумарний тепловий ефект ряду реакцій, проведених по колу, дорівнює нулю;

3) тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення кінцевих речовин та сумою ентальпій утворення початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в рівняннях реакції.

Так, для реакції



можна записати:

$$\Delta H_r = c\Delta H_{f(C)} + d\Delta H_{f(D)} - (a\Delta H_{f(A)} + b\Delta H_{f(B)}) \quad (3.34)$$

або

$$\Delta H_r = \Sigma(n_i\Delta H_{f298})_{(кін)} - \Sigma(n_i\Delta H_{f298})_{(поч)}, \quad (3.35)$$

де **A, B, C** та **D** – формули речовин;

**a, b, c, d** та **n<sub>i</sub>** – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції;

$\Delta H_r$  – тепловий ефект (ентальпія) реакції;

$\Delta H_f$  – ентальпії утворення речовин.

Для того, щоб можна було порівнювати теплові ефекти різних реакцій і проводити термохімічні розрахунки, введено поняття теплового ефекту при стандартних умовах.

**Стандартна ентальпія утворення** речовини чисельно дорівнює тепловому ефекту реакції утворення 1 молю даної речовини з простих речовин при стандартних умовах (при тиску 101325 Па і температурі 298 К).

Стандартні ентальпії утворення позначають  $\Delta H^0_{f298}$ , а їх значення наводяться у довідниках.

**Стандартні ентальпії утворення простих речовин у стійкому алотропному стані прийняті за нуль.**

**Стандартною ентальпією згоряння** називають енергію, що виділяється при згорянні в атмосфері кисню 1 молю речовини до вищих оксидів в стандартних умовах (при тиску 101325 Па і температурі 298 К). Ентальпії згоряння позначають символом  $\Delta H_c$ .

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій згоряння початкових речовин і сумою ентальпій згоряння кінцевих речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta H^0_{r298} = \Sigma(n_i\Delta H^0_{c298})_{(поч)} - \Sigma(n_i\Delta H^0_{c298})_{(кін)}. \quad (3.36)$$

Ізобарний і ізохорний теплові ефекти пов'язані між собою рівнянням

$$Q_P = Q_V - \Delta nRT, \quad (3.37)$$

або, відповідно до (3.32)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (3.38)$$

де  $\Delta n$  – зміна числа молів газоподібних учасників реакції (3.33)

$$\Delta n = c + d - (a + b). \quad (3.39)$$

Якщо в реакції беруть участь тверді і рідкі речовини, їх кількість при обчисленні  $\Delta n$  в увагу не приймається.

Якщо  $\Delta n = 0$ , то  $\Delta H = \Delta U$ , а  $Q_p = Q_v$ .

Використовуючи закон Гесса (3.34, 3.35), можна обчислити тепловий ефект реакції при стандартній температурі, але частіше буває необхідно знати тепловий ефект реакції *при різних температурах*.

Залежність теплового ефекту реакції від температури виражається *рівняннями Кірхгофа*

$$\left( \frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (3.40)$$

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\Delta C_p, \quad (3.41)$$

$$\left( \frac{\partial(\Delta U_r)}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v, \quad (3.42)$$

$$\frac{dQ_v}{dT} = -\Delta C_v, \quad (3.43)$$

де  $\Delta C_p$  – зміна теплоємності в результаті реакції, тобто різниця між теплоємностями кінцевих та початкових речовин з урахуванням коефіцієнтів в рівнянні реакції,

$\left( \frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T} \right)_p$  – температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції.

Рівняння (3.40 – 3.43) являються аналітичними виразами **закону Кірхгофа: температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності системи в результаті реакції.**

З рівнянь Кірхгофа добре видно, що з *підвищенням температури тепловий ефект може як зростати, так і зменшуватись:*

- якщо  $\Delta C_p > 0$ , то  $\Delta H_r$  збільшується з підвищенням температури;
- якщо  $\Delta C_p < 0$ , то  $\Delta H_r$  зменшується з підвищенням температури;
- якщо  $\Delta C_p = 0$ , то  $\Delta H_r$  не залежить від температури.

Для практичних розрахунків диференціальне рівняння не підходить, тому його треба проінтегрувати у межах інтервалу температур від 298 К до температури  $T$ . Існують декілька способів визначення теплового ефекту реакції.

**Перший спосіб самий неточний.** Приймають, що  $\Delta C_p = 0$ , тобто  $C$  не змінюється і залишається постійною. Тоді  $\Delta H = const$ , тобто тепловий



ефект реакції не залежить від температури і тоді  $\Delta H_{298}^{\circ}$  (при стандартних умовах) буде таким же самим й при інших температурах.

**Другий спосіб теж приблизний.** Якщо температурний інтервал не дуже великий, а розрахунки не потребують великої точності, можна вважати, що  $\Delta C_p = \text{const}$ , В цьому випадку після інтегрування рівняння (3.40)

$$d\Delta H = \Delta C_p dT$$

одержимо

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_T} d \Delta H = \Delta C_p \int_{T_1}^T dT .$$

Тоді отримаємо

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta C_p(T - T_1), \quad (3.44)$$

де  $\Delta H_T$  та  $\Delta H_1$  – зміни ентальпії реакції при температурах  $T$  та  $T_1$  відповідно. Якщо початкова температура стандартна, тобто  $T_1 = 298$  К, то  $\Delta H_T$  можна визначити при будь-якій температурі.

**Третій спосіб є найбільш точним.** Якщо потрібні більш точні розрахунки в великому температурному інтервалі, слід брати до уваги залежність теплоємностей від температури. Тоді згідно рівнянням (3.24, 3.40) отримаємо

$$\frac{d(\Delta H_r)}{dT} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^{-2} . \quad (3.45)$$

Після розподілу перемінних та інтегрування невизначеного інтегралу отримаємо

$$\Delta H_{r,T} = \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \Delta dT^{-1} + B, \quad (3.46)$$

де  $B$  – константа інтегрування, яку легко знайти, знаючи тепловий ефект при конкретній (як правило стандартній) температурі. Тобто в рівняння підставляють як правило значення ентальпії, розраховане за табличними даними (за законом Гесса), і значення температури, яке відповідає йому. Розраховують  $B$  і отримують рівняння залежності  $\Delta H_{r,T}$  від температури.

Слід зазначити, що **зміна внутрішньої енергії та ентальпії окремої речовини також залежать від температури.** Підвищення температури згідно з першим законом термодинаміки збільшує внутрішню енергію та ентальпію речовини.

Якщо нагрівання речовини *не призводить до зміни агрегатного стану* або іншого фазового переходу, то

$$\Delta U_{нагр} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT ; \quad \Delta H_{нагр} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT . \quad (3.47)$$

Ентальпією (теплотою) фазового переходу називають зміну ентальпії в процесі переходу 1 моля речовини з однієї фази до іншої. Найчастіше під фазовим переходом розуміють зміну агрегатного стану. При цьому згідно закону Гесса  $\Delta H_{\text{випар}} = -\Delta H_{\text{конденс}}$

### 3.1.2.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Обчислити тепловий ефект реакції



при стандартних умовах, якщо

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CaC}_2) = -59,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -285,830 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = -986,09 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2) = +226,73 \text{ кДж/моль}.$$

**Рішення.**

Зміну ентальпії реакції знаходимо за рівнянням (3.35)

$$\Delta H_{r298}^{\circ} = \Sigma(n_i \Delta H_{f298}^{\circ})_{\text{кін}} - \Sigma(n_i \Delta H_{f298}^{\circ})_{\text{поч}}$$

$$\Delta H_{r298}^{\circ} = (-986,09 + 226,88) - (-59,8 - 2 \cdot 285,830) = -127,75 \text{ кДж}.$$

Згідно рівняння (3.32) тепловий ефект реакції  $Q_p$  дорівнює  $Q_p = -\Delta H$ , тому  $Q_p = 127,75 \text{ кДж}$ .

**Відповідь:**  $Q_p = 127,75 \text{ кДж}$ .

**Задача 2.** Яка кількість теплоти потрібна для плавлення **20,719 кг** свинцю, взятого при температурі **300 K**? Теплота плавлення свинцю при **600,4 K** дорівнює **5,19 кДж/моль**. Залежність теплоємності свинцю від температури визначається рівнянням  $C_p(\text{Pb}) = 24,23 + 8,71 \cdot 10^{-3} T$ .

**Рішення.**

Загальна теплота, необхідна для нагріву і плавлення свинцю, складається з двох частин  $\Delta H_{\text{заг}} = \Delta H_{\text{нагр}} + \Delta H_{\text{плавл}}$

Теплоту, необхідну для нагріву, знаходимо за рівнянням (3.47)

$$\Delta H_{\text{нагр}} = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = (m/M) \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Теплота, необхідна для плавлення, дорівнює

$$\Delta H_{\text{плавл}} = n \cdot \Delta H_{\text{мплавл}} = (m/M) \cdot \Delta H_{\text{мплавл}}.$$

Тоді

$$\Delta H_{\text{газ}} = (20,719 \cdot 1000 / 207,19) \int_{300}^{600,4} (24,23 + 8,71 \cdot 10^{-3} T) dT + \\ + (20,719 \cdot 1000 / 207,19) 5,19 \cdot 1000 = 100 (24,23 (600,4 - 300) + \\ + \frac{8,71 \cdot 10^{-3}}{2} (600,4^2 - 300^2)) + 519000 = 1364663 \text{ Дж.}$$

**Відповідь:**  $\Delta H = 1,365 \text{ МДж.}$

**Задача 3.** Обчислите стандартну ентальпію утворення толуолу  $C_7H_8$  із простих речовин  $7C + 4H_2 = C_7H_8$ , якщо відома його стандартна ентальпія згоряння:  $\Delta H_{\text{сз}}(C_7H_8) = -3950,77 \text{ кДж/моль}$ , і ентальпії згоряння простих речовин:

$$C + O_2 = CO_2(\text{газ}), \Delta H_{298}^0 = -393,79 \text{ кДж/моль};$$

$$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O(\text{ж}), \Delta H_{298}^0 = -286,26 \text{ кДж/моль.}$$

**Рішення.**

Згідно рівняння (3.36)

$$\Delta H_{298}^0 = 7\Delta H_{298 \text{ сгор.}}^0(C) + 4\Delta H_{298 \text{ сгор.}}^0(H_2) - \Delta H_{298 \text{ сгор.}}^0(C_7H_8).$$

$$\Delta H_{298}^0 = -7 \cdot 393,79 - 4 \cdot 286,26 - (-3950,77) = 49,20 \text{ кДж.}$$

**Відповідь:**  $\Delta H_{298}^0 = 49,20 \text{ кДж.}$

### 3.1.2.3 Приклади тестових завдань

1. Для реакції  $aA + bB = cC + dD + Q_x$  тепловий ефект дорівнює:

А)  $Q_x = \Sigma(n_i Q_{\text{обр } i})_{\text{кон}} + \Sigma(n_i Q_{\text{обр } i})_{\text{нач}};$

Б)  $Q_x = \Sigma(n_i Q_{\text{обр } i})_{\text{нач}} - \Sigma(n_i Q_{\text{обр } i})_{\text{кон}};$

В)  $Q_x = \Sigma(n_i Q_{\text{обр } i})_{\text{кон}} - \Sigma(n_i Q_{\text{обр } i})_{\text{нач}}.$

2. Для реакції  $aA + bB = cC + dD + Q_x$  зміна ізобарної теплоємності дорівнює:

А)  $\Delta C_p = \Sigma(n_i C_{p i})_{\text{нач}} - \Sigma(n_i C_{p i})_{\text{кон}};$

Б)  $\Delta C_p = \Sigma(n_i C_{p i})_{\text{кон}} - \Sigma(n_i C_{p i})_{\text{нач}};$

В)  $\Delta C_p = \Sigma(n_i C_{p i})_{\text{нач}} + \Sigma(n_i C_{p i})_{\text{кон}}.$

3. Для реакції  $aA + bB = cC + dD + Q_x$  тепловий ефект дорівнює:

А)  $\Delta H_{r298}^0 = (c\Delta H_{f298(C)}^0 + d\Delta H_{f298(D)}^0) + (a\Delta H_{f298(A)}^0 + b\Delta H_{f298(B)}^0);$

Б)  $\Delta H_{r298}^0 = (a\Delta H_{c298(A)}^0 + b\Delta H_{c298(B)}^0) - (c\Delta H_{c298(C)}^0 + d\Delta H_{c298(D)}^0);$

В)  $\Delta H_{r298}^0 = (a\Delta H_{c298(A)}^0 + b\Delta H_{c298(B)}^0) + (c\Delta H_{c298(C)}^0 + d\Delta H_{c298(D)}^0).$

4. Температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції дорівнює:

А)  $\left( \frac{\partial(\Delta U_r)}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V;$     Б)  $\frac{dQ_V}{dT} = \Delta C_P;$     В)  $\left( \frac{\partial(\Delta H_r)}{\partial T} \right)_P = -\Delta C_V.$

5. Ізобарний тепловий ефект реакції залежить від:

А) шляху процесу;    Б) температури;    В) тиску.

6. Ізохорний тепловий ефект реакції залежить від:

- А) зміни об'єму в процесі;
- Б) природи речовин, що беруть участь у процесі;
- В) шляху процесу.

7. Зміну ентальпії речовини при нагріванні (якщо не відбувається зміни агрегатного стану) можна розрахувати за рівнянням:

$$\text{А) } \Delta U_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT ; \quad \text{Б) } \Delta H_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT ; \quad \text{В) } \Delta H_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT .$$

8. Зміну внутрішньої енергії речовини при нагріванні можна розрахувати за рівнянням:

$$\text{А) } \Delta U_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT ; \quad \text{Б) } \Delta U_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT ; \quad \text{В) } \Delta H_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT .$$

9. Якщо для реакції  $\Delta C_P > 0$ , то тепловий ефект реакції ( $\Delta H$ ) с ростом температури:

- А) збільшується;
- Б) зменшується;
- В) не змінюється.

### 3.1.2.4 Приклади розрахункових завдань

1. Обчислите тепловий ефект реакції  $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$  у стандартних умовах, якщо стандартні ентальпії утворення  $SO_2$  і  $SO_3$  відповідно дорівнюють  $-296,9$  і  $-395,46$  кДж/моль.

2. Обчислите тепловий ефект реакції  $3Fe_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Fe$ . Ентальпії утворення оксиду заліза та оксиду алюмінію відповідно дорівнюють  $-1122$  і  $-1675,6$  кДж/моль.

3. Визначити тепловий ефект реакції стгоряння  $CO$  у стандартних умовах  $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)}$ , якщо стандартні ентальпії утворення  $CO$  і  $CO_2$  відповідно дорівнюють  $-110,59$  та  $-393,78$  кДж/моль.

4. Обчислите стандартну ентальпію утворення нафталіну  $C_{10}H_8$  із простих речовин по реакції  $10C + 4H_2 = C_{10}H_8$ , якщо відома його стандартна ентальпія згоряння:  $\Delta H_{\text{сз}(C_{10}H_8)} = -5158,66$  кДж/моль, і ентальпії згоряння простих речовин:  $C + O_2 = CO_2(\text{газ})$ ,  $\Delta H = -393,79$  кДж/моль;  $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O(\text{ж})$ ,  $\Delta H = -286,26$  кДж/моль.

5. Температура плавлення алюмінію  $T_{\text{пл}} = 931,7$  К, його мольна теплота плавлення  $\Delta H_{\text{пл}} = 10,76 \cdot 10^3$  Дж/моль. Обчислите кількість теплоти, необхідну для плавлення  $0,4$  кг алюмінію.

### 3.1.3 Тема 1.3. Другий закон термодинаміки. Ентропія

#### 3.1.3.1 Загальні теоретичні положення

Перший закон термодинаміки *не дає ніяких вказівок щодо напрямку*, у якому можуть відбуватися самодовільні процеси в природі. Другий закон термодинаміки, навпаки, *дозволяє передбачати напрямок самодовільних процесів* і разом з першим законом встановлює безліч точних кількісних співвідношень між різними макроскопічними параметрами систем у стані термодинамічної рівноваги.

Першовідкривачем другого закону термодинаміки вважається С. Карно, який досліджував умови перетворення теплоти в роботу на прикладі теплової машини і зробив висновок, що в теплових машинах **неможливо повністю перетворити теплоту у роботу**.

Формулювання другого закону термодинаміки, що запропоноване Р. Клаузіусом (1850): **теплота не може самодовільне переходити від більш холодного тіла до більш гарячого**.

Формулювання В. Оствальда стверджує: **здійснення вічного двигуна другого роду неможливо**. Під вічним двигуном другого роду мають на увазі теплову машину, що перетворює повністю всю теплоту в роботу, тобто без передачі частини її холодильнику.

Протікання самодовільних процесів супроводжується розсіюванням теплової енергії. Щоб процес розсіювання енергії характеризувати кількісно, потрібна була *термодинамічна функція, яка показувала б, як змінюється розсіювання енергії при переході системи з одного стану в інший*.

Цю функцію ввів Р. Клаузіус (1865), назвав **ентропією** і позначив буквою  $S$ . Ентропія вимірюється у Дж/(моль К) або у Дж/К.

*Для оборотного процесу* вона являє собою відношення нескінченно малої зміни теплоти процесу до температури, при якій відбувається процес:

$$dS = \frac{\delta q}{T}, \quad \text{або в інтегральному вигляді} \quad \Delta S = \frac{q}{T}. \quad (3.48)$$

Рівняння (3.48) є **аналітичним виразом другого закону термодинаміки для будь-якого довільного оборотного процесу**.

Відношення  $q/T$  називають *приведеною (зв'язаною) теплотою процесу*.

*Для необоротного процесу*

$$dS > \frac{\delta q_{\text{необор}}}{T}. \quad (3.49)$$

**Ентропія є функцією стану**, тому що розсіювання енергії залежить від стану системи. Її зміна  $\Delta S$  *не залежить від шляху процесу*, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи:

$$\Delta S = S_{\text{кінь}} - S_{\text{поч}} = \int_{\text{поч}}^{\text{кінь}} \frac{\delta q}{T} . \quad (3.50)$$

Таким чином, *ентропія речовини залежить від її природи і маси, а також від температури.*

У розрахунках використовують абсолютну стандартну ентропію  $S_{298}^0$ , значення якої наводяться у довідниках.

Стандартною ентропією речовини  $S_{298}^0$  називають абсолютну величину ентропії одного молю даної речовини в стандартних умовах ( $P^0 = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ).

Визначаючи ентропії речовини при різних температурах, Нерст (1906) прийшов до висновку, що зміна ентропії багатьох процесів при температурах, близьких до абсолютного нуля, зневажливо мало. Пізніше Планк (1912), Льюїс і Рендал (1923) висунули постулат про те, що **при абсолютному нулі температур ентропія  $S_0$  чистої кристалічної речовини без дефектів у кристалічних ґратах дорівнює нулю.**

Цей постулат Планка настільки важливий, що одержав назву **третього закону термодинаміки.**

Мольну ентропію речовини при незмінному агрегатному стані і довільній температурі розраховують з урахуванням залежності теплоємності від температури за рівнянням

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} , \quad (3.51)$$

**Зміну ентропії ( $\Delta S$ ) при нагріванні** визначають за рівнянням

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} . \quad (3.52)$$

**Зміну ентропії ( $\Delta S$ ) при фазових перетвореннях** можна обчислити за рівнянням

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T} , \quad (3.53)$$

де  $\Delta H_{\text{ф.н.}}$  і  $T$  – *мольна теплота і температура фазового перетворення.*

При протіканні хімічної реакції зміну ентропії розраховують з використанням значень стандартних ентропій її учасників:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n_i S_{298\text{кін}}^0 - \sum n_i S_{298\text{поч}}^0 , \quad (3.54)$$

де  $\sum n_i S_{298\text{кін}}^0$  та  $\sum n_i S_{298\text{поч}}^0$  – сума стандартних ентропій кінцевих і початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції.

Ентропія використовується як *критерій можливості, напрямку і межі протікання процесів в ізольованій системі*.

В ізольованій системі без надходження енергії зовні протікають тільки такі самодовільні процеси, у яких ентропія зростає, тобто не-оборотні процеси.

Процес протікає доти, поки в системі не наступить рівновага, що характеризується максимальним сталим значенням ентропії.

Таким чином, **необхідною і достатньою умовою рівноваги в ізольованій системі є максимум ентропії**, що з математичної точки зору може бути виражено як рівність нулю першої похідної та негативне значення другої похідної за часом:

$$dS = 0; \quad d^2S < 0. \quad (3.55)$$

Вираження (3.54) є *термодинамічною умовою рівноваги, тобто межею протікання самодовільного процесу в ізольованій системі*.

### 3.1.3.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Обчислити зміну ентропії при нагріванні **11,869 кг** олова від **298 К** до **498 К**. Залежність мольної теплоємності олова від температури визначається рівнянням  $C_p(Sn) = 21,59 + 18,1 \cdot 10^{-3} T$ .

**Рішення.**

Згідно рівняння (3.52)

$$\Delta S_{\text{нагр}} = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T},$$

де  $n$  – кількість молів речовини, яка дорівнює відношенню маси речовини до її мольної маси.

Згідно додатку А мольна маса олова дорівнює **118,69 г/моль**, тоді

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{11,869 \cdot 1000}{118,69} \cdot \int_{298}^{498} \frac{(21,59 + 18,1 \cdot 10^{-3} T) dT}{T} = \\ &= 100 (21,59 \ln(498/298) + 18,1 \cdot 10^{-3} (498 - 298)) = 100 (11,087 + 3,62) = \\ &= 1470 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

**Відповідь:**  $\Delta S = 1,470 \text{ кДж/К}$ .

**Задача 2.** Визначити зміну стандартної ентропії при **298 К** для реакції  $ZnO + CO = Zn + CO_2$ , якщо

$S_{298}^{\circ}(\text{ZnO}) = 43,64 \text{ Дж/(моль К)}$ ;  $S_{298}^{\circ}(\text{CO}) = 197,674 \text{ Дж/(моль К)}$ ;  
 $S_{298}^{\circ}(\text{Zn}) = 41,63 \text{ Дж/(моль К)}$ ;  $S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = 213,74 \text{ Дж/(моль К)}$ .

**Рішення.**

Згідно рівняння (3.54)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298, \text{Zn}}^{\circ} + S_{298, \text{CO}_2}^{\circ} - (S_{298, \text{ZnO}}^{\circ} + S_{298, \text{CO}}^{\circ}).$$

Тоді  $\Delta S_{298}^{\circ} = 41,63 + 213,74 - 43,64 - 197,674 = 14,056 \text{ Дж/К}$ .

**Відповідь:**  $\Delta S_{298}^{\circ} = 14,056 \text{ Дж/К}$ .

**Задача 3.** Визначити зміну ентропії для реакції  $3\text{Fe} + 1,5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$  в стандартних умовах. Потрібні для розв'язування задачі дані взяти з додатку А.

**Рішення.**

Згідно додатку А стандартні ентропії речовин дорівнюють

$S_{298}^{\circ}(\text{Fe}) = 27,28 \text{ Дж/(моль К)}$ ;  $S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 205,138 \text{ Дж/(моль К)}$ ;

$S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 87,40 \text{ Дж/(моль К)}$ .

Згідно рівнянню (3.54)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} - (3 \cdot S_{298, \text{Fe}}^{\circ} + 1,5 \cdot S_{298, \text{O}_2}^{\circ})$$

Тоді  $\Delta S_{298}^{\circ} = 87,40 - 3 \cdot 27,28 - 1,5 \cdot 205,138 = -302,147 \text{ Дж/К}$ .

**Відповідь:**  $\Delta S_{298}^{\circ} = -302,147 \text{ Дж/К}$ .

**Задача 4.** При  $1033 \text{ К}$   $\alpha$ -залізо перетворюється в  $\beta$ -залізо з виділенням  $1,72 \text{ кДж/моль}$  теплоти. Визначити зміну ентропії цього фазового переходу.

**Рішення.**

Згідно рівнянню (3.53)

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

$\alpha$ -Залізо перетворюється в  $\beta$ -залізо з виділенням  $1,72 \text{ кДж/моль}$ , тому  $\Delta H$  такого фазового переходу буде негативним, так як  $\Delta H = -Q$ . Тоді

$$\Delta S = -\frac{1,72 \cdot 10^3}{1033} = -1,665 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

**Відповідь:**  $\Delta S = -1,665 \text{ Дж/(моль К)}$ .



### 3.1.3.3 Приклади тестових завдань

- В ізольованій системі при протіканні мимовільного процесу ентропія:
  - збільшується;
  - зменшується;
  - не змінюється.
- В ізольованій системі мимовільно протікають тільки такі необоротні процеси, для яких:
  - $dS=0$ ;
  - $dS<0$ ;
  - $dS>0$ .
- В ізольованій системі критерієм можливості протікання необоротного процесу є:
  - збільшення ентропії;
  - зменшення ентропії;
  - незмінність ентропії.
- Необхідною умовою рівноваги в ізольованій системі є:
  - максимум ентропії;
  - мінімум ентропії;
  - рівність ентропії нулю.

5. При нагріванні речовини зміну ентропії розраховують за рівнянням (при відсутності фазового переходу):

$$\text{А) } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT; \quad \text{Б) } \Delta H_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT; \quad \text{В) } \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}; \quad \text{Г) } \Delta U_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

6. При фазовому переході речовини з одного агрегатного стану в інший зміну ентропії розраховують за рівнянням:

$$\text{А) } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT; \quad \text{Б) } \Delta H_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT; \quad \text{В) } \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}; \quad \text{Г) } \Delta U_{\text{нагр}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

7. Абсолютне значення ентропії при температурі Т розраховується за рівнянням:

$$\text{А) } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT; \quad \text{Б) } S^o_T = S^o_{298} + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT; \quad \text{В) } \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}$$

8. Для реакції  $aA + bB = cC + dD + Q_x$  зміна ентропії дорівнює:

$$\text{А) } \Delta S^o_{r298} = (cS^o_{298(C)} + dS^o_{298(D)}) - (aS^o_{298(A)} + bS^o_{298(B)});$$

$$\text{Б) } \Delta S^o_{r298} = (aS^o_{298(A)} + bS^o_{298(B)}) - (cS^o_{298(C)} + dS^o_{298(D)});$$

$$\text{В) } \Delta S^o_{r298} = (aS^o_{298(A)} + bS^o_{298(B)}) + (cS^o_{298(C)} + dS^o_{298(D)}).$$

9. Для реакції  $aA + bB = cC + dD + Q_x$  зміна ентропії дорівнює:

$$\text{А) } \Delta S^o_{298} = \sum(n_i S^o_{298i})_{\text{кон}} + \sum(n_i S^o_{298i})_{\text{нач}};$$

$$\text{Б) } \Delta S^o_{298} = \sum(n_i S^o_{298i})_{\text{нач}} - \sum(n_i S^o_{298i})_{\text{кон}};$$

$$\text{В) } \Delta S^o_{298} = \sum(n_i S^o_{298i})_{\text{кон}} - \sum(n_i S^o_{298i})_{\text{нач}}.$$

### 3.1.3.4 Приклади розрахункових завдань

1. Визначите зміну ентропії  $\Delta S^0_{298}$  для реакції  $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2HCl_{(g)}$ . Стандартні ентропії  $H_2$ ,  $Cl_2$  та  $HCl$  відповідно дорівнюють 306,74; 208,57 та 172,52 Дж/(моль·К).

2. Визначите зміну ентропії  $\Delta S^0_{298}$  для реакції  $2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(g)}$ . Стандартні ентропії  $H_2$ ,  $O_2$  та  $H_2O$  відповідно дорівнюють 130,74; 205,16 та 188,74 Дж/(моль·К).

3. Визначите зміну ентропії при нагріванні 23,74 г олова від 298 до 398 К, якщо відомо залежність  $C_p(Sn) = 18,51 + 26,38 \cdot 10^{-3} T$ .

4. Визначите зміну ентропії  $\Delta S^0_{298}$  для реакції  $2CO + O_2 = 2CO_2$ . Стандартні ентропії  $CO$ ,  $O_2$  та  $CO_2$  відповідно дорівнюють 192,1; 205,2 та 231,8 Дж/(моль·К).

5. Температура плавлення алюмінію  $T_{пл} = 931,7$  К, його мольна теплота плавлення  $\Delta H_{пл} = 10,76 \cdot 10^3$  Дж/моль. Обчислите зміну ентропії в цьому процесі.

## 3.1.4 Тема 1.4. Термодинамічні потенціали

### 3.1.4.1 Загальні теоретичні положення

Ентропія є функцією, що визначає можливість здійснення самодовільного процесу *в ізольованій системі*. Більшість реальних систем *не є ізольованими*, тому для них не можна застосовувати ентропійний критерій спрямованості процесу.

Для закритих систем аналогічними функціями є термодинамічні потенціали:

*енергія Гельмгольца  $F$  (ізохорно-ізоермічний потенціал) і*

*енергія Гіббса  $G$  (ізобарно-ізоермічний потенціал).*

В фізичній хімії енергія Гіббса має більш широке застосування, ніж енергія Гельмгольца, тому що хімічні процеси протікають *частіше при постійному тиску*, а не при постійному об'ємі.

Енергія Гельмгольца й енергія Гіббса виражаються рівняннями:

$$F = U - TS, \quad (3.56)$$

$$G = H - TS. \quad (3.57)$$

*Енергія Гельмгольца  $F$  характеризує працездатність системи*, тобто визначає ту частину внутрішньої енергії, яка у ізохорно-ізоермічному процесі (при  $V = const$  і  $T = const$ ) перетворюється в роботу.

*Енергія Гельмгольца  $F$  є функцією стану системи, її зміна не залежить від путі процесу*, її абсолютне значення невідоме і тому завжди

Йдеться *про зміну енергії Гельмгольца*, що можна відобразити в диференційній або інтегральній формі:

$$dF = dU - TdS, \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (3.58)$$

*Енергія Гельмгольца залежить від об'єму та температури.*

В ізохорно-ізотермічних умовах можливі лише такі самодовільні процеси, які зменшують енергію Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ).

Межею перебігу такого процесу є мінімальне значення енергії Гельмгольца, що з математичної точки зору може бути виражено як рівність нулю першої похідної та негативне значення другої похідної за часом:

$$dF = 0; \quad d^2F > 0. \quad (3.59)$$

*Енергія Гіббса G характеризує працездатність системи*, тобто означає ту частину ентальпії, яка у ізобарно-ізотермічному процесі (при  $P = const$  і  $T = const$ ) перетворюється в роботу.

*Енергія Гіббса G є функцією стану системи*, її зміна не залежить від путі процесу, її абсолютне значення невідоме і тому *завжди йдеться про зміну енергії Гіббса* що можна відобразити в диференційній або інтегральній формі:

$$dG = dH - TdS, \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.60)$$

*Енергія Гіббса залежить від тиску та температури.*

В ізобарно-ізотермічних умовах (при  $P=const$ ,  $T=const$ ) можливі лише такі самодовільні процеси, які зменшують енергію Гіббса ( $\Delta G < 0$ ).

Межею перебігу такого процесу є мінімальне значення енергії Гіббса, що з математичної точки зору може бути виражено як рівність нулю першої похідної та негативне значення другої похідної за часом:

$$dG = 0; \quad d^2G > 0. \quad (3.61)$$

*Енергію Гіббса можна виразити через енергію Гельмгольца.*

$$G = U + PV - TS = F + PV. \quad (3.62)$$

Абсолютні значення термодинамічних потенціалів невідомі, а для розрахунків використовують звичайно *зміни мольних потенціалів* ( $\Delta F$  і  $\Delta G$  розраховуються у кілоджоуль на моль). В довідниках наводяться стандартні значення цих термодинамічних функцій  $\Delta G^0_{298}$ ,  $\Delta F^0_{298}$  речовин в стандартних умовах.

Стандартною енергією Гіббса (Гельмгольца) утворення речовини називається зміна енергії Гіббса (Гельмгольца) в реакції утворення

одного молю складної речовини з простих речовин в стандартних умовах ( $P^0 = 101325$  Па,  $T = 298$  К).

*Для простих речовин в найбільш стабільному стані в стандартних умовах стандартна енергія Гіббса дорівнює нулю.*

Найчастіше в фізичній хімії розраховують зміну *стандартної енергії Гіббса реакції*. Зважаючи на те, що  $\Delta G$  є функцією стану системи, для реакції (3.33) можна записати:

$$\Delta G^0_{298} = \sum n_i \Delta G^0_{298(\text{кінець})} - \sum n_i \Delta G^0_{298(\text{поч})}, \quad (3.63)$$

Залежність ізобарного потенціалу від парціального тиску ідеального газу визначається рівнянням

$$G_T = G_T^0 + RT \ln P, \quad (3.64)$$

де  $G_T^0$  – ізобарний потенціал 1 моля ідеального газу при температурі  $T$  і тиску  $P^0 = 101325$  Па;

$P$  – парціальний тиск газу, Па.

Зміна ізобарного потенціалу ідеального газу при сталій температурі дорівнює

$$\Delta G = n RT \ln \frac{P_2}{P_1} = n RT \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (3.65)$$

де  $n$  – число молів ідеального газу;

$P_1$  – початковий тиск газу;

$P_2$  – кінцевий тиск газу;

$V_1$  – початковий об'єм газу;

$V_2$  – кінцевий об'єм газу.

*Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца залежать від температури, що відображають рівняння Гіббса – Гельмгольца*

$$\Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right)_V, \quad (3.66)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P. \quad (3.67)$$

### 3.1.4.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Оцініть можливість протікання реакції  $ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2$  при 298 К, якщо стандартні енергії Гіббса  $\Delta G^0_{298}$  для  $ZnO$ ,  $CO$  і  $CO_2$  відповідно дорівнюють  $-318,30$ ;  $-137,168$  і  $-394,359$  кДж/моль.

### **Рішення.**

Процес термодинамічно можливий, якщо в ході процесу енергія Гіббса системи зменшується ( $\Delta G < 0$ ). Енергія Гіббса реакції дорівнює різниці між сумою енергій Гіббса утворення кінцевих речовин і сумою енергій Гіббса утворення початкових речовин з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції. З обліком того, що стандартні енергії Гіббса простих речовин дорівнюють нулю, згідно рівнянню (3.63) одержимо:

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{298} &= (\Delta G^0_{298}(\text{Zn}) + \Delta G^0_{298}(\text{CO}_2)) - (\Delta G^0_{298}(\text{ZnO}) + \Delta G^0_{298}(\text{CO})). \\ \Delta G^0_{298} &= [0 + (-394,359)] - [(-318,30) + (-137,168)] = 61,109 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

$\Delta G^0_{298}$  цієї реакції більше нуля, отже, у стандартних умовах ця реакція неможлива.

**Задача 2.** Визначити зміну стандартного ізобарного потенціалу при 298 К для реакції  $\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ , якщо

$$\begin{aligned}S^0_{298}(\text{ZnO}) &= 43,64 \text{ Дж/(моль К)}; & S^0_{298}(\text{CO}) &= 197,674 \text{ Дж/(моль К)}; \\ S^0_{298}(\text{Zn}) &= 41,63 \text{ Дж/(моль К)}; & S^0_{298}(\text{CO}_2) &= 213,74 \text{ Дж/(моль К)}; \\ \Delta H^0_{298}(\text{ZnO}) &= -348,28 \text{ кДж/моль}; & \Delta H^0_{298}(\text{CO}) &= -110,525 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H^0_{298}(\text{Zn}) &= 0 \text{ кДж/моль}; & \Delta H^0_{298}(\text{CO}_2) &= -393,509 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

### **Рішення.**

Розраховуємо зміну стандартного ізобарного потенціалу реакції за рівнянням (3.60)

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}.$$

Згідно рівняння (3.54)

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{298, \text{Zn}} + S^0_{298, \text{CO}_2} - (S^0_{298, \text{ZnO}} + S^0_{298, \text{CO}}).$$

Тоді

$$\Delta S^0_{298} = 41,63 + 213,74 - 43,64 - 197,674 = 14,056 \text{ Дж/К}.$$

Згідно рівняння (3.35)

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298, \text{Zn}} + \Delta H^0_{298, \text{CO}_2} - (\Delta H^0_{298, \text{ZnO}} + \Delta H^0_{298, \text{CO}}).$$

Тоді

$$\Delta H^0_{298} = 0 - 393,509 - (-348,28 - 110,525) = 65,296 \text{ кДж}.$$

Знаходимо зміну стандартного ізобарного потенціалу реакції

$$\Delta G^0_{298} = 65296 - 298 \cdot 14,056 = 61107 \text{ Дж}.$$

**Відповідь:**  $\Delta G^0_{298} = 61,1 \text{ кДж}$ .

### **3.1.4.3 Приклади тестових завдань**

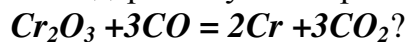
1. Енергія Гельмгольца – це:

- А) ізобарно-ізотермічний потенціал;
- Б) ізохорно-ізотермічний потенціал;

- В) ізобарно-ізохорний потенціал.
2. У закритій системі при протіканні мимовільного процесу енергія Гельмгольца:
- А) збільшується;  
 Б) зменшується;  
 В) не змінюється.
3. Енергія Гельмгольца залежить від :
- А) об'єму і температури;  
 Б) тиску і температури;  
 В) тільки від температури;  
 Г) тільки від об'єму.
4. У закритій системі мимовільно протікають тільки такі необоротні процеси, для яких:
- А)  $dG=0$ ;    Б)  $dG<0$ ;    В)  $dG>0$ .
5. У якому випадку реакція перебігає у бік утворення початкових речовин:
- А)  $\Delta F>0$ ;    Б)  $\Delta F<0$ ;    В)  $\Delta F=0$ .
6. У якому випадку реакція перебігає у бік утворення кінцевих речовин:
- А)  $\Delta F>0$ ;    Б)  $\Delta F<0$ ;    В)  $\Delta F=0$ .
7. У якому випадку реакція перебігає у бік утворення кінцевих речовин:
- А)  $\Delta G>0$ ;    Б)  $\Delta G<0$ ;    В)  $\Delta G=0$ .
8. У якому випадку реакція перебігає у бік утворення початкових речовин:
- А)  $\Delta G>0$ ;    Б)  $\Delta G<0$ ;    В)  $\Delta G=0$ .
9. З математичної точки зору умови рівноваги в закритій системі виражаються вираженнями:
- А)  $dG=0$ ;  $d^2G<0$     Б)  $dG=0$ ;  $d^2G>0$ ;    В)  $dF>0$ ;  $d^2F=0$ .
10. Для реакції  $aA + bB = cC + dD + Q_x$  зміна стандартної енергії Гіббса дорівнює:
- А)  $\Delta F^0_{298} = \sum(n_i \Delta F^0_{298i})_{кон} - \sum(n_i \Delta F^0_{298i})_{нач}$ ;  
 Б)  $\Delta G^0_{298} = \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{нач} - \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{кон}$ ;  
 В)  $\Delta G^0_{298} = \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{кон} - \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{нач}$ .
10. Для реакції  $aA + bB = cC + dD + Q_x$  зміна стандартної енергії Гельмгольца дорівнює:
- А)  $\Delta F^0_{298} = \sum(n_i \Delta F^0_{298i})_{кон} - \sum(n_i \Delta F^0_{298i})_{нач}$ ;  
 Б)  $\Delta G^0_{298} = \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{нач} - \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{кон}$ ;  
 В)  $\Delta G^0_{298} = \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{кон} - \sum(n_i \Delta G^0_{298i})_{нач}$ .

#### 3.1.4.4 Приклади розрахункових завдань

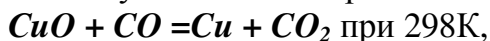
1. Чи можлива при стандартних умовах реакція



$\Delta G^0_{298}$  для  $Cr_2O_3$ ,  $CO$  і  $CO_2$  відповідно дорівнюють  $-1058,0$ ;  $-133,7$  та  $-394,8$  кДж/моль.

2. Оцініть можливість протікання реакції  $MgO + CO = Mg + CO_2$  при 298 К, якщо стандартні енергії Гиббса  $\Delta G^0_{298}$  для  $MgO$ ,  $CO$  і  $CO_2$  відповідно дорівнюють  $-570,2$ ;  $-133,7$  і  $-394,8$  кДж/моль.

3. Оцініть термодинамічну можливість протікання реакції



якщо стандартні енергії Гиббса  $\Delta G^0_{298}$  для  $CuO$ ,  $CO$  і  $CO_2$  відповідно дорівнюють  $-121,9$ ;  $-133,7$  і  $-394,8$  кДж/моль.

## 3.2 Модуль 2. Фазові та хімічні рівноваги. Розчини

### 3.2.1 Розділ 2. Тема 2.1. Фазова рівновага

#### 3.2.1.1 Загальні теоретичні положення

**Фазовою рівновагою** зветься рівновага в гетерогенній системі, в якій не відбувається хімічної взаємодії між компонентами, а мають місце лише фазові перетворення, тобто процеси переходу компонентів з однієї фази до іншої. Наприклад,  $H_2O_{(рід)} \rightleftharpoons H_2O_{(пара)}$ .

Систему, що складається з декількох фаз, називають *гетерогенною*, а *рівновагу*, що встановлюється в такій системі, – *гетерогенною чи фазовою*.

**Фазою** зветься сукупність тотожних за хімічним складом, фізичними та термодинамічними властивостями частин системи, відокремлених від інших частин системи поверхнею розподілу.

Кожна фаза гомогенна, але не безперервна, тобто може складатися з окремих кристалів.

Система може складатися з одного чи кількох компонентів.

**Компонентом** називають складову частину системи, що являє собою індивідуальну хімічну речовину, яка може бути виділена з системи і існувати самостійно.

**Числом незалежних компонентів  $K$**  називають найменше число індивідуальних хімічних речовин, необхідне для утворення усіх фаз термодинамічної системи.

**Число незалежних компонентів дорівнює** загальному числу компонентів системи ( $K_{\text{заг}}$ ) мінус число хімічних взаємодій у системі:

$$K = K_{\text{заг}} - x. \quad (3.68)$$

Стан системи характеризують **числом ступенів свободи** (варіантністю).

**Число ступенів свободи  $C$**  – це число термодинамічних параметрів, які можна довільно змінювати (незалежно один від іншого) без зміни числа фаз у системі.

До таких параметрів відносяться **зовнішні фактори** (температура, тиск та інші) і **внутрішні** (концентрація компонентів).

**Розрахунок числа ступенів свободи в системі** в залежності від числа компонентів і від зміни зовнішніх параметрів роблять *за допомогою правила фаз Гіббса* (1876), яка гласить: **сума числа ступенів свободи і числа фаз рівноважної системи дорівнює сумі числа компонентів і числа зовнішніх факторів (параметрів)**. Тобто

$$C + \Phi = K + n. \quad (3.69)$$

Це співвідношення є *аналітичним виразом правила фаз Гіббса*.

З цього правила добре видно, що система має максимальне число ступенів свободи, якщо вона гомогенна ( $\Phi = 1$ ):

$$C_{max} = K + 2 - \Phi = K + 1. \quad (3.70)$$

Мінімальне число ступенів свободи  $C=0$ , в цьому випадку число фаз є максимальним

$$\Phi_{max} = K - C + 2 = K + 2, \quad (3.71)$$

тобто система не має ступенів свободи, якщо число фаз на 2 більше, ніж число компонентів (для чистої воді можливе одночасне існування 3 фаз).

*Для конденсованих систем* (металевих систем, до складу яких не входять газоподібні речовини) тиск практично не впливає на стан системи, тому  $n = 1$  і

$$C + \Phi = K + 1. \quad (3.72)$$

Слід зауважити, що правило фаз Гіббса придатне лише для рівноважних систем.

**Розглянемо двокомпонентну систему з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і взаємною нерозчинністю у твердому стані.** Прикладами систем такого типу є сплави Pb – As, Cd – Bi, Au – Si. Типова діаграма для таких систем представлена на рисунку 3.1, на якому на вісі ординат відкладається температура, а на вісі абсцис – склад системи.

Точки  $T_A^0$  і  $T_B^0$  відповідають температурам кристалізації (плавлення) *чистих компонентів* А і В. При цих температурах система інваріантна, тому що  $C = 1 - 2 + 1 = 0$  ( $C = K - \Phi + 1$ ).

При температурах вище  $T_A^0$  і  $T_B^0$  чисті компоненти знаходяться в розплаві. При цьому  $C = 1 - 1 + 1 = 1$  ( $C = K - \Phi + 1$ ).

При температурах нижче  $T_A^0$  і  $T_B^0$  чисті компоненти знаходяться у твердому стані. При цьому  $C = 1 - 1 + 1 = 1$  ( $C = K - \Phi + 1$ ).

*Якщо до компоненту А додавати компонент В*, то температури початку кристалізації компонента А з розплаву будуть нижче  $T_A^0$ . Анало-



гічно, додавання компонента **A** до компоненту **B** призводить до зниження температури початку кристалізації компонента **B** з розплаву.

**Фігуративні точки**, що лежать на кривих  $T^0_{A-E}$  і  $T^0_{B-E}$ , відповідають двофазним системам (кристали чистих компонентів **A** або **B** і насичений розплав компонентів **A** і **B**). Ці системи є **моноваріантними** ( $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ), тобто кожній температурі відповідає певний склад насиченого розплаву.

**Криву  $T^0_{A-E}$   $T^0_{B-E}$**  називають **лінією ліквідусу**. Вище лінії ліквідусу система знаходиться в рідкому стані ( $C = 2 - 1 + 1 = 2$ ) у вигляді ненасиченого розплаву. Система **двоваріантна**, тобто можна незалежно змінювати і температуру і склад.

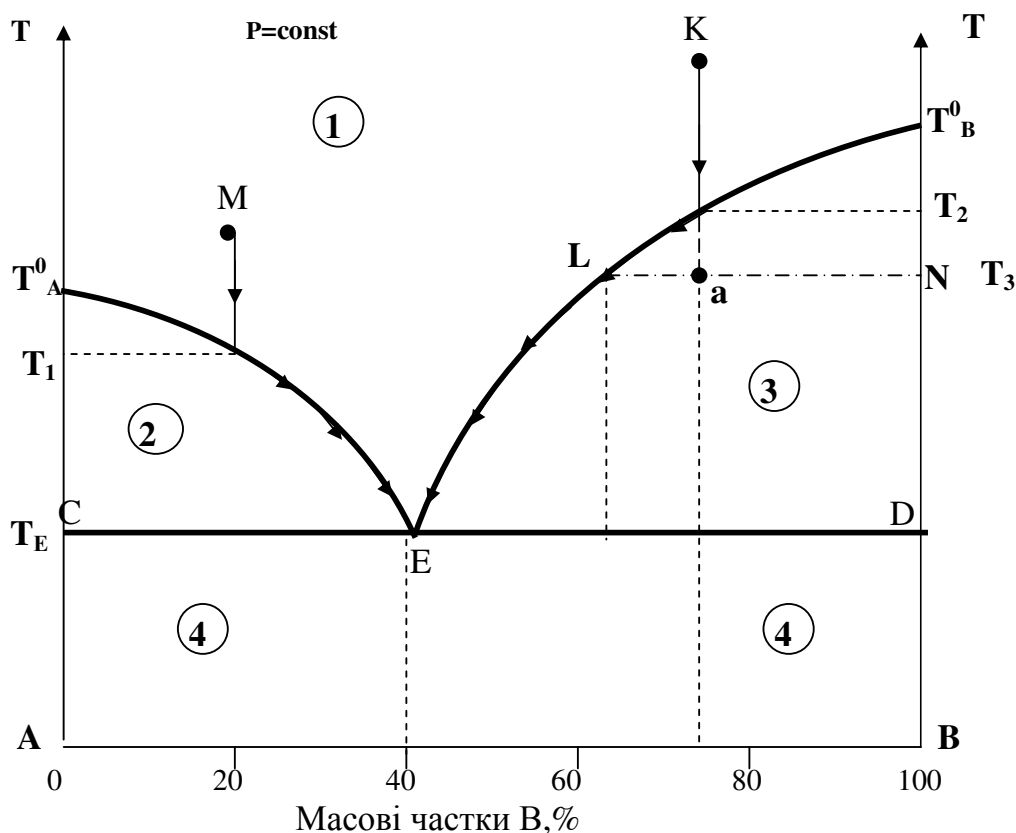


Рисунок 3.1 – Діаграма стану двокомпонентної металеві системи

**При охолодженні систем заданих складів** (точки **M** і **K**) кристалізується компонент **A** (при температурі  $T_1$ ) і **B** (при температурі  $T_2$ ), що викликає підвищення концентрації іншого компонента, що не кристалізується. Тому фігуративні точки **M** і **K** переміщуються по лініях  $T^0_{A-E}$  і  $T^0_{B-E}$  до точки **E** (див. напрямки стрілок). Коли температура кристалізації стане дорівнювати  $T_E$ , розплав насичується у відношенні обох компонентів, кристалізуються одночасно **A** і **B**, а число рівноважних фаз збільшується до трьох, а число ступенів свободи зменшується до нуля.

Температуру, при якій кристалізуються одночасно обидва компоненти, називають *евтектичною температурою*. Лінію **CD**, що відповідає евтектичній температурі, називають *солідус*.

**В точці E в рівновазі** знаходяться одночасно три фази: кристали обох компонентів та розплав ( $C = 2 - 3 + 1 = 0$ ), *система інваріантна*. Зміна будь-якого параметра призводить до втрати хоча б однієї фази. Ця точка зветься **точкою евтектики**, їй відповідають певні координати на діаграмі – евтектичний склад та евтектична температура  $T_E$ .

Лінії ліквідусу і солідусу поділяють діаграму на кілька областей:

- 1 – ненасичений розплав компонентів **A** і **B**;
- 2 – розплав компонентів **A** і **B** та кристали компонента **A**;
- 3 – розплав компонентів **A** і **B** та кристали компонента **B**;
- 4 – кристали компонентів **A** і **B** – механічна суміш двох фаз.

### 3.2.2.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Визначити максимальне число степенів свободи однокомпонентної, двокомпонентної і трикомпонентної систем.

*Рішення.*

Згідно правила фаз Гіббса (3.69)  $C_{\max} = K + n - \Phi_{\min}$

У загальному випадку  $n=2$ ,  $\Phi_{\min}=1$ . Тоді,

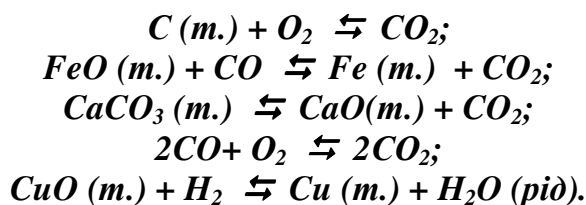
якщо  $K=1$ , то  $C_{\max}=1+2-1=2$ ;

якщо  $K=2$ , то  $C_{\max}=2+2-1=3$ ;

якщо  $K=3$ , то  $C_{\max}=3+2-1=4$ .

**Відповідь:** 2; 3; 4.

**Задача 2.** Визначити кількість незалежних компонентів і число фаз для таких систем:



*Рішення.*

Число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів системи мінус число хімічних взаємодій у системі:

$$K = K_{\text{заг}} - x.$$

Звідси для рівняння  $C (m.) + O_2 \rightleftharpoons CO_2$

$K = 3 - 1 = 2$ ,  $\Phi = 2$ ;

для рівняння  $FeO (m.) + CO \rightleftharpoons Fe (m.) + CO_2$

$K = 4 - 1 = 3$ ,  $\Phi = 3$ ;

для рівняння  $CaCO_3 (m.) \rightleftharpoons CaO(m.) + CO_2$

$K = 3 - 1 = 2$ ,  $\Phi = 3$ ;

для рівняння  $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$

$$K = 3 - 1 = 2, \Phi = 1;$$

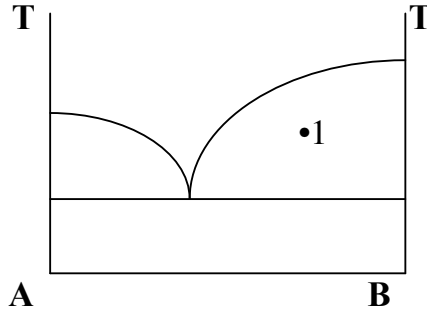
для рівняння  $CuO (m.) + H_2 \rightleftharpoons Cu (m.) + H_2O (pid)$

$$K = 4 - 1 = 3, \Phi = 4.$$

**Відповідь:** 2 і 2; 3 і 3; 2 і 3; 2 і 1; 3 і 4.

**Задача 3.** Наведіть приклад фазової діаграми двокомпонентної металевої системи, вкажіть число ступенів свободи для довільної точки між лініями ліквідус і солідус.

**Рішення.**



В точці 1 два компоненти – А і В, дві фази – розплав обох компонентів і кристали компоненту В. Число ступенів свободи в цій точці дорівнює  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ .

**Задача 4.**

Визначите число фаз, незалежних компонентів і ступенів свободи в рівноважній системі  $O_{2(газ)} + 2CO_{(газ)} \rightleftharpoons 2CO_{2(газ)}$ .

**Рішення.**

Число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів (у цьому випадку система складається з 3 компонентів, це кисень, оксид вуглецю II й оксид вуглецю IV) мінус число хімічних рівноваг:

$$K = 3 - 1 = 2.$$

Всі компоненти в цій системі являються газами, отже, система складається з однієї фази (є гомогенною).

Число ступенів свободи за правилом Гіббса дорівнює:

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 1 + 2 = 3.$$

### 3.1.2.3 Приклади тестових завдань

1. Правило фаз Гіббса виражається рівнянням:

$$A) C - \Phi = K - n; \quad B) C + \Phi = K + n; \quad B) C * \Phi = K * n.$$

2. Максимально можливе число фаз для заданої системи можна знайти за рівнянням:

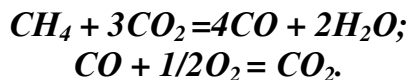
- А)  $\Phi_{\max} = K + n - C_{\min}$ ;    Б)  $\Phi_{\max} = K + n - 0$ ;    В)  $\Phi_{\max} = K + n + C_{\max}$ .
3. Максимально можливе число ступенів свободи для заданої системи можна знайти за рівнянням:  
 А)  $C_{\max} = K + n + \Phi_{\min}$ ;    Б)  $C_{\max} = K + n - \Phi_{\min}$ ;  
 В)  $C_{\max} = K + n - \Phi_{\max}$ ;    Г)  $C_{\max} = K + n - 0$ .
4. В евтектичній точці діаграми стану двокомпонентної металевої системи число ступенів свободи дорівнює:  
 А) 0;    Б) 1;    В) 2;    Г) 3.
5. В евтектичній точці діаграми стану двокомпонентної металевої системи число фаз дорівнює:  
 А) 0;    Б) 1;    В) 2;    Г) 3.
6. Нижче лінії солідуса система знаходиться в:  
 А) твердому стані;    Б) рідкому стані;  
 В) твердому і рідкому стані.
7. Вище лінії ліквідусу система знаходиться в:  
 А) твердому стані;    Б) рідкому стані;  
 В) твердому і рідкому стані.
8. На лінії ліквідусу діаграми стану двокомпонентної металевої системи число ступенів свободи дорівнює:  
 А) 0;    Б) 1;    В) 2;    Г) 3.
9. Евтектична точка двокомпонентної металевої системи відповідає рівновазі між:  
 А) розплавом і двома кристалічними фазами;  
 Б) розплавом і однією кристалічною фазою;  
 В) розплавом і газовою фазою.

### 3.1.2.4 Приклади розрахункових завдань

- Визначите число фаз, незалежних компонентів і ступенів свободи в рівноважній системі  $Fe_3O_4 + CO_{(газ)} = 3FeO + CO_{2(газ)}$ .
- Визначите число фаз, незалежних компонентів і ступенів свободи в рівноважній системі  $O_{2(газ)} + 2CO_{(газ)} \rightleftharpoons 2CO_{2(газ)}$ .
- Визначите число фаз, незалежних компонентів і ступенів свободи в рівноважній системі  $2NO + O_2 = 2NO_2$ .
- Визначите число фаз, незалежних компонентів і ступенів свободи в рівноважній системі  $2SO_{2(газ)} + O_{2(газ)} = 2SO_{3(газ)}$ .
- Визначите число фаз, незалежних компонентів і ступенів свободи в рівноважній системі  $CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$ .
- Визначите число фаз, незалежних компонентів і ступенів свободи в рівноважній системі  $CuO + CO_{(газ)} = CO_{2(газ)} + Cu$ .
- Наведіть приклад фазової діаграми двокомпонентної металевої системи, вкажіть число ступенів свободи для довільної точки між лініями ліквідус і солідус.

8. Наведіть приклад фазової діаграми двокомпонентної металеві системи, вкажіть число ступенів свободи для довільної точки на лінії ліквідус. Накреслите криву охолодження для довільного складу.

9. У яку сторону зміщується рівновага при збільшенні тиску для таких реакцій:



### 3.2.2 Розділ 2. Тема 2.2. Хімічна рівновага

#### 3.2.2.1 Загальні теоретичні положення

**Хімічною рівновагою зветься термодинамічна рівновага, яка встановилася внаслідок рівності швидкостей двох протилежних за напрямком хімічних реакцій.**

Хімічна рівновага є найбільш стійким станом хімічної системи, до якого вона прагне самодовільно. *Хімічна рівновага – динамічна, вона характеризується сталістю рівноважних концентрацій* (чи парціальних тисків) *всіх учасників реакції при сталості зовнішніх умов і мінімальному значенні енергії Гіббса чи енергії Гельмгольца.*

Для реакції синтезу йодиду водню  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  можна записати, що

$$\frac{k_{np}}{k_{zv}} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \times C_{I_2}}, \quad (3.73)$$

де  $k_{np}$  та  $k_{zv}$  – константи швидкості прямої та зворотної реакції відповідно.

*Ці величини не залежать від концентрації і при постійній температурі є сталими.* Тому їх відношення є деяка стала величина  $K_C$ , її називають константою хімічної рівноваги, яка виражена через концентрації:

$$K_C = \frac{k_{np}}{k_{zv}} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \times C_{I_2}}. \quad (3.74)$$

В загальному вигляді для реакції  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_C = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \quad (3.75)$$

де  $C_A, C_B, C_C, C_D$  – рівноважні концентрації учасників реакції. Константу  $K_C$  називають *класичною* (вираженою через рівноважні концентрації)

ції) і застосовують для характеристики рівноваги з участю ідеальних розчинів.

У випадку *реальних розчинів* концентрації заміняють на рівноважні активності  $a$ :

$$K_a = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (3.76)$$

де  $K_a$  – константа хімічної рівноваги, виражена через активності.

Константи хімічної рівноваги, виражені через *рівноважні парціальні тиски*  $P$  чи *рівноважні фугитивності*  $f$  учасників реакції, мають вигляд:

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}, \quad (3.77)$$

$$K_f = \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b}. \quad (3.78)$$

Константу рівноваги  $K_P$  використовують для опису рівноваги між ідеальними газами, константу  $K_f$  – для рівноваги між реальними газами.

Рівняння (3.75) – (3.78) є математичним виразом закону діючих мас: відношення добутку рівноважних активностей (концентрацій) продуктів реакції, узятих у ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам, до такого ж добутку активностей (концентрацій) початкових речовин при даній температурі є величиною сталою, яку називають *константою хімічної рівноваги*.

Із закону діючих мас добре видно, що при зміні концентрації будь-якого учасника реакції в системі відбудуться такі зміни, які самодовільно змінять концентрації реагентів таким чином, аби їх співвідношення відповідали чисельному значенню константи рівноваги.

Напрямок зміщення рівноваги можна передбачити за *допомогою принципу Ле Шательє*: якщо на систему, яка перебуває в стані термодинамічної рівноваги, здійснити зовні який-небудь вплив, то внаслідок процесів, які відбуваються в системі, рівновага зміститься так, щоб протидіяти зовнішньому впливу.

*Зміна концентрації діє на рівновагу таким чином: збільшення концентрації будь-якої речовини зміщує рівновагу в сторону її витрати; зменшення концентрації речовини – в сторону її утворення.*

*Зміна тиску діє на рівновагу таким чином: підвищення тиску зміщує рівновагу в ту сторону, де кількість молів газоподібних речовин менше, зменшення – в ту сторону, де кількість молів газоподібних речовин більше.*

*Температура впливає на положення хімічної рівноваги таким чином: підвищення температури зміщує рівновагу в напрямку ендотермічної реакції, зменшення температури – в напрямку екзотермічної реакції.*

Константа рівноваги має велике практичне значення – знаючи її величину, можна обчислити вихід продуктів реакції: **чим більше константа рівноваги, тим більше ступінь перетворення початкових речовин в кінцеві.**

Вважається, що реакція, яка має константу рівноваги більше ніж  $10^{10}$ , відбувається практично необоротно в прямому напрямку; якщо менше, ніж  $10^{-10}$ , відбувається практично необоротно в зворотному напрямку.

Константи рівноваги залежать від природи реагуючих речовин, температури і не залежать від концентрації ( $K_C$ ), активності ( $K_a$ ), тиску ( $K_P$ ) і фугітивності ( $K_f$ ).

Константи рівноваги безрозмірні тільки для реакцій, що йдуть без зміни числа молей газоподібних учасників. В інших випадках  $K_P$  має розмірність тиску, а  $K_C$  – розмірність концентрації в ступенях  $\Delta n$ :

$$\Delta n = (c + d) - (a + b). \quad (3.79)$$

У випадку гетерогенних реакцій у вираз константи хімічної рівноваги входять парціальні тиски (чи концентрації) тільки газоподібних (або розчинених) учасників реакції. **Парціальні тиски і концентрації індивідуальних речовин у твердому і рідкому станах не приймають до уваги, тому що їх концентрації (активності) є сталими за даної температури.** Наприклад, для реакції  $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$

$$K_P = P(\text{CO}_2).$$

Кожна хімічна реакція перебігає до встановлення рівноваги. У залежності від вихідного складу реагуючих речовин переважно йтиме або пряма, або зворотна реакція. **Зв'язати можливий напрямок реакції з вихідним нерівноважним складом реагуючих речовин дозволяє рівняння ізотерми:**

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{P'_C{}^c \times P'_D{}^d}{P'_A{}^a \times P'_B{}^b} - \ln K_P \right), \quad (3.80)$$

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{C'_C{}^c \times C'_D{}^d}{C'_A{}^a \times C'_B{}^b} - \ln K_C \right), \quad (3.81)$$

де  $P'_i$  ( $C'_i$ ) – нерівноважні тиски (концентрації) компонентів.

Рівняння (3.80) і (3.81) називають **рівняннями ізотерми хімічної реакції або рівняннями Вант-Гоффа.** Вони показують залежність між зміною термодинамічного потенціалу ( $\Delta G$  або  $\Delta F$ ), константою хімічної рівноваги ( $K_P$  чи  $K_C$ ) і умовами проведення реакції.

Хімічна рівновага залежить від температури і може зміщатися при зміні температури, тобто є динамічною, що виражається в зміні константи хімічної рівноваги. *Рівняння, що показує залежність константи рівноваги від температури, називають рівнянням ізобари хімічної реакції*

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.82)$$

та рівнянням ізохори хімічної реакції для ізохорних процесів

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (3.83)$$

У рівняннях (3.82) і (3.83) величини  $\frac{d \ln K}{dT}$  називають **температурними коефіцієнтами логарифма константи хімічної рівноваги**, тобто вони дорівнюють зміні  $\ln K_p$  і  $\ln K_c$  при зміні температури на одиницю.

У праву частину цих рівнянь входить тепловий ефект хімічної реакції. Звідси випливає, що *залежність константи рівноваги від температури визначається знаком і величиною теплового ефекту реакції*.

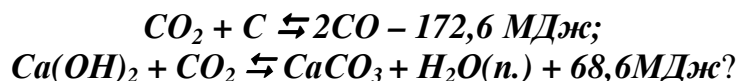
Якщо реакція не супроводжується тепловим ефектом, то  $\Delta H=0$ ,  $\Delta H/RT^2=0$  і  $K_p$  не залежить від температури.

Якщо реакція відбувається з поглинанням теплоти (ендотермічно), то  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta H/RT^2 > 0$ .

Екзотермічні реакції протікають з виділенням теплоти, тому для них  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta H/RT^2 < 0$  і  $K_p$  зменшується при збільшенні температури.

### 3.2.2.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** В який бік зміститься рівновага при підвищенні температури і загального тиску в таких реакціях:



**Рішення.**

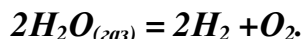
При підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з поглинанням теплоти. Отже, для першої реакції підвищення температури зміщує рівновагу в бік утворення оксиду вуглецю (II) –  $\text{CO}$ , а підвищення загального тиску зміщує рівновагу в бік утворення  $\text{CO}_2$ .

Для другої реакції підвищення температури зміщує рівновагу в бік протікання ендотермічного процесу, тобто в бік утворення початкових речовин. Збільшення тиску не призведе до зміщення рівноваги реакції, бо кі-



лькість молекул газоподібних речовин у вихідних і кінцевих продуктах однакові.

**Задача 2.** Напишіть вираження закону дії мас для реакції



**Рішення.**

В реакції беруть участь газоподібні реагенти, тому згідно (3.77) запишемо закон дії мас в наступному виді

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

**Задача 3.** Константа рівноваги реакції  $\text{C}_{(\text{зр})} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$  при температурі  $1400 \text{ K}$  дорівнює  $2,8 \cdot 10^7 \text{ Па}$ . Знайти рівноважний парціальний тиск водяної пари, якщо для інших газів рівноважний парціальний тиск дорівнює по  $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Рішення.**

В реакції беруть участь газоподібні реагенти, тому запишемо вираження константи рівноваги через парціальні тиски  $K_p$ :

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

Тоді

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{K_p} = \frac{(2 \cdot 10^5)^2}{2,8 \cdot 10^7} = 1428 \text{ Па}.$$

**Відповідь:**  $P(\text{H}_2\text{O}) = 1428 \text{ Па}$ .

### 3.2.2.3 Приклади тестових завдань

1. Константа рівноваги хімічної реакції залежить від:

А) температури, Б) концентрації компонентів, В) часу.

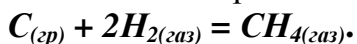
2. Константа рівноваги хімічної реакції **не** залежить від:

А) температури,

Б) концентрації компонентів;

В) природи реагуючих речовин.

3. Напишіть вираження закону дії мас для реакції



4. Укажіть рівняння ізотерми хімічної реакції:

$$\text{А) } \Delta G = RT \left( \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} - \ln K_p \right), \quad \text{Б) } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \text{В) } \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

5. Укажіть рівняння ізобари хімічної реакції:

$$\text{А) } \Delta G = RT \left( \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} - \ln K_p \right), \quad \text{Б) } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \text{В) } \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

6. Константа рівноваги  $K_p$  дорівнює:

$$\text{А) } \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b}; \quad \text{Б) } \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}; \quad \text{В) } \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b}; \quad \text{Г) } \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}.$$

7. Константа рівноваги  $K_a$  дорівнює:

$$\text{А) } \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b}; \quad \text{Б) } \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}; \quad \text{В) } \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b}; \quad \text{Г) } \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}.$$

8. Константа рівноваги  $K_c$  дорівнює:

$$\text{А) } \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b}; \quad \text{Б) } \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}; \quad \text{В) } \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b}; \quad \text{Г) } \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}.$$

### 3.2.2.4 Приклади розрахункових завдань

1. Напишіть вираження закону дії мас для реакції  $2NO + O_2 = 2NO_2$ .

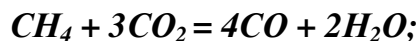
2. Напишіть вираження закону дії мас для реакції  $2CO + O_2 = 2CO_2$ .

3. Для реакції  $2H_2O = 2H_2 + O_2$  константа рівноваги при температурі  $2000 \text{ K}$  дорівнює  $8,5 \times 10^{-3} \text{ Па}$ . Написати вираження для константи рівноваги.

4. Константа рівноваги реакції  $C_{(gp)} + H_2O = H_2 + CO$  при температурі  $1500 \text{ K}$  дорівнює  $3,8 \cdot 10^7 \text{ Па}$ . Знайти рівноважний парціальний тиск водяної пари, якщо для інших газів рівноважний парціальний тиск дорівнює по  $2 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

5. Обчислите рівноважні парціальні тиски  $CO$  і  $CO_2$  для реакції, що протікає в доменній печі  $FeO + CO = Fe + CO_2$ , якщо при  $1500 \text{ K}$  і тиску  $101325 \text{ Па}$  константа рівноваги дорівнює  $0,339$ .

6. У яку сторону зміщується рівновага при збільшенні тиску для таких реакцій:



### 3.2.3 Розділ 3. Розчини

#### 3.2.3.1 Загальні теоретичні положення

**Розчинами називають гомогенні термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох і більшого числа компонентів, склад яких може змінюватися в межах, припустимих розчинністю.**

Розрізняють *газоподібні, рідкі і тверді розчини*.

Газоподібні розчини – це суміші газів. Рідкі розчини – це суміші рідин (чи розчини твердих речовин і газів у рідинах). Тверді розчини являють собою тверді фази, які утворюються при охолодженні рідких розплавів.

На практиці в металургії найбільш часто приходиться зустрічатися з рідкими і твердими розчинами. У розчині звичайно розрізняють *розчинник і розчинену речовину, хоча з точки зору термодинаміки всі складові розчину однакові*.

*Розчинником* прийнято вважати ту речовину, що мається в розчині в більшій кількості. Умовимося, що надалі параметри розчинника будемо позначати індексом А, а розчинених речовин – В, С и т.д.

Процес взаємодії розчинника з розчиненою речовиною називають *сольватацією*, при цьому утворюються малоустойчиві сольвати. У воді – *гідратація, гідрати*. У чистому вигляді можна виділити *кристалогідрати*.

Важливою характеристикою розчину є його **склад і концентрація компонентів**. Розрізняють наступні концентрації розчинів.

**Масова частка**  $\omega_i$  – відношення маси компонента  $m_i$ , що міститься в системі, до загальної маси розчину  $\sum \omega_i$  (безрозмірна величина):

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}. \quad (3.84)$$

Сума масових часток компонентів розчину дорівнює одиниці  $\sum \omega_i = 1$ .

**Масовий відсоток**  $\% \omega_i$  – відсоткове відношення маси компонента, що міститься в системі, до загальної маси розчину:

$$\% \omega_i = 100 \frac{m_i}{\sum m_i}. \quad (3.85)$$

**Мольна частка**  $x_i$  – відношення кількості речовини компонента  $n_i$ , що міститься в даній системі, до загального числа молів системи  $\sum n_i$  (безрозмірна величина)

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3.86)$$

Сума мольних часток компонентів розчину дорівнює одиниці  $\sum x_i = 1$ .

**Мольний відсоток**  $\%x_i$  – відсоткове відношення кількості речовини компонента, що міститься в даній системі, до загального числа молів системи :

$$\%x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3.87)$$

**Об'ємна частка**  $\varphi_i$  – відношення об'єму компонента  $V_i$ , що міститься в системі, до загального об'єму системи  $V$  (безрозмірна величина):

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad (3.88)$$

**Молярна концентрація (або молярність)**  $C$  – кількість молів розчиненої речовини, що міститься у 1 л розчину, або відношення кількості молів розчиненої речовини  $\mathbf{B}$  до об'єму розчину

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} \quad (\text{моль/л}), \quad (3.89)$$

де  $n_B, m_B, M_B$  – число молів, маса та мольна маса розчиненої речовини;

$V$  – об'єм розчину.

Іноді молярність позначають скорочено таким чином:  $2M H_2SO_4$  – йдеться про двомолярний розчин сірчаної кислоти.

**Моляльна концентрація (або моляльність)**  $C_m$  – число молей компонента в 1 кг (1000 г) розчинника:

$$C_m = \frac{1000 n_B}{m_A} = \frac{1000 m_B}{M_B m_A} \quad (\text{моль/1кг}), \quad (3.90)$$

де  $n_B, m_B, M_B$  – число молів, маса та мольна маса розчиненої речовини;

$m_A$  – маса розчинника в грамах.

Наприклад, якщо говорять, що розчин одномоляльний, то під цим розуміють розчин, утворений розчиненням 1 моля речовини в 1 кг розчинника.

**Нормальна концентрація (нормальність)  $C_n$**  – кількість еквівалентів розчиненої речовини, що міститься у 1 л розчину, або відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини  $V$  до об'єму розчину

$$C_n = \frac{n_{eB}}{V} = \frac{m_B}{E_B V} \text{ (екв/л)}, \quad (3.91)$$

де  $n_{eB}$ ,  $m_B$ ,  $E_B$  – число еквівалентів, маса та еквівалентна маса розчиненої речовини;

$V$  – об'єм розчину.

Слід зазначити, що назва “нормальність” застаріла, хоча і використовується часто; в сучасній термінології слід називати цю концентрацію “мольна концентрація еквівалентів”. Скорочене позначення цієї концентрації 0,5н КОН означає 0,5-нормальний розчин КОН. Ця концентрація дуже часто використовується в аналітичній хімії, особливо в об'ємному аналізі.

**Еквівалентна маса речовини  $E$**  – це маса хімічного еквівалента цієї речовини, вона дорівнює добутку фактора еквівалентності  $f_{екв}$  на мольну масу  $M$  речовини.

**Фактор еквівалентності  $f_{екв}$**  – це число, що позначає, яка частка мольної маси речовини  $B$  еквівалентна одному іону водню в даній кислотно-основній реакції чи одному електрону в даній окислювально-відновній реакції. Його розраховують на підставі стехіометрії даної реакції.

Наприклад, еквівалентна маса  $KMnO_4$  в кислому середовищі, відповідно до реакції  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$  дорівнює

$$E_{KMnO_4} = f_{екв} M_{KMnO_4} = \frac{1}{5} M_{KMnO_4} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Утворення розчину з компонентів являє собою самодовільний процес, який відбувається у відкритій системі під впливом двох зовнішніх факторів (тиску і температури). Такий процес супроводжується зменшенням енергії Гіббса.

*Зміну енергії Гіббса при утворенні ідеального розчину* виражають рівнянням

$$\Delta G_{утв} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (3.92)$$

в якому мольні частки  $x_A$  і  $x_B$  менше одиниці. Отже,  $\ln x_A$ ,  $\ln x_B$  та  $\Delta G_{утв}$  – негативні величини. *Знак  $\Delta G_{утв}$  вказує на термодинамічну можливість самодовільного утворення розчину.*

*Зміну ентропії при утворенні ідеального розчину* виражають рівнянням

$$\Delta S_{утв} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (3.93)$$

Оскільки величина  $\ln x$  негативна, то  $\Delta S_{\text{утв}}$  – позитивна величина. Це говорить про те, що *змішання речовин при утворенні розчину супроводжується зростанням неупорядкованості (хаотичності)*.

Таким чином, **термодинамічними умовами утворення розчинів є зменшення енергії Гіббса і збільшення ентропії.**

**Ідеальними** називають **розчини**, утворені компонентами, у яких сили взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами однакові. Наприклад, у розчині, що складається з компонентів А і В, сили взаємодії між молекулами А – А, В – В і А – В однакові.

В ідеальних розчинах властивості окремих компонентів не відрізняються від їхніх властивостей у чистому індивідуальному вигляді, тому природа ідеальних розчинів досить проста. Їх поведінку точно описує **закон Рауля: тиск насиченої пари даного компонента над розчином  $P_i$  дорівнює тиску насиченої пари цього компонента в чистому стані  $P_i^0$ , помноженому на його мольну частку  $x_i$  в розчині:**

$$P_i = P_i^0 x_i. \quad (3.94)$$

Розчини мають **властивості, що не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються числом частинок у розчині.** Такі властивості називаються **колігативними**. До них відносять *осмотичний тиск, зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів.*

Процес дифузії частинок розчиненої речовини в розчині є молекулярно-кінетичною умовою утворення розчину. З процесом дифузії зв'язане явище **осмосу**. Якщо посудину розділити на два відділення напівпроникною перегородкою, яка пропускає молекули розчинника і не пропускає молекули розчиненої речовини, а потім в одне відділення налити розчин, а в інший – чистий розчинник чи розчин з меншою концентрацією, то розчинник буде переходити з відділення з меншою концентрацією у відділення з більшою концентрацією.

*Процес одnobічної дифузії розчинника через напівпроникну перегородку від розчину з меншою концентрацією розчиненої речовини до розчину з більшою концентрацією називають осмосом.*

Тиск, який потрібно прикласти в процесі осмосу до розчину, щоб привести його рівень до рівня чистого розчинника, називають **осмотичним тиском**, і який дорівнює

$$\pi = CRT, \quad (3.95)$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини, (для дуже розведених розчинів молярна концентрація  $C$  може бути замінена на моляльну  $C_m$ );

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – абсолютна температура.

Осмотичний тиск знаходиться в прямолінійній залежності від концентрації, не залежить від природи мембран і речовини, а залежить від концентрації розчину і може бути великим.

**Зниження тиску насиченої пари розчинника виражається другою формою закону Рауля, який наголошує, що відносно зниження тиску  $\frac{\Delta P}{P_A^0}$  насиченої пари розчинника над розведеним розчином нелетучої речовини дорівнює молярній частці розчиненої речовини.**

$$1 - \frac{P_A}{P_A^0} = x_B \quad \text{або} \quad \frac{\Delta P}{P_A^0} = x_B. \quad (3.96)$$

**Різниця температур кипіння розчину  $T_{\text{кип}}$  і розчинника  $T_{\text{кип}}^0$  називають підвищенням температури кипіння розчину  $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$ .**

При цьому

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2 M_A}{1000 \Delta H_{\text{вип}}} C_m = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 L_{\text{вип}}} C_m, \quad (3.97)$$

де  $L_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}}/M_A$  – питома теплота випаровування розчинника,

$C_m$  – молярність розчину.

Величину

$$\frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 L_{\text{вип}}} = K_{\text{еб}} \quad (3.98)$$

називають **ебуліоскопічною сталою розчинника**. Тоді

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} \cdot C_m \quad (3.99)$$

Якщо  $C_m = 1$ , то  $K_{\text{еб}} = \Delta T_{\text{кип}}$ , тобто **ебуліоскопічна стала розчинника чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1000 грамах розчинника, за умови, що розчин цієї концентрації має властивості ідеального і розчинена речовина не дисоціює і не асоціює.**

Різницю температур замерзання розчинника і розчину  $\Delta T_z$  називають **зниженням температури замерзання розчину**.

Кількісну залежність зниження температури замерзання  $\Delta T_z$  від молярної концентрації розчину  $C_m$  виражають наступним співвідношенням

$$\Delta T_z = K_{\text{кр}} \cdot C_m. \quad (3.100)$$

Зниження температури замерзання розчину прямо пропорційно молярності розчину. Коефіцієнт пропорційності – *кріоскопічна стала* дорівнює

$$K_{кр} = \frac{R(T_3^0)^2}{1000 L_{пл}}, \quad (3.101)$$

*залежить від природи розчинника і не залежить від природи розчиненої речовини.*

Якщо  $C_m = 1$ , то  $K_{кр} = \Delta T_3$ , тобто **кріоскопічна стала чисельно дорівнює** зниженню температури замерзання одномолярного розчину за умови, що він залишається ідеальним, а розчинена речовина не асоціює і не дисоціює.

Важливе значення у фізичній хімії має процес розподілу третього компоненту у системі з двох взаємно нерозчинних рідин, який підкоряється **закону розподілу**: за сталої температури відношення рівноважних активностей третього компонента в двох взаємно нерозчинних рідинах є величина стала. Вона називається **термодинамічною константою розподілу**:

$$\frac{a_1}{a_2} = D, \quad (3.102)$$

де  $a_1, a_2$  – активності третього компоненту у двох взаємно нерозчинних рідинах.

**Активністю** зветься величина, підстановка якої замість концентрації в термодинамічні рівняння для ідеальних розчинів робить ці рівняння придатними для кількісного опису реальних розчинів. Вона має розмірності та властивості концентрації.

Між активністю та концентрацією існує простий зв'язок:

$$a_B = \gamma_B C_B, \quad (3.103)$$

де  $a_B$  – активність речовини **B**, моль/л;

$C_B$  – концентрація речовини **B**, моль/л;

$\gamma_B$  – мольний коефіцієнт активності, безрозмірна величина.

Константа розподілу **D** *залежить від температури і природи всіх речовин*, що утворюють рівноважну систему, але *не залежить від концентрації речовини, що розподіляється*.

Закон розподілу виражається й іншими формулами. Наприклад:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{C_1 \gamma_1}{C_2 \gamma_2} = K_D \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (3.104)$$



де  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  – коефіцієнти активності третього компонента у відповідних фазах.

Відношення рівноважних концентрацій третього компонента в двох взаємно нерозчинних рідинах при постійній температурі називається **коефіцієнтом розподілу  $K_D$** .

**Коефіцієнт розподілу  $K_D$**  на відміну від термодинамічної константи розподілу  $D$  залежить не тільки від температури і природи компонентів системи, але і від іонної сили розчину, тому що від останньої залежать коефіцієнти активності  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$ .

### 3.2.3.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Обчислите масу  $CuSO_4$  у трьох літрах 0,1 молярного розчину.

**Рішення.**

Молярність розчину розраховується за рівнянням (3.89)

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V}.$$

Тоді

$$m_B = C_B M_B V.$$

Мольна маса  $CuSO_4$  дорівнює  $M = 64 + 32 + 4 \cdot 16 = 160$  г/моль.

Звідси

$$m(CuSO_4) = C_{CuSO_4} M_{CuSO_4} V = 0,1 \cdot 160 \cdot 3 = 48 \text{ г.}$$

**Відповідь:** 48 г.

**Задача 2.** Знайти мольну частку азоту у суміші 2,8г азоту и 39,6г вуглекислого газу.

**Рішення.**

Мольна частка  $i$ -го компоненту у розчині розраховується за рівнянням (3.86)

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

Розрахуємо кількість молів азоту и вуглекислого газу у суміші

$$\begin{aligned} n(N_2) &= 2,8 / 28 = 0,1 \text{ моль}; \\ n(CO_2) &= 39,6 / (12+2 \cdot 16) = 0,9 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Загальна кількість молів компонентів суміші дорівнює  $n = 0,1 + 0,9 = 1$  моль.

Тоді  $x(N_2) = 0,1 / 1 = 0,1$ .

**Відповідь: 0,1.**

**Задача 3.** Визначити температуру початку кипіння водного розчину етилового спирту, що містить **40 мас.%  $C_2H_5OH$** . Ебуліоскопічна стала води дорівнює **0,513 (К·Ікг)/моль**, температура кипіння – **373,15 К**.

**Рішення.**

Підвищення температури кипіння розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини (3.99)

$$\Delta T_{kun} = T_{kun} - T_{kun}^0 = K_e C_m$$

Тоді температура кипіння розчину дорівнює

$$T_{kun} = T_{kun}^0 + K_e C_m .$$

Молярність етилового спирту у розчині визначається за рівнянням (3.90)

$$C_m = 1000 \frac{n(C_2H_5OH)}{m(H_2O)} .$$

Згідно рівняння (3.85) маса етилового спирту у **100 гр** розчину дорівнює

$$m(C_2H_5OH) = (40/100) \cdot 100 = 40 \text{ гр},$$

а маса води дорівнює

$$m(H_2O) = 100 - 40 = 60 \text{ гр}.$$

Кількість молів етилового спирту у **60 гр** води дорівнює

$$n(C_2H_5OH) = (40/46,0698) = 0,868 \text{ моль}.$$

Тоді молярність етилового спирту складає

$$C_m = 1000 \frac{0,868}{60} = 14,47 \text{ моль/Ікг}.$$

Температура кипіння розчину дорівнює

$$T_{kun} = 373,15 + 14,47 \cdot 0,513 = 380,57 \text{ К}.$$

**Відповідь: 380,57 К.**

**Задача 4.** Приготовити **2 л 0,2 М** розчину  **$CuSO_4$** .

**Рішення.**

Молярність розчину визначається за рівнянням (3.89)

$$C = \frac{n(CuSO_4)}{V_{роз}} = \frac{m(CuSO_4)}{V_{роз} \cdot M(CuSO_4)} .$$

Знаходимо необхідну масу  $CuSO_4$  за рівнянням

$$m(CuSO_4) = C \cdot V_{роз} \cdot M(CuSO_4).$$
$$m(CuSO_4) = 0,2 \cdot 2 \cdot (63,54 + 32,064 + 4 \cdot 15,9994) = 63,84 \text{ г.}$$

Тоді маса води дорівнює (за умови, що густина розчину складає 1 г/мл)

$$m(H_2O) = 2000 - 63,84 = 1936 \text{ мл.}$$

**Відповідь:** 63,84 г  $CuSO_4$  і 1936 мл  $H_2O$ .

**Задача 5.** Рівноважні концентрації бензойної кислоти у водному й бензольному шарах дорівнюють 0,015 і 0,242 моль/л відповідно. Знайти коефіцієнт розподілу бензойної кислоти між бензолом і водою.

**Рішення.**

Коефіцієнт розподілу третього компонента між двома взаємно нерозчинних рідинах визначається за рівнянням (3.104)

$$K_D = \frac{C_1}{C_2}.$$

Тоді коефіцієнт розподілу бензойної кислоти між бензолом і водою дорівнює

$$K_D = \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,242}{0,015} = 16,1.$$

**Відповідь:** 16,1.

### 3.2.3.3 Приклади тестових завдань

1. Укажіть розмірність нормальності:  
А) моль/л; Б) моль/кг; В) экв./л; Г) г/экв.
2. Укажіть розмірність еквівалентної маси речовини:  
А) моль/л; Б) моль/кг; В) экв./л; Г) г/экв.
3. Укажіть розмірність молярності:  
А) моль/л; Б) моль/кг; В) экв./л; Г) г/моль.
4. Зниження температури замерзання розчину розраховується за рівнянням:  
А)  $\Delta T_K = T_K^0 - T_K = K_{еб} C_m$ ; Б)  $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 = K_{кр} C_m$ ; В)  $\Delta T_K = T_K - T_K^0 = K_{еб} C_m$ .
5. Підвищення температури кипіння розчину розраховується за рівнянням:

А)  $\Delta T_K = T_K^o - T_K = K_{зб} C_m$ ; Б)  $\Delta T_3 = T_3^o - T_3 = K_{кр} C_m$ ; В)  $\Delta T_K = T_K - T_K^o = K_{зб} C_m$ .

6. Коефіцієнт розподілу залежить від:

А) концентрації; Б) природи компонентів; В) кількості розчинника.

7. Коефіцієнт розподілу **не** залежить від

А) концентрації; Б) температури; В) іонної сили розчину.

8. При самовільному утворенні розчину енергія Гіббса:

А) не змінюється; Б) зменшується; В) збільшується.

9. При самовільному утворенні розчину ентропія:

А) не змінюється; Б) зменшується; В) збільшується.

### 3.2.3.4 Приклади розрахункових завдань

1. Скільки грамів  $HNO_3$  міститься у 0,7 літрах 0,2 молярного розчину?

2. Скільки грамів  $CuSO_4$  необхідно взяти для приготування двох літрів 0,1 молярного розчину ?

3. Обчислите масу гідроксиду натрію в чотирьох літрах 0,2 молярного розчину.

4. Скільки грамів  $FeCl_2$  міститься у 1,5 літрах 0,2 молярного розчину цієї солі?

5. Знайти мольну частку вуглекислого газу у суміші 2,8г азоту і 39,6г вуглекислого газу.

6. У 3 літрах розчину міститься 120 г  $NaOH$ . Обчислите молярну концентрацію цього розчину.

7. У двох літрах розчину міститься 19,8 г сірчаної кислоти. Знайти молярність цього розчину.

8. У 2 літрах розчину міститься 98г  $H_2SO_4$ . Обчислите молярну концентрацію цього розчину.

9. Який об'єм 0,1 молярного розчину можна одержати з 32 грамів  $CuSO_4$ ?

10. Знайти концентрацію розчину, що утворюється при змішуванні 200г 10% розчину і 300г 30% розчину.

11. Рівноважні концентрації бензойної кислоти у водному й бензольному шарах дорівнюють 0,05 і 0,35 моль/л відповідно. Знайти коефіцієнт розподілу бензойної кислоти між бензолом і водою.

12. Рівноважні концентрації йоду у сероуглероді и воді дорівнюють відповідно 24,16 г/л і 0,034 г/л. Знайти коефіцієнт розподілу йоду в цій системі.

13. Температура кипіння ртуті дорівнює 630 К, її ебуліоскопічна стала дорівнює 11,3 (К·1кг)/моль. Знайти температуру початку кипіння 7% розчину олова в ртуті.

14. Знайти осмотичний тиск розчину неелектроліту з концентрацією 0,01 моль/л при температурі 298К.

### 3.3 Модуль 3. Електрохімія. Кінетика хімічних процесів. Поверхневі явища, адсорбція. Аналітичний контроль металургійного виробництва

#### 3.3.1 Розділ 4. Електрохімія

##### 3.3.1.1 Загальні теоретичні положення

**Електродом** називають електронопровідну фазу (метал або напівпровідник) контактуючу з іонним провідником (електролітом).

**Електродні процеси являють собою окислювально-відновні реакції які відбуваються на електродах.** В цих реакціях відбувається перехід електричних зарядів з однієї фази в іншу, в результаті чого на поверхні однієї фази зосереджуються **негативні заряди**, на поверхні іншої – **позитивні**, а в підсумку **на межі розподілу фаз створюється подвійний електричний шар, якому відповідає певний скачок потенціалу.**

Стрибок потенціалу на границі метал – розчин є важливою характеристикою активності металу і його називають **електродним потенціалом  $\phi$** . Тобто це різниця потенціалів між металом і розчином, в який цей метал опущено. **Виміряти цю величину неможливо, але можна виміряти різницю потенціалів.** Для цього **вимірюють ЕРС гальванічного елемента**, який складають із даного електроду і стандартного електроду порівняння.

**Різницю потенціалів  $\phi_1 - \phi_2$  двох електродів називають електро-рушійною силою ЕРС і позначають  $E$ .**

**Залежність електродного потенціалу металу від температури і активності його іонів у розчині можна визначити за рівнянням Нернста**

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (3.105)$$

де  $\phi^0$  – нормальний (стандартний) потенціал металу, В;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – абсолютна температура;

$F$  – число Фарадея;

$n$  – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі;

$a$  – активність іонів металу.

**Нормальним (стандартним) потенціалом** називається такий потенціал металу, коли **активність його іонів у розчині дорівнює одиниці.**

**Стандартний потенціал  $\phi^0$  залежить від природи електроду і характеризує його електрохімічну активність. Для даного розчинника і даної температури величина стандартного потенціалу є сталою.**

**Хімічним гальванічним елементом називають пристрій із двох електродів, в якому хімічна енергія перетворюється в електричну.**

**Хімічний гальванічний елемент прийнято позначати схемою**

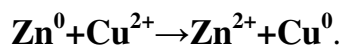


*Одинарними вертикальними лініями* позначають поверхні розподілу фаз  $t - t$  і  $t - p$ , *подвійними – поверхні розподілу двох розчинів* (положення електролітичного містка). Електрод разом з розчином, в який він занурений, називають *напівелементом*.

*Напівелементи зображують таким чином:*



Рівняння сумарної реакції, що перебігає у гальванічному елементі, записують так, щоб у лівій частині був метал негативного електроду. Наприклад,



При замиканні гальванічного елемента виникає ЕРС, яка дорівнює різниці потенціалів напівелементів: з *потенціалу напівелемента, на якому відбувається відновлення (праворуч, позитивний електрод, катод), віднімають потенціал напівелемента, на якому відбувається окислювання (ліворуч, негативний електрод, анод):*

$$E = \varphi_k^0 - \varphi_a^0. \quad (3.106)$$

При такому записі *ЕРС* гальванічного елемента завжди буде *позитивною*.

ЕРС гальванічного елемента вимірюють за допомогою вольтметра і вона дорівнює різниці потенціалів електродів

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_k^0 - \varphi_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_k}{a_a}. \quad (3.107)$$

*Абсолютне значення  $\varphi^0$  визначити неможливо, тому що за допомогою вольтметра вимірюють тільки різницю потенціалів двох електродів.* Для виміру  $\varphi^0$  складають *гальванічний елементи* зі стандартного водневого електрода (СВЕ), *потенціал якого умовно приймають за нуль*, і стандартного електрода, який досліджують.

Таким чином, за *стандартний потенціал приймають потенціал електрода з активністю іонів, рівній одиниці, при стандартних умовах, вимірний відносно стандартного водневого електрода.*

Вимірюючи в стандартних умовах ЕРС елемента зі СВЕ і стандартного досліджуваного електрода, одержують  $\varphi^0$  *останнього у водневій шкалі.*

Потенціал може бути як негативний стосовно СВЕ, так і позитивний. Розташовані у певному порядку стандартні потенціали утворюють *ряд напруг* (водневу шкалу).

Якщо з напівелементів, в які входять два різних метали, скласти гальванічний елемент, то вищерозташований (з меншим потенціалом) в таблиці Д.1 додатку Д метал у порівнянні з нижчерозташований буде мати негативний потенціал і буде відігравати в такому гальванічному елементі **роль анода**.

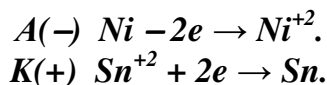
Знаючи стандартні електродні потенціали, можна, користуючись формулою Нернста (3.105), обчислити потенціали напівелементів при будь-яких активностях потенціалвизначаючих іонів.

### 3.3.1.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Обчислите ЕРС гальванічного елемента  $Ni/Ni^{+2} // Sn^{+2}/Sn$  в стандартних умовах, якщо  $E^0_{298}(Ni) = -0,25 \text{ В}$ ;  $E^0_{298}(Sn) = -0,14 \text{ В}$ .

**Рішення.**

ЕРС гальванічного елемента – це різниця потенціалів катода і анода. Роль анода виконує електрод, у якого потенціал більше негативний, у даному випадку це нікелевий електрод:



Тоді згідно (3.106)  $E = \varphi_K - \varphi_A = -0,14 - (-0,25) = 0,11 \text{ Вольт}$ .

**Відповідь: 0,11 Вольт.**

**Задача 2.** Обчислити потенціал електрода, що складається з мідної пластинки, опущеної в розчин солі міді з активністю іонів міді  $0,001 \text{ моль/л}$ , якщо  $E^0_{298}(Cu) = +0,34 \text{ В}$ .

**Рішення.**

Потенціал електрода розраховується за рівнянням Нернста (3.105)

$$\varphi = 0,34 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96\,485,34} \ln 0,001 = 0,34 - 0,089 = 0,251 \text{ В}.$$

**Відповідь: 0,251 Вольт.**

**Задача 3.** Обчислите електрорушійну силу гальванічного елемента  $Zn/Zn^{+2}(a=0,1) // Cu^{+2}(a=0,01)/Cu$ . Стандартні потенціали дорівнюють  $E^0_{298}(Zn) = -0,76 \text{ В}$ ,  $E^0_{298}(Cu) = +0,34 \text{ В}$ .

**Рішення.**

ЕРС гальванічного елемента розраховуємо за рівнянням (3.107)

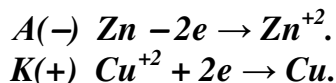
$$E = 0,34 + 0,76 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96\,485,34} \ln \frac{0,01}{0,1} = 1,1 - 0,03 = 1,07 \text{ В}.$$

**Відповідь: 1,07 Вольт.**

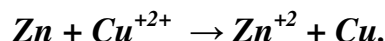
**Задача 4.** Які процеси перебігають на електродах гальванічного елемента  $Zn/Zn^{+2} // Cu^{+2}/Cu$ ?  $E^0_{298}(Zn) = -0,76 \text{ В}$ ,  $E^0_{298}(Cu) = +0,34 \text{ В}$ .

**Рішення.**

Роль анода виконує електрод, у якого потенціал більше негативний, у даному випадку це цинковий електрод. Тому



Загальна реакція має наступний вид



### 3.3.1.3 Приклади тестових завдань

1. На катоді протікає:  
А) окислювання; Б) відновлення; В) віддача електронів.
2. Потенціал мідного електрода, опущеного в розчин  $CuSO_4$ , залежить від:  
А) концентрації іонів міді; Б) тиску; В) об'єму розчину.
3. Анод у гальванічному елементі:  
А) є позитивно зарядженим; Б) є негативно зарядженим;  
В) не має заряду.
4. За нульове значення прийняли значення потенціалу (при стандартних умовах):  
А) каломельного електрода; Б) водневого електрода;  
В) хлорсрібного електрода.
5. На аноді протікає:  
А) приєднання електронів; Б) відновлення; В) окислювання.
6. Катод у гальванічному елементі:  
А) є позитивно зарядженим; Б) є негативно зарядженим;  
В) не має заряду.
7. ЕРС гальванічного елемента дорівнює:  
А)  $E = \varphi_k - \varphi_a$ ; Б)  $E = \varphi_k + \varphi_a$ ; В)  $E = \varphi_a - \varphi_k$ .
8. Нормальний стандартний потенціал електрода залежить від:  
А) концентрації іонів; Б) температури;  
В) природи електрода та електроліту.



### 3.3.1.4 Приклади розрахункових завдань

1. Обчислите потенціал електрода, що складається з мідної пластинки, опущеної в розчин солі міді з активністю іонів міді 0,01 моль/л, якщо  $E^0_{298}(\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$ .

2. Обчислите потенціал електрода, що складається з цинкової пластинки, опущеної в розчин солі цинку з активністю іонів цинку 2 моль/л, якщо  $E^0_{298}(\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ .

3. Обчислите потенціал електрода, що складається з олов'яної пластинки, опущеної в розчин солі олова з активністю іонів олова 0,1 моль/л, якщо стандартний потенціал олова дорівнює  $-0,13 \text{ В}$ .

4. Обчислите ЕРС гальванічного елемента  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  в стандартних умовах, якщо  $E^0_{298}(\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$ ;  $E^0_{298}(\text{Co}) = -0,28 \text{ В}$ .

5. Обчислите електрорушійну силу гальванічного елемента  $\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}(a=0,1)/\text{Cu}^{+2}(a=0,1)/\text{Cu}$ , якщо  $E^0_{298}(\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ ;  $E^0_{298}(\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$ .

6. Обчислите ЕРС гальванічного елемента  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  в стандартних умовах, якщо  $E^0_{298}(\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$ ;  $E^0_{298}(\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$ .

7. Обчислите ЕРС гальванічного елемента  $\text{Mg}/\text{Mg}^{+2}/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  в стандартних умовах, якщо  $E^0_{298}(\text{Mg}) = -2,27 \text{ В}$ ;  $E^0_{298}(\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ .

8. Які процеси протікають на електродах при роботі гальванічного елемента, що складає з магнієвого й залізного електрода, якщо  $E^0_{298}(\text{Mg}) = -2,27 \text{ В}$ , а  $E^0_{298}(\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$ ?

9. Які процеси протікають на електродах при роботі гальванічного елемента, що складає зі свинцевого й залізного електрода, якщо  $E^0_{298}(\text{Pb}) = -0,14 \text{ В}$ , а  $E^0_{298}(\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$ ?

### 3.3.2 Розділ 5. Хімічна кінетика

#### 3.3.2.1 Загальні теоретичні положення

Хімічна кінетика встановлює закони, що визначають швидкість хімічних процесів, з'ясовує роль різних чинників, що впливають на швидкість і механізм реакцій.

Швидкість гомогенної реакції (яка відбувається в одній фазі по всьому об'єму) відносять до одиниці об'єму, а швидкість гетерогенної реакції (яка відбувається на поверхні розподілу фаз) відносять до одиниці поверхні.

**Швидкістю гомогенної реакції** називають зміну кількості речовини в одиницю часу в одиниці об'єму:

$$v = \pm \frac{dn}{Vdt} = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (3.108)$$

де  $v$  – миттєва (істинна) швидкість реакції,  
 $n$  – число молей речовини – учасника реакції;  
 $C$  – концентрація;  
 $t$  – час;  
 $V$  – об'єм.

Знак “плюс” застосовують, якщо йдеться про концентрації кінцевих речовин (вони збільшуються), знак “мінус” – для концентрацій початкових речовин (вони зменшуються).

**Середня швидкість реакції** розраховується за рівнянням:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V\Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}. \quad (3.109)$$

Найчастіше говорять про **істинну швидкість реакції, виражену через концентрації початкових речовин**, тому її визначають як від'ємну похідну від концентрації початкової речовини за часом при сталому об'ємі системи:

$$v = - \frac{dC}{dt}. \quad (3.110)$$

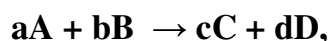
Загальноприйняте вимірювати швидкість реакції **в молях на літр-секунду**, хоча припустимі і інші одиниці часу.

**Швидкість реакції залежить** від

- природи реагуючих речовин,
- концентрацій реагуючих речовин,
- температури,
- наявності каталізатора,
- природи розчинника (якщо йдеться про реакції в розчині).

З часом швидкість реакції зменшується, що пояснюється дуже просто – чим менше залишилось молекул початкових речовин, тим менша кількість їх зіткнень за одиницю часу, тобто зменшення концентрацій реагентів приводить до зменшення швидкості реакції. В 1867 році Гульдберг і Вааге сформулювали правило, яке одержало назву закону дії мас – **за сталої температури швидкість гомогенної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам цих речовин в рівнянні реакції.**

Відповідно до закону дії мас, швидкість хімічної реакції



визначається рівнянням

$$v = kC_A^a C_B^b, \quad (3.111)$$

де  $C_A$  і  $C_B$  – концентрації реагуючих речовин;

$k$  – константа швидкості реакції.

Вираз (3.111) називають **основним постулатом хімічної кінетики**.

**Фізичний зміст константи швидкості  $k$**  можна встановити, якщо прийняти всі концентрації рівними одому молю на літр. Тоді константа швидкості хімічної реакції дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин, рівних одиниці.

Константа швидкості, як і швидкість, залежить від

- природи реагуючих речовин,
- температури,
- наявності каталізатора,

але не залежить від концентрації.

**Порядок реакції** визначається сумою показників ступенів при концентраціях, що входять у кінетичне рівняння швидкості хімічної реакції.

Реакції можуть бути :

- першого порядку  $v = kC$ ,
- другого порядку  $v = kC^2$ ,
- третього порядку  $v = kC^3$ ,

а також **нульового і дрібного порядку**.

Дрібний порядок характерний для складних реакцій, що протікають через проміжні стадії. Нульовий порядок спостерігається в таких гетерогенних реакціях, у яких швидкість підведення речовини більше швидкості його витрати. У реакціях нульового порядку швидкість має постійну величину і не залежить від концентрацій ( $v = k = const$ ).

Реакції звичайно характеризують

- **кінетичним рівнянням**, що дозволяє розрахувати константу швидкості в будь-який момент часу від її початку, і

- **часом напівперетворення  $t_{1/2}$** , що визначає час, за який початкова концентрація реагуючої речовини зменшується вдвічі.

Для **реакції нульового порядку** константу швидкості реакцій виражають за рівнянням:

$$k = \frac{C_0 - C}{t}. \quad (3.112)$$

Розмірність  $k$  – моль на літр - секунда.

Рівняння для визначення часу напівперетворення реакції нульового порядку має вигляд

$$t_{1/2} = C_0/(2k). \quad (3.113)$$

Вираз константи швидкості для **реакції першого порядку**

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (3.114)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції першого порядку;  
 $C_0$  – концентрація початкової речовини в початковий момент часу;  
 $C$  – концентрація вихідної речовини в момент часу  $t$  від початку реакції.

Розмірність константи швидкості реакції першого порядку  $k$  складає  $[\text{с}^{-1}]$ , тобто розмірність  $k$  не залежить від способу вираження концентрації.

**Рівняння для визначення часу напівперетворення** в реакції першого порядку має вигляд:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0,5C_0} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (3.115)$$

Останнє рівняння вказує, що для реакції першого порядку час напівперетворення не залежить від початкової концентрації реагуючої речовини. Яку б початкову концентрацію не взяти, половина її прореагує за однаковий час.

Для реакції другого порядку рівняння для визначення  $k$  має вид

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}, \quad (3.116)$$

а час напівперетворення розраховується за рівнянням

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (3.117)$$

Розмірність константи швидкості реакції другого порядку  $k$  – літр на моль-секунда.

**Швидкість (і константа швидкості) хімічної реакції залежить від температури.** Як правило, при підвищенні температури швидкість зростає. Виключення складають деякі реакції третього порядку.

Орієнтовано залежність константи швидкості від температури виражають емпіричним правилом Вант-Гоффа: **підвищення температури на  $10^\circ$  збільшує швидкість реакції (константу швидкості реакції) в 2 ... 4 рази:**

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (3.118)$$

де  $v_1$  та  $v_2$  – швидкості реакції при температурах  $T_1$  та  $T_2$  ( $t_1$  та  $t_2$ );

$k_1$  та  $k_2$  – відповідні константи швидкості;  
 $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який лежить в межах 2...4.

Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості  $\gamma$  перестає бути сталим, наближуючись до одиниці.

Більш точну залежність константи швидкості реакції від температури відображає *рівняння Арреніуса*

$$\ln k = B - \frac{A}{T}, \quad (3.119)$$

де  $k$  – константа швидкості хімічної реакції;  
 $A, B$  – індивідуальні емпіричні константи, характерні для даної реакції

Важливе значення в хімічній кінетиці відіграє **енергія активації** – мінімальний (порівняно з середньою величиною) надлишок енергії частинок реагуючої речовини в момент їх участі в акті хімічного перетворення.

Енергію активації можна обчислити за рівнянням

$$E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (3.120)$$

де  $k_{T_1}$  – константа швидкості реакції при температурі  $T_1$ ;

$k_{T_2}$  – константа швидкості реакції при температурі  $T_2$ .

### 3.3.2.2 Приклади розв'язання розрахункових завдань

**Задача 1.** Обчисліть енергію активації реакції  $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ , якщо при температурі  $T_1 = 922 \text{ K}$  константа швидкості реакції  $k_1 = 2,72$ , а при  $T_2 = 1065 \text{ K}$  –  $k_2 = 85,3$ .

**Рішення.**

Енергію активації реакції можна обчислити за рівнянням (3.120):

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 922 \cdot 1065}{1065 - 922} \ln \frac{85,3}{2,72} = 196703 \text{ Дж/моль.}$$

**Відповідь:** 196,7 кДж/моль.

**Задача 2.** Константа швидкості деякої реакції першого порядку дорівнює  $5 \times 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ . Скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за час 50 секунд?

**Рішення.**

Кінетичне рівняння реакції першого порядку (3.114) можна представити у наступному вигляді

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x},$$

де  $C_0$  – початкова концентрація;

$C$  – концентрація в даний момент часу;

$C_x$  – витрата речовини, тобто  $C_x = C_0 - C$ .

З цього рівняння виразимо

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt.$$

Тоді 
$$\ln \frac{C_0}{C} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 50 = 0,025.$$

Звідси 
$$\frac{C_0}{C} = e^{0,025} = 1,025.$$

Тоді концентрація початкової речовини через 50 секунд складе

$$C = 100 / 1,025 = 97,56 \%,$$

а витрати початкової речовини дорівнюють

$$C_x = 100 - 97,56 = 2,44 \%.$$

**Відповідь:** 2,44 %.

**Задача 3.** У скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від  $T_1 = 298 \text{ К}$  до  $T_2 = 338 \text{ К}$ , якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2?

**Рішення.**

Для рішення задачі скористаємося правилом Вант-Гоффа (3.118):

$$\frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{338-298}{10}} = 2^4 = 16.$$

**Відповідь:** Швидкість реакції зросте у 16 разів.

### 3.3.2.3 Приклади розрахункових завдань

1. Обчислите енергію активації реакції, якщо при температурі  $T_1 = 386\text{K}$  константа швидкості реакції  $k_1 = 0,672$ , а при  $T_2 = 506\text{K}$  –  $k_2 = 2,8$ .

2. У скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від  $T_1 = 298\text{K}$  до  $T_2 = 318\text{K}$ , якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2?

3. Константа швидкості реакції першого порядку дорівнює  $0,052\text{ мін}^{-1}$ . Скільки відсотків вихідної речовини прореагує за 10 мінут?

4. Константа швидкості деякої реакції при температурі  $325\text{K}$  дорівнює  $3 \times 10^{-3}\text{ сек}^{-1}$ . Чому дорівнює константа швидкості цієї реакції при підвищенні температури на  $40\text{K}$ , якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2?

5. У скільки разів зросте швидкість реакції при підвищенні температури від  $298\text{K}$  до  $373\text{K}$ , якщо енергія активації дорівнює  $125,6\text{ кДж/моль}$ ?

6. Константа швидкості деякої реакції першого порядку дорівнює  $5 \times 10^{-4}\text{ сек}^{-1}$ . Скільки часу необхідно для того, щоб прореагувало  $10\%$  вихідної речовини?

7. Константа швидкості деякої реакції при температурі  $325\text{K}$  дорівнює  $8 \times 10^{-3}\text{ сек}^{-1}$ . У скільки разів збільшиться константа швидкості цієї реакції при підвищенні температури на  $40\text{K}$ , якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3?

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Поляков О. Є.** Скорочений курс лекцій з фізичної хімії / О. Є. Поляков, А. А. Кузнєцов, А.П. Авдєєнко – Краматорськ : ДДМА, 2002. – 312 с. ISBN 5-7763-1840-8.
2. **Киреев В. А.** Курс физической химии / В.А. Киреев. – М. : Химия, 1975.– 688 с.
3. **Посыпайко В.И.** Аналитическая химия и технический анализ / В.И. Посыпайко, Н.А. Васина. – М: Высшая. школа, 1979. – 384с.
4. **Жуховицкий А. А.** Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Металлургия, 1987. – 775 с.
5. **Філенко О. Г.** Збірник задач з фізичної хімії / О.Г. Філенко. – Київ : Вища школа, 1973.– 178 с.
6. **Wagman D.D.** The NBS tables of chemical thermodynamic properties / D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Baily, K.L. Churney, R.L. Nuttall // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1982. Vol. 11, Suppl. 2. – 407p.
7. **Мищенко К.П.** Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 216 с.
8. **Лидин Р.А.** Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 320с.
9. **Гороновский И.Т.** Краткий справочник по химии / И.Т.Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некрячу – К.: Наукова думка, 1987. – 832 с.



## Додаток А

### Термодинамічні властивості деяких речовин\*

Таблиця А.1

У таблиці наведено такі умовні позначення:

- $\Delta H^{\circ}_{298}$  – ентальпія утворення 1 молю сполуки з простих речовин в стандартних умовах (P=101325 Па ;T=298,15 K);
- $S^{\circ}_{298}$  – ентропія 1 молю речовини в стандартних умовах (P = 101325 Па; T=298,15 K);
- $\Delta H_{пер}$  – ентальпія переходу 1 молю речовини із однієї фази в іншу;
- $T_{пер}$  – температура фазового перетворення речовини;
- т, г, р – твердий, газоподібний або рідкий стан речовини;
- т( $\alpha$ ), т( $\beta$ ), т( $\gamma$ ) – поліморфні модифікації твердої речовини;
- Роз – речовина розкладається під час нагрівання.

Речовина	Молярна маса, г/моль	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·K)	Фаза	$T_{пер}$ , K	$\Delta H_{пер}$ , кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·K)				Температурний інтервал, K
								a	b	c	d	
<b>ПРОСТІ РЕЧОВИНИ</b>												
Ag	107,8700	0	0	42,55	т	1234	11,3	23,97	5,27	–	–0,25	298–1234
Al	26,9815	0	0	28,33	т	933	10,5	20,67	12,39	–	–	273–932
As <sub>сірий</sub>	74,9216	0	0	35,1	т	1087 <sup>36ат</sup>	6,9	23,28	5,74	–	–	298–800
B	10,8110	0	0	5,86	т	2573	22,2	16,78	9,04	–	–7,49	298–1700
Bi	208,9800	0	0	56,74	т	544,45	11,1	18,79	22,59	–	–	298–544,5
C <sub>(графіт)</sub>	12,0112	0	0	5,74	т	–	–	16,86	4,77	–	–8,54	298–2300
C <sub>(алмаз)</sub>	12,0112	+1,895	+2,900	2,377	т	–	–	9,12	13,22	–	–6,19	298–1200
Cd	112,4000	0	0	51,76	т	594,1	6,11	22,22	12,3	–	–	273–594
Co	58,9332	0	0	30,04	т( $\alpha$ )	718	0,45	19,83	16,75	–	–	298–718
Co	58,9332	–	–	30,71	т( $\beta$ )	1394	–	10,466	58,984	–66,333	1,572	718–1394
Co	58,9332	–	–	–	т( $\beta$ )	1768	16,2	–58,947	37,279	–	962,38	1500–1768
Cr	51,9960	0	0	23,77	т	2163	16,4	24,43	9,87	–	–3,68	295–2000
Cu	63,5400	0	0	33,150	т	1356	13	22,64	6,28	–	–	298–1357
Fe	55,8470	0	0	27,28	т( $\alpha$ )	1033	0	17,24	24,77	–	–	298–700

Речовина	Молярна маса, г/моль	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	Фаза	$T_{пер}, K$	$\Delta H_{пер}$ , кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
								<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
Fe	55,8470	–	–	–	т(β)	1184	0,9	–33783,834	39609,51	–	73231,72	1033–1184
Fe	55,8470	–	–	–	т(γ)	1665	0,84	24,267	8,284	–	–	1184–1665
Fe	55,8470	–	–	–	т(δ)	1812	13,8	24,393	10,042	–	–	1665–1812
H <sub>2</sub>	2,0160	0	0	130,684	г	–	–	27,28	3,26	–	0,5	298–3000
Hg	200,5900	0	0	76,02	р	630,25	59,4	26,94	–	–	0,79	298–629,9
Mg	24,3120	0	0	32,68	т	924	7,32	22,3	10,63	–	–0,42	298–920
Mn	54,9380	0	0	32,01	т(α)	980	2,254	23,85	14,14	–	–1,59	298–980
Mn	54,9380	–	–	34,39	т(β)	1360	2,166	24,553	11,850	–	–	980–1360
Mn	54,9380	+1,55	+1,42	32,43	т(γ)	1411	1,908	24,503	11,98	–	–	1360–1411
Mn	54,9380	–	–	–	т(δ)	1519	13,50	23,676	14,88	–	–	1411–1517
Mo	95,9400	0	0	28,66	т	2893	27,9	21,67	6,95	–	–	298–2890
N <sub>2</sub>	28,0134	0	0	191,61	г	–	–	27,88	4,27	–	–	298–2500
Nb	92,9060	0	0	36,40	т	2773	26,8	23,83	3,94	–	–	298–1827
Ni	58,7100	0	0	29,87	т(α)	631	0,585	16,99	29,46	–	–	298–631
Ni	58,7100	–	–	–	т(β)	1728	17,489	–21,414	9,678	–	13,144	631–1728
O <sub>2</sub>	31,9988	0	0	205,138	г	–	–	31,46	3,39	–	–3,77	298–3000
Р білий	30,9738	0	0	41,09	т	317,29	0,658	23,82	–	–	–	273–317
Р черв. тр.	30,9738	–17,6	–12,1	22,80	т	866	16,736	16,95	14,89	–	–	298–870
Р чорний	30,9738	–39,3	–33,421	22,677	т	–	–	–	–	–	–	–
Pb	207,1900	0	0	64,81	т	600,4	5,19	24,23	8,71	–	–	298–601
S ромб	32,0640	0	0	31,80	т(α)	386	1,63	22,68	–	–	–	273–368
S монокл	32,0640	0,38	0,19	32,55	т(β)	392	1,38	23,64	–	–	–	368–392
Sb	121,7500	0	0	45,69	т	903,7	20	23,1	7,28	–	–	273–900
Si	28,0860	0	0	18,83	т	1688	49,789	22,82	3,86	–	–3,54	298–1685
Sn срілий	118,6900	–2,09	+0,13	44,14	т(α)	287,15	2,079	–	–	–	–	–
Sn білий	118,6900	0	0	51,55	т(β)	505,1	7,196	21,59	18,1	–	–	298–505

Речовина	Молярна маса, г/моль	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	Фаза	$T_{пер}$ , К	$\Delta H_{пер}$ , кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
								<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
Ta	180,9480	0	0	41,51	Г	3287	34,727	24,22	3,452	-	-	298–1673
Ti	47,9000	0	0	30,63	Г(α)	1155	4,184	21,1	10,54	-	-	298–1155
Ti	47,9000	-	-	-	Г(β)	1941	15,062	31,40	-	-	-	1155–2000
V	50,9420	0	0	28,91	Г	2202	23,0	26,122	0,637	3,057	-0,187	298–2202
W	183,8500	0	0	32,64	Г	3695	61,504	22,91	4,69	-	-	298–2500
Zn	65,3700	0	0	41,63	Г	692,7	7,026	22,38	10,04	-	-	298–692,7
Zr	91,2200	0	0	38,99	Г(α)	968	3,681	21,97	11,63	-	-	298–1135
<b>ОКСИДИ</b>												
Ag <sub>2</sub> O	231,7394	-31,05	-11,20	121,3	Г	1088	15,480	55,48	29,46	-	-	298–500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,9612	-1675,7	-1582,3	50,92	Г(α)	2326	112,968	114,55	12,89	-	-34,31	298–1800
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,8414	-656,97	-576,215	107,1	Гарсенолит	551	24,267	35,02	203,34	-	-	298–548
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,8414	-654,8	-576,965	117	Гклаудетит	587	22,594	59,83	175,73	-	-	298–582
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,6202	-1272,77	-1193,65	53,97	Г	723	24,560	36,53	106,32	-	-5,48	298–723
BaO	153,3394	-553,5	-525,1	70,42	Г	2193	424,3 <sup>возг</sup>	53,3	4,35	-	-8,28	298–1270
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	465,9582	-573,88	-493,7	151,5	Г	1098	16,317	103,51	33,47	-	-	298–978
CO	28,0106	-110,525	-137,168	197,674	Г	-	-	28,41	4,1	-	-0,46	298–2500
CO <sub>2</sub>	44,0100	-393,509	-394,359	213,74	Г	-	-	44,14	9,04	-	-8,54	298–2500
CaO	56,0796	-635,09	-604,03	39,75	Г	2900	52,3	49,62	4,52	-	-6,95	298–1800
CdO	128,3994	-258,2	-228,4	54,8	Г	Роз.	-	48,24	6,38	-	-4,9	298–1500
CoO	74,9326	-237,94	-214,20	52,97	Г	400	-	-122,471	555,324	-66,333	49,089	298–400
CoO	74,9326	-	-	-	Г	2090	40	58,759	-10,766	-	-4,373	400–2090
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151,9902	-1139,7	-1058,1	81,2	Г	2705	125,0	119,37	9,2	-	-15,65	298–1800
Cu <sub>2</sub> O	143,0794	-168,6	-146,0	93,14	Г	1517	65,6	56,57	29,29	-	-	298–1500
CuO	79,5394	-157,3	-129,7	42,63	Г	1500	49	43,83	16,77	-	-5,88	298–1359
FeO	71,8464	-264,847	-244,299	60,8	Г	1650	31	58,51	-8,712	9,120	-9,463	298–1650
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231,5386	-1118,4	-1015,4	146,4	Г(α)	848	-	-115,989	1395,34	2301,34	15,275	298–848
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,6922	-824,2	-742,2	87,40	Г(α)	955	0	-14,059	591,386	-824,867	2,841	298–955

Речовина	Молярна маса, г/моль	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	Фаза	$T_{пер}, K$	$\Delta H_{пер}$ , кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
								<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,6922	–	–	91,8	т(γ)	–	–	113,637	43,835	–	–16,273	298–1000
H <sub>2</sub> O	18,0154	–285,830	–237,129	69,91	р	373,15	40,655	39,02	76,64	–	11,96	273–380
H <sub>2</sub> O	18,0154	–241,818	–228,572	188,825	г	–	–	30	10,71	–	0,33	298–2500
HgO	216,5894	–90,83	–58,539	70,29	Тчервон	500роз	–	36,04	29,64	–	–	298–800
MgO	40,3114	–601,70	–569,43	26,94	т	3098	77,404	48,98	3,14	–	–11,44	298–3000
MnO	70,9374	–385,22	–362,90	59,71	т	2120	40	46,48	8,12	–	–3,68	298–1800
MnO <sub>2</sub>	86,9368	–520,03	–465,14	53,05	т	Роз	–	69,45	10,21	–	–16,23	298–523
MoO <sub>3</sub>	143,9382	–745,09	–667,97	77,74	т	1074	48,952	56,9	56,5	–	–	298–1074
NO <sub>2</sub>	46,0055	+33,18	+51,31	240,06	г	–	–	41,16	11,33	–	–7,02	298–1500
N <sub>2</sub> O	44,0128	+82,05	+104,20	219,85	г	–	–	45,69	8,62	–	–8,53	298–2000
Na <sub>2</sub> O	61,9790	–414,22	–375,46	75,06	т	1405	35,982	77,11	19,33	–	–12,59	298–1000
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265,8090	–1899,5	–1766,0	137,24	т	1753	103,261	91,61	118,1	–	–	298–2275
NiO	74,7094	–239,7	–211,7	37,99	т	2228	42	–20,88	157,23	–	16,28	298–525
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	283,8892	–2984,0	–26977	228,86	т	693	37,237	93,3	407,19	–	–	298–630
PbO	223,1894	–218,99	–188,93	66,5	Тчерв	813	0,418	36,15	32,47	–	–	298–760
PbO	223,1894	–217,32	–187,89	68,70	Тжовт	1159	25,522	37,87	26,78	–	–	298–1000
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	685,5676	–718,4	–601,2	211,3	т	1103	–	177,49	34,39	–	–29,29	298–1500
SO <sub>2</sub>	64,0628	–296,83	–300,194	248,22	г	–	–	46,19	7,87	–	–7,7	298–2000
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	582,9964	–1440,6	–1268,1	220,9	Ткубіч	845	13,388	184,1	132,22	–	–	298–845
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	582,9964	–1417,1	–1253,0	246,0	Торторомб	929	110,039	184,1	132,22	–	–	845–929
SiO <sub>2</sub>	60,0848	–910,94	–856,64	41,84	Ткварц	846	0,627	46,99	34,31	–	–11,3	298–846
SiO <sub>2</sub>	60,0848	–909,48	–855,43	42,68	Ткрістоб	515	1,297	17,91	88,12	–	–	298–515
SiO <sub>2</sub>	60,0848	–909,06	–855,26	43,5	Ттрідіміт	390	0,292	13,68	103,76	–	–	298–390
SiO <sub>2</sub>	60,0848	–903,49	–850,71	46,86	Тскло	2001	7,698	56,02	15,41	–	–14,44	298–2000
SnO	134,6894	–285,6	–256,9	56,5	т	Роз.	–	39,96	14,64	–	–	298–1200
SnO <sub>2</sub>	150,6888	–580,7	–519,6	52,3	т	2273	–	73,85	10,04	–	–21,59	298–1500
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	441,8930	–2046,0	–1911,2	143,1	т	2058	–	122,3	41,9	–	–	298–2058

Речовина	Молярна маса, г/моль	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	Фаза	$T_{пер}$ , К	$\Delta H_{пер}$ , кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
								<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
TiO	63,8994	-519,7	-495,0	50	Г	2053	54,392	44,25	15,07	-	-7,79	298-1264
TiO <sub>2</sub>	79,8988	-939,7	-884,5	49,92	Г	2143	-	75,04	-	-	-17,63	298-2000
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	149,8822	-1218,8	-1139,3	98,3	Г	2230	112,0	125,578	12,559	-	-25,177	298-2230
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181,8810	-1550,6	-1419,5	131,0	Г	951	65,0	148,989	34,933	-	-28,272	298-951
WO <sub>3</sub>	231,8482	-842,87	-764,03	75,90	Г	1746	73,429	87,65	16,17	-	-17,5	298-1050
ZnO	81,3694	-348,28	-318,30	43,64	Г	2250	70	48,99	5,1	-	-9,12	298-1600
ZrO <sub>2</sub>	123,2188	-1100,56	-1042,79	50,38	Г	1448	6,903	69,62	7,53	-	-14,06	298-1480
<b>СУЛЬФІДИ</b>												
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	246,0352	-169,0	-168,6	163,6	Г	583	-	23,44	-	-	-	298-540
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	514,1520	-143,1	-140,6	200,4	Г	1050	-	120,99	25,54	-	-	298-1023
CdS	144,4640	-161,9	-156,5	64,9	Г	1748	213,5	53,97	3,77	-	-	298-1273
CoS	90,9972	-82,8	-	-	Г	1390	30	45,752	14,248	-	-	298-1390
Cu <sub>2</sub> S	159,1440	-79,5	-86,2	120,9	Г <sub>монокл</sub>	1400	12,8	17,070	163,596	-	9,791	298-376
FeS	87,9110	-100,0	-100,4	60,29	Г(α)	1463	32,34	32,533	19,161	-	71,547	298-1463
FeS <sub>2</sub>	119,9750	-178,2	-166,9	52,93	Г <sub>пирит</sub>	-	-	72,387	8,851	-	-11,428	298-1000
H <sub>2</sub> S	34,0800	-20,63	-33,56	205,79	Г	-	-	29,37	15,4	-	-	298-1800
HgS	232,6540	-58,2	-50,6	82,4	Г <sub>черв</sub>	618	17,991	43,84	15,27	-	-	298-600
MnS	87,0020	-214,2	-218,4	78,2	Г <sub>зелен</sub>	1803	25	47,7	7,53	-	-	298-1800
MoS <sub>2</sub>	160,0680	-235,1	-225,9	62,59	Г	2273	-	46,89	56,52	-	-	298-2273
NiS	90,7740	-82,0	-79,5	52,97	Г	1250	30	46,002	17,138	-	-3,513	298-660
PbS	239,2540	-100,4	-98,7	91,2	Г	1350	-	46,74	9,2	-	-	298-1392
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	339,6920	-174,9	-173,6	182,0	Г <sub>чорн</sub>	857,65	79,077	101,29	55,23	-	-	273-820
SnS	150,7540	-100	-98,3	77,0	Г	1154	31,589	35,69	31,3	-	3,77	298-875
SnS <sub>2</sub>	182,8180	-82,424	-74,090	87,445	Г	1143 <sup>40атм</sup>	-	64,937	17,585	-	-	298-1000
TiS <sub>2</sub>	112,0280	-425,094	-420,291	78,37	Г	420	-	33,829	114,767	-	-	298-420
ZnS	97,4340	-192,63	-200,719	58,66	Г <sub>сфалер</sub>	1293	0,29	48,673	5,766	-	-4,118	298-1293
ZnS	97,4340	-205,98	-201,29	57,7	Г <sub>вюрцит</sub>	2100	63	49,776	4,467	-	-4,647	1293-2100

Речовина	Молярна маса, г/моль	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	Фаза	$T_{пер}, K$	$\Delta H_{пер}$ , кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
								<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
<b>КАРБИДИ</b>												
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	143,9596	-208,8	-196,2	88,95	т	2373	-	100,8	132,3	-	-	298-600
B <sub>4</sub> C	55,2552	-71	-71	27,11	т	2623	-	96,24	22,6	-	-44,87	298-1373
CaC <sub>2</sub>	64,1024	-59,8	-64,9	69,96	т	723	5,564	68,62	11,88	-	-8,66	298-720
Fe <sub>3</sub> C	179,5522	+25,104	+18,794	108,365	т(α)	485	7,029	103,866	-62,594	237,323	-	298-485
Fe <sub>3</sub> C	179,5522	-	-	-	т(β)	1500	46,0	92,717	25,038	-	20,911	485-1500
Mn <sub>3</sub> C	176,8252	+4,6	+5,4	98,7	т	1310	13,14	95,82	30,471	-	-10,138	298-1310
NbC	104,9172	-138,9	-136,8	35,40	т	3660	-	33,24	6,24	-	-4,3	298-3373
SiC	40,0972	-65,3	-62,8	16,61	т(β)	3100	473,0	37,38	12,56	-	-12,85	298-1700
TiC	59,9112	-184,5	-180,7	24,23	т	3054	-	49,52	3,349	-	-14,98	298-300
VC <sub>0,88</sub>	61,5119	-101,7	-99,2	25,9	т	2898	-	46,365	7,569	-	-14,694	298-3000
VC	62,9522	-104,6	-101,9	24,9	т	3073	-	38,43	13,81	-	-8,16	298-1700
WC	195,8612	-40,54	-39,492	34,727	т	3054	-	33,4	9,08	-	-8,16	298-3000
ZrC	103,2312	-202,9	-199,6	33,30	т	4008	-	54,84	2,22	-	-110,5	298-3000
<b>КАРБОНАТИ ТА ГІДРОКСИДИ</b>												
BaCO <sub>3</sub>	197,3494	-1216,3	-1137,6	112,1	т	1079	18,8	86,9	48,95	-	-11,97	298-1040
CaCO <sub>3</sub>	100,0894	-1206,92	-1128,79	92,9	т	1603	-	104,52	21,92	-	-25,94	298-1200
CdCO <sub>3</sub>	172,4094	-750,6	-669,4	92,5	т	Роз.	-	47,73	119,3	-	-	298-900
FeCO <sub>3</sub>	115,8564	-740,57	-666,67	92,9	т	Роз.	-	48,66	112,13	-	-	298-855
MgCO <sub>3</sub>	84,3214	-1095,8	-1012,1	65,7	т	Роз.	-	77,91	57,74	-	-17,41	298-750
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,9890	-1130,68	-1044,44	134,98	т	1118	1604	70,63	135,6	-	-	298-723
PbCO <sub>3</sub>	267,1994	-699,1	-625,5	131,0	т	Роз.	-	51,84	119,66	-	-	298-800
MnCO <sub>3</sub>	114,9474	-894,1	-816,7	85,8	т	Роз.	-	92,01	38,91	-	-19,62	298-700
ZnCO <sub>3</sub>	125,3794	-812,78	-731,52	82,4	т	Роз.	-	38,91	138,07	-	-	298-500
Ca(OH) <sub>2</sub>	74,0948	-986,09	-898,49	83,39	т	Роз.	-	105,19	12,01	-	-19	360-600
Mg(OH) <sub>2</sub>	58,3268	-924,54	-833,51	63,18	т	Роз.	-	46,99	102,85	-	-	298-541
CaSiO <sub>3</sub>	116,1642	-1634,94	-1549,66	81,92	т	1813	5,4	111,54	15,1	-	-27,30	298-1450

Речовина	Молярна маса, г/моль	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	Фаза	$T_{пер}$ , К	$\Delta H_{пер}$ , кДж/моль	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2 + d \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
								<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
<b>ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ</b>												
CH <sub>4</sub>	16,0432	-74,81	-50,72	186,264	г	-	-	14,32	74,66	-17,43	-	298-1500
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,0384	+226,73	+209,20	200,94	г	-	-	26,44	66,65	-26,48	-	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,0544	+52,26	+68,15	219,56	г	-	-	11,32	122,01	-37,9	-	298-1500
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,0704	-84,68	-32,82	229,60	г	-	-	5,75	175,11	-57,85	-	298-1500
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,0956	-103,85	-23,53	269,91	г	-	-	1,72	270,75	-94,48	-	298-1500
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,1222	-126,12	-17,19	310,12	г	-	-	18,23	303,56	-92,65	-	298-1500
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,1118	49,03	124,38	173,26	рбензол	353,1	30,72	59,5	255,01	-	-	281-353
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,1118	82,93	129,68	269,2	Гбензол	-	-	-21,09	400,12	-169,87	-	298-1000
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,1384	12,01	113,77	220,96	ртолуол	383,63	33,18	59,62	326,98	-	-	281-382
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,1384	50	122,03	320,66	Гтолуол	-	-	-21,59	476,85	-190,36	-	298-1000
CH <sub>3</sub> OH	32,0426	-238,66	-166,27	126,8	р	337,6	35,21	81,2	-	-	-	298
CH <sub>3</sub> OH	32,0426	-200,66	-161,96	239,81	г	-	-	15,28	105,2	-31,04	-	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,0520	-484,09	-389,36	159,83	р <sub>укс. к-та</sub>	390,9	23,70	123,6	-	-	-	298
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,0520	-434,84	-376,68	282,5	Г <sub>укс. к-та</sub>	-	-	14,82	196,7	-77,7	-	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,0698	-277,69	-174,78	160,7	р	351,29	38,56	112,3	-	-	-	298
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,0698	-235,10	-168,49	282,70	г	-	-	10,99	204,7	-74,2	-	298-1000

Примітка. \* – Термодинамічні властивості речовин наведено на основі даних робіт [6–9].

## Додаток Б

### Деякі фізико-хімічні константи

Таблиця Б.1

Назва константи	Величина константи
Авогадро число, $N_A$	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Больцмана стала, $k$	$1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Стандартний тиск	101325 Па
Об'єм 1 моля ідеального газу при н.у.	22,41 дм <sup>3</sup> (л)
Планка стала, $h$	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Температура плавлення льоду при н.у.	273,15 К
Універсальна газова стала, $R$	8,314 Дж/(моль·К)
Прискорення вільного падіння, $g$	9,807 м/с <sup>2</sup>
Фарадея число, $F$	$9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль



## Додаток В

### Деякі властивості логарифмів і інтегралів

Логарифмом числа  $N$  за основою  $a$  називається показник ступеня  $x$ , у яку потрібно звести  $a$ , щоб одержати число  $N$ . Або число  $x$  називається логарифмом числа  $N$  за основою  $a$ , якщо  $a^x=N$ . Позначення  $\log_a N=x$ .

Запис  $\log_a N=x$  рівнозначний запису  $a^x=N$ .

Логарифми за основою  $e$  ( $e=2,71828047$ ) називають *натуральними логарифмами*. Замість  $\log_e x$  прийнято писати  $\ln x$ .

Запис  $\log_e x=N$  рівнозначний запису  $e^N=x$ .

З логарифмами можна робити наступні дії

$$\log(ab) = \log a + \log b \qquad \log a^m = m \log a \qquad \log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log \sqrt[m]{a} = \frac{\log a}{m} \qquad \log(a+b) \neq \log a + \log b.$$

#### Деякі невизначені інтеграли

$$\int 1 dx = x + C \qquad \int k dx = kx + C \qquad \int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C$$

$$\int x dx = \frac{x^2}{2} + C \qquad \int e^x dx = e^x + C \qquad \int \sqrt{x} dx = \frac{2\sqrt{x^3}}{3} + C$$

$$\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C \qquad \int \sqrt[n]{x} dx = \frac{nx^{\sqrt[n]{x}}}{n+1} + C \qquad \int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (x \neq -1)$$

$$\int \frac{dx}{x^n} = \int x^{-n} dx = \frac{x^{-n+1}}{-n+1} + C = -\frac{1}{(n-1)x^{n-1}} + C$$

**Додаток Д**  
**Нормальні (стандартні) електродні потенціали при 298К**

Таблиця Д.1

Електрод	Електродна реакція	Потенціал E°, В
<i><b>Електроди, оборотні відносно катіона</b></i>		
Li / Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Li	-3,045
Rb / Rb <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Rb	-2,925
K / K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = K	-2,924
Cs / Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Cs	-2,923
Ba / Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ba	-2,905
Sr / Sr <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sr	-2,888
Ca / Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2,866
Na / Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Na	-2,714
Mg / Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2,363
Sc / Sc <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Sc	-2,077
Be / Be <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Be	-1,847
Al / Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al	-1,660
Mn / Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn	-1,179
Cr / Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cr	-0,913
Zn / Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0,760
Fe / Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0,440
Cd / Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd	-0,400
Co / Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0,277
Ni / Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni	-0,250
Sn / Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn	-0,136
Pb / Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb	-0,126
H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	0,000
Sb / Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Sb	+0,2
Bi / Bi <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Bi	+0,23
Cu / Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu	+0,337
Hg / Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Hg	+0,788
Ag / Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Ag	+0,799
Pd / Pd <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pd	+0,987
Pt / Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pt	+1,188
Au / Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = Au	+1,692
<i><b>Електроди, оборотні відносно аніона</b></i>		
S / S <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup> - 2e <sup>-</sup> → S	-0,447
O <sub>2</sub> / OH <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + 4e <sup>-</sup> → 4OH <sup>-</sup>	+0,401
I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>	+0,536
Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	+1,360
Fe <sub>2</sub> / F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup>	+2,87

Електрод	Електродна реакція	Потенціал E°, В
<b>Каломельні електроди</b>		
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl(0,1н.)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e → 2Hg <sup>0</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	+0,334
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl(1н.)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e → 2Hg <sup>0</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	+0,281
Hg / Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl(нас.)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e → 2Hg <sup>0</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	+0,242
<b>Окислювально-відновні електроди</b>		
Pt / Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup> → Cr <sup>3+</sup> + e	-0,408
Pt / Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e → Sn <sup>2+</sup>	+0,15
Pt / хінгідрон	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> + 2e → C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	+0,699
Pt / Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e → Fe <sup>2+</sup>	+0,771
Pt / H <sup>+</sup> , O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e → 2H <sub>2</sub> O	+1,229
Pt / Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sup>3+</sup> , H <sup>+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1,33
Pt / Pb <sup>2+</sup> , PbO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,456
<b>Електроди другого роду</b>		
Pb / PbO, OH <sup>-</sup>	Pb + 2OH <sup>-</sup> → PbO + H <sub>2</sub> O + 2e	-0,578
Pb / PbSO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → PbSO <sub>4</sub> + 2e	-0,356
Hg / HgO, OH <sup>-</sup>	HgO + H <sub>2</sub> O + 2e → Hg + 2OH <sup>-</sup>	+0,098
Ag / AgCl, Cl <sup>-</sup>	AgCl + e → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,222
Hg / Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e → 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	+0,268
Hg / Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e → 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,615

*Навчальне видання*

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

**Методичні вказівки  
до організації самостійної роботи  
для студентів заочної форми навчання**

Укладач                      КОНОВАЛОВА Світлана Олексіївна

За авторським редагуванням

Комп'ютерне верстання                      О. М. Болкова

11/2016. Формат 60 × 84/16. Ум. друк. арк. 3,49.  
Обл.-вид. арк. 3,75. Тираж                      пр. Зам. №

Видавець і виготівник  
Донбаська державна машинобудівна академія  
84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК №1633 від 24.12.2003