

Тема 1. Газові закони (Лекції 1, 2)

Тема 1.1. Фізична хімія, як наука. Предмет фізичної хімії. Поняття про агрегатні стани речовини, умови їх взаємного переходу. Газоподібний стан речовини. Поняття про ідеальний газ. Закони ідеальних газів.

Фізична хімія вивчає будову молекул хімічних сполук, їх хімічні властивості і процеси хімічного перетворення у нерозривному зв'язку і взаємній обумовленості з фізичними властивостями речовин, фізичними умовами протікання хімічних перетворень, фізичними явищами, що проходять при цих перетвореннях. Отже, **фізичну хімію** можна визначити як **науку, що вивчає зв'язки і взаємні переходи між хімічною формою руху матерії і формами руху, що є предметом дослідження фізики (теплота, електрика, випромінювання, тощо).**

Характерною рисою сучасної фізичної хімії є гармонійне поєднання хімічних і фізичних методів дослідження, широке використання нею даних математики і квантової механіки. Основними розділами, що характеризують напрямки фізичної хімії та визначають її предмет, є:

1. Будова речовини та учення про найважливіші властивості речовин, що знаходяться в газоподібному, рідкому та кристалічному стані.
2. Хімічна термодинаміка (вивчає зв'язок між хімічною та іншими видами енергії).
3. Хімічна кінетика (розглядає швидкість і механізм хімічних реакцій, а також явища каталізу).
4. Вчення про хімічну рівновагу реакцій і фактори, що впливають на зсув рівноваги.
5. Розчини (в даному розділі розглядаються природа розчинів та їх важливі властивості).
6. Електрохімія (вивчає деякі властивості розчинів електролітів, електроліз, електропровідність розчинів, роботу гальванічних елементів, сутність електрохімічної корозії).

Засновником фізичної хімії як науки є М. В. Ломоносов. Він у 1752 – 1754 роках першим із вчених прочитав студентам курс фізичної хімії. Читання курсу супроводжувалось демонстрацією дослідів та проведенням лабораторних робіт. Ломоносов першим запропонував термін «фізична хімія» та дав цій науці наступне визначення: «Фізична хімія є наука, що пояснює на підставі положень та дослідів фізики те, що відбувається в змішаних тілах при хімічних операціях». Таким чином, Ломоносов розглядав фізичну хімію як науку, покликану дати фізичне пояснення сутності хімічних процесів. Майже всі відомі речовини в залежності від умов можуть знаходитись в газоподібному, рідкому або твердому стані. Це агрегатні стани речовини. Агрегатні стани не впливають на хімічні властивості та склад однієї й тієї ж речовини, однак фізичні властивості її не однакові. Наприклад, вода – лід, рідка вода та пара – мають однаковий склад та хімічні властивості, однак фізичні властивості її (щільність, тощо) не однакові. Різниця у фізичних властивостях обумовлена тим, що частки в газоподібних, рідких та твердих речовинах розташовані на неоднакових відстанях одна від одної, завдяки чому сили притягіння між молекулами проявляються в неоднаковому ступеню. В **газах** молекули знаходяться на відносно великій відстані одна від одної, сили притягіння між ними невеликі. Гази володіють малою щільністю, не мають ні власної форми, ні власного об'єму та займають будь-який наданий ним об'єм. При підвищенні тиску газу легко змінюють свій об'єм.

В **рідинах** молекули більш наближені, сили міжмолекулярного притягіння при цьому сильно збільшуються. Щільність рідин у багато разів перевищує щільність газів. Рідини володіють власним об'ємом, бо збільшені сили притягіння не дозволяють молекулам віддалятися одна від одної на великі відстані. Однак молекули в рідинах ще не закріплені в певних точках простору і знаходяться, як і в газах, в хаотично-поступовому русі. Тому рідини не мають власної форми та приймають форму тієї судини, в яку вони налиті. При підвищенні тиску рідини

незначно змінюють свій об'єм. Цьому заважають виникаючі при зближенні молекул сили електростатичного відштовхування.

В **твердих тілах** частки вже настільки наближені, що їх збільшені сили притягіння врівноважуються силами відштовхування. Внаслідок цього частки геометрично правильно розташовуються в певних точках простору, утворюючи просторову кристалічну решітку. Частки твердого тіла позбавляються властивості поступового руху та випробовують лише коливальні рухи, знаходячись в вузлах кристалічної решітки. Тверді тіла володіють як власним об'ємом, так і власною формою.

Дослід показує, що поступово змінюючи зовнішні умови, можна здійснити перехід із одного агрегатного стану до іншого. На агрегатних станах речовини можна наочно дослідити прояв одного з найважливіших законів природи – закону переходу кількісних змін у якісні.

Із зміною температури та тиску поступово змінюються відстані між частками у речовині (кількісний бік) і на певному етапі стрибком з'являється нова якість, тобто новий агрегатний стан.

Порівняно нещодавно вчені стали ретельно вивчати четвертий стан речовини - плазмовий, або плазму.

Гази розповсюджені в природі та знаходять широке застосування в техніці. Їх використовують в якості палива, теплоносіїв, сировини для хімічної промисловості, робочого тіла для виконання механічної роботи (газові турбіни); гази є фізичним середовищем для здійснення газового розряду в трубках, їх використовують при зварюванні та різці металів, при газовій хіміко-термічній обробці металевих поверхнею, в деяких біохімічних процесах, тощо.

В техніці знаходять застосування понад 30 різних газів. Особливо часто використовується природний газ, який є майже чистим метаном, а також повітря, що представляє суміш газів (здебільше азоту та кисню). В

останні роки з метою інтенсифікації багатьох окислювальних процесів в металургійній та хімічній промисловості з успіхом застосовується газоподібний кисень.

В фізиці, фізичній хімії та термодинаміці часто застосовують терміни «ідеальний» та «реальний» гази. Ідеальним називається газ, що знаходиться в таких умовах, при яких можна нехтувати силами взаємодії між молекулами та власним об'ємом молекул, який надзвичайно малий порівняно із загальним об'ємом газу.

В газах, які реально існують в природі (в реальних газах), порівняно невеликі за величиною сили міжмолекулярного притягіння (сили зчеплення) та відштовхування виявляються більшою чи меншою мірою в залежності від температури та тиску. Молекули реальних газів володіють (хоча і дуже малим) власним об'ємом, який поряд з міжмолекулярними силами зчеплення та відштовхування, що проявляються, необхідно враховувати при різного роду розрахунках.

З підвищенням температури гази розширюються, відстань між молекулами збільшується, а міжмолекулярні сили взаємодії слабшають. В умовах високих температур та низького тиску можна не брати до уваги нікчемно малі величини сил притягіння та відштовхування і не враховувати вельми малий (порівняно із загальним об'ємом газу) власний об'єм молекул. Подібний стан реального газу наближається до ідеального газу. Таким чином, ідеальний газ є граничним станом будь-якої речовини (твердої, рідкої та газоподібної) при достатньо високій температурі та низькому тиску.

Тема 1.2. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Критичні параметри речовини. Параметри газових сумішей.

При виведенні законів ідеальних газів не враховувались сили міжмолекулярного притягіння та об'єм самих молекул. Реальні гази не

можуть точно відповідати законам ідеальних. Чим вища щільність газу та маса його часток, тим більшим стає відхилення. Поведінку реальних газів при середніх тисках характеризує рівняння стану, запропоновано голландським вченим Ван-дер-Ваальсом. В рівняння стану він ввів 2 поправки: P' (величина, що характеризує силу міжмолекулярного притягання), та b (поправка на власний об'єм молекул). P' – це внутрішній тиск газу, він в рівнянні має знак плюс, $P' = a/V$, а b – величина об'єму самих молекул, її необхідно відрахувати. В цілому **рівняння Ван-дер-Ваальса** має вигляд:

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

затрачується При певних умовах газ може перейти в рідину. Температура, вища за яку газ не може перейти в рідину ні при яких умовах, називається критичною. Отримані низьких температур і скраплення ґрунтується на ефекті Джоуля – Томсона – при розширенні газу енергія. У випадку ідеальних газів цей ефект дорівнює 0.

Тема 2. Хімічна рівновага (Лекції 3-6)

Тема 2.1. Константа рівноваги та способи її вираження для газофазних ідеальних систем (K_P, K_c, K_N). Зв'язок між K_P, K_c, K_N . Залежність величини та розмірності константи рівноваги від форми запису рівняння хімічної реакції.

Хімічна рівновага в гомогенних закритих системах

Хімічні реакції полягають у взаємодії реагентів з утворенням продуктів. Не слід, однак вважати, що напрям хімічної реакції тільки один. Насправді, хімічні реакції протікають і в прямому, і в зворотному напрямках. Реагенти \rightleftharpoons Продукти. Такі реакції називаються оборотними. Оборотні (і незворотні) хімічні реакції бувають як гомогенними, так і гетерогенними.

Гомогенними називають реакції, що протікають в одній фазі - газовій або рідкій. Вони характеризуються відсутністю поверхнею розділу між реагентами і продуктами, взаємодія яких здійснюється у всьому об'ємі реакційної суміші.

Оборотні гомогенні і гетерогенні реакції на відміну від незворотних йдуть не до кінця, тобто не до повного зникнення реагентів: вони «припиняються» перш, ніж будуть повністю витрачені їх вихідні речовини (якщо вони були взяті в стехіометричних співвідношеннях), тому в реакційній суміші у таких реакцій завжди присутні і вихідні речовини та продукти їх взаємодії. Максимальний вихід продуктів у них менше 100 % і відповідає рівноважному складом.

Такі реакції протікають до встановлення в них певного концентраційної межі, спільного для їх прямого і зворотного напрямків, званого станом хімічної рівноваги. Саме з настанням останнього і пов'язують припинення протікання реакції в цілому.

Рівновага в системі настає в результаті прагнення її до мінімального значення енергії і максимальному хаотичного розподілу на просторі, що характеризується ентропією.

Хімічна рівновага – це стан реакційної системи, у якій пряма та зворотна реакції відбуваються з однаковими швидкостями, внаслідок чого склад системи залишається сталим доти, доки зберігаються незмінними умови її існування (температура, тиск для газофазних систем і т.ін.).

Одна з найважливіших кількісних характеристик хімічної рівноваги – константа рівноваги, що дозволяє судити про повноту протікання реакції при тих чи інших умовах. У загальному випадку стосовно до будь-яких хімічних систем, як ідеальних, так і реальних, константа рівноваги Кравн оборотної хімічної реакції є величина постійна за даної температури, тиску і в даному розчиннику.

Тема 2.2. Закон діючих мас. Кінетичне та термодинамічне обґрунтування закону діючих мас для стану рівноваги.

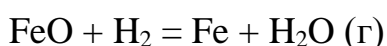
Вирази K_p , K_c , K_n - є математичним виразом закону діючих мас: відношення добутку рівноважних активностей (концентрацій) продуктів реакції, узятих у ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам, до такого ж добутку активностей (концентрацій) початкових речовин при даній температурі є величиною 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.

Тема 2.3. Хімічна рівновага в гетерогенних системах.

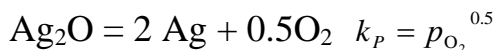
Якщо в реакції беруть участь конденсовані фази, то парціальні тиски насиченої пари таких учасників рівняння є сталими за сталої температури, оскільки є сталими загальний тиск над конденсованою фазою.



$$k_p = \frac{p_{\text{Fe}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{FeO}} p_{\text{H}_2}}, \quad \frac{p_{\text{Fe}}}{p_{\text{FeO}}} = \text{const}, \quad k_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Вираз k_p для гетерогенного процесу містить парціальні тиски тільки газоподібних учасників оскільки парціальні тиски насиченої пари

конденсованої речовини є сталими за сталої температури. Внаслідок розкладу конденсованої речовини можуть утворюватись гази.



При цьому газ створює тиск – тиск дисоціації. Зазначені процеси є ендотермічними, тому внаслідок збільшення температури тиск дисоціації зростає. Температура за якої тиск дисоціації дорівнює атмосферному називають $T_{\text{розкл. речов.}}$, оскільки за цієї температури рівновага стає неможливою і речовина розкладається повністю.

Тема 2.4. Залежність положення рівноваги від зміни зовнішніх умов. Принцип рухомої рівноваги Ле Шательє – Брауна. Вплив тиску, температури, зміни концентрації компонентів, додавання інертного газу на стан рівноваги.

Стан рівноваги залежить від умов існування системи. При зміні умов (концентрацій речовин, температури та ін.) швидкості прямої та зворотної реакцій змінюються різним чином, і стан хімічної рівноваги порушується. Проте через деякий час система переходить у новий стан рівноваги, в якому концентрації всіх речовин будуть відрізнятися від попередніх рівноважних, але співвідношення між ними буде відповідати рівнянню

$$\frac{[\text{D}]^d [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Таке явище називається зміщенням стану рівноваги і в якісній формі визначається **принципом Ле Шательє**:

якщо на систему, що перебуває в стані рівноваги, подіяти зовнішнім фактором, то положення рівноваги зміститься у напрямі процесу, який зменшить цю дію:

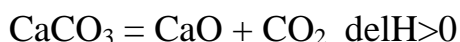
1. Вплив концентрації.

$$k_p \neq f(p_i), k_c \neq f(c_i), k_N = f(N_i)$$

Збільшення концентрації речовини зміщує положення рівноваги в напрямку реакції, в якій ця речовина витрачається.

2. Підвищення температури зміщує положення рівноваги в напрямку ендотермічного процесу: хоча підвищення температури прискорює і пряму зворотну реакції, але більше зростає швидкість тієї з них, яка йде з поглинанням теплоти.

Зміна температури не тільки зміщує рівновагу, але й змінює величини всіх констант рівноваги.



Якщо зростає T , то рівновага зміщується вбік продуктів реакції \longrightarrow

Якщо зменшується T , то рівновага зміщується вбік вихідних речовин \longleftarrow



Якщо зростає T , то рівновага зміщується вбік вихідних речовин \longleftarrow

Якщо зменшується T , то рівновага зміщується вбік продуктів реакції \longrightarrow

3. Вплив тиску

Підвищення тиску (в газофазних системах) зміщує положення рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму (а зниження тиску діє протилежним чином). Зменшення об'єму, зазвичай, пов'язане з утворенням меншої кількості молекул газоподібних речовин, що, в свою чергу, сприяє зменшенню тиску.

$$k_p, k_c \neq f(p_i), k_N = f(p_i)$$

$$\frac{d \ln k_N}{dP} = -\frac{\Delta n}{RT},$$

1) якщо $\Delta n > 0$, то $\frac{d \ln k_N}{dP} < 0$, то k_N зменшується

при зростанні температури і рівновага зміщується вбік вихідних речовин
 \longleftarrow

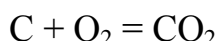


$$\Delta n = 1$$

2) якщо $\Delta n < 0$, то $\frac{d \ln k_N}{dP} > 0$, то k_N зростає при збільшенні тиску і рівновага

зміщується вбік продуктів реакції \longrightarrow

3) якщо $\Delta n = 0$, то $\frac{d \ln k_N}{dP} = 0$, то $k_N \neq f(p_i)$ і тиск не впливає на рівновагу



Отже внаслідок збільшення зовнішнього тиску рівновага зміщується у сторону процесу, в результаті якого зменшується кількість молів газу.

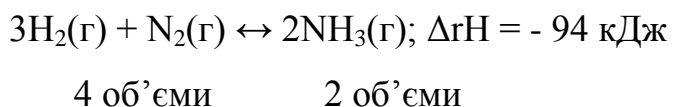
4. Вплив додавання до газоподібної системи інертного газу за умови сталого загального тиску.

Якщо до газоподібної хімічної системи додавати інертний газ, який не бере участі в реакції за умови сталого загального тиску, то зростає об'єм системи, а сумарний тиск реагентів зменшується. У цьому випадку додавання інертного газу діє аналогічно до зменшення сумарного тиску, і рівновага зміщується у напрямку процесу в результаті якого зміщено кількість моль газу.

5. Оскільки каталізатор змінює енергію активації прямої і зворотної реакції на одну і ту ж величину, він прискорює ці реакції однаковою мірою і не впливає на значення константи рівноваги. Тому каталізатор не може змістити

положення рівноваги, тобто змінити вихід продукту реакції. Він може лише прискорити досягнення стану рівноваги.

Наприклад, у рівноважній системі:



- 1) при збільшенні концентрації водню або азоту (а також при вилученні з системи аміаку) положення рівноваги зміщується в напрямку утворення аміаку, тобто вправо;
- 2) наведенне значення зміни ентальпії реакції ($\Delta_r H = - 94 \text{ кДж}$) стосується прямої реакції, яка є екзотермічною, отже підвищення температури спричинює розклад аміаку на водень і азот, тому що цей процес ендотермічний, а зниження температури змістить положення рівноваги вправо, в напрямку екзотермічного процесу синтезу аміаку.
- 3) підвищення тиску зміщує положення рівноваги в напрямку утворення аміаку, тому що при цьому зменшується об'єм системи.

Вивчення хімічної рівноваги має важливе значення для розв'язування практичних задач. Визначаючи стан рівноваги для реакції, що проходить при різних температурах, тисках і т.п., можна вибрати оптимальні умови здійснення хімічного процесу.

Тема 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ (Лекції 7-11)

Тема 3.1. Основні поняття та визначення фазових рівноваг

Фаза, складова речовина системи, компонент, варіантність системи. Термодинамічні умови рівноваги між фазами. Зміна термодинамічних параметрів при фазових перетвореннях речовини.

Тема 2.2. Правило фаз Гіббса.

Зміна термодинамічних параметрів при фазових перетвореннях речовини. Застосування правила фаз Гіббса до однокомпонентних систем. Термодинаміка фазових перетворень.

Тема 2.3. Двокомпонентні системи

Загальні властивості двокомпонентних систем. Застосування правила фаз Гіббса до двокомпонентних систем. Способи вираження та графічного зображення складу двокомпонентних систем.

Тема 2.4. Трикомпонентні системи

Застосування правила фаз Гіббса до трикомпонентних систем.

Фазові рівноваги

Гомогенні системи – системи, які не мають внутрішніх поверхонь розподілу. Вони за складом і властивостями.

Гетерогенні – системи, які мають поверхні розподілу, за якими контактують однорідні частинки.

Фаза – сукупність гомогенних частин системи, які володіють однаковими термодинамічними властивостями (температурою, концентрацією, тиском) і відділених від інших частин системи поверхнею розподілу.

Гомогенні системи утворюють тільки одну фазу, а гетерогенна – безліч фаз.

Компонент – хімічна однорідна складова частина системи, яка при відділенні від системи існує в ізольованому вигляді як завгодно довго.

Складовою частиною називається всяка проста речовина або хімічна сполука, що входять до системи.

В хімічних системах число незалежних компонентів дорівнює числу складових частин мінус кількість хімічних реакцій, що протікають в даній системі за даних умов.



$$\Phi = 3; \text{ (кількість незалежних компонентів} = 2)$$

Щоб охарактеризувати стан рівноваги в тій чи іншій гетеротрофній системі, необхідно знати число ступенів свободи. Під цим числом розуміють тиск P , температуру T , концентрацію C , які можна змінювати без порушення стану рівноваги.

Гетерогенні системи класифікуються:

- За числом компонентів: однокомпонентні, двокомпонентні, трьохкомпонентні, і більше.
- За числом фаз: однофазні, двофазні, трьохфазні, тощо.
- За числом ступенів свободи: 1, 2, 3, тощо.

Умови рівноваги фаз

Розглянемо хімічно-однорідну систему, і нехай в ній є межа розподілу фаз між фазою 1 і 2. Для рівноваги фаз вимагається рівність температур та тисків на межі розподілу фаз.

Відомо, що стан термодинамічної рівноваги в системі з постійними тиском та температурою, відповідають мінімуму потенціалу Гіббса.

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$$

Де μ_1 , μ_2 – хімічні потенціали, а N_1 , N_2 – числа частинок в першій і другій фазах відповідно, причому $N_1 + N_2 = N$ – повне число частинок системи змінюватися не може.

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N - \mu_2 N_1 = N_1(\mu_1 - \mu_2) + \mu_2 N$$

Нехай $\mu_1 < \mu_2$, тоді мінімум потенціалу Гіббса досягається при $N_1 = N$, тобто коли всі речовини перейшли у першу фазу.

Таким чином рівновага фаз можлива тільки тоді, коли потенціали по різні боки фаз рівні: $\mu_1 = \mu_2$.

Рівняння Клапейрона-Клаузіса

За умови рівноваги фаз можна отримати залежність тиску від температури. Якщо говорити про рівновагу, то під тиском розуміють тиск насичених парів, а $P = P(t)$ – крива випаровування.

З умови рівності хімічних потенціалів випливає рівність питомих термодинамічних потенціалів.

$$g_1 = g_2; \quad g_i = \frac{G_i}{m_i}$$

g_i – Потенціал Гіббса фази, m_i – її маса.

$$v_1 dP - S_1 dT = v_2 dP - S_2 dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}$$

q – питома теплота фазового переходу.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} - \text{рівняння Клапейрона-Клаузіса.}$$

Правило фаз Гіббса

Розглянемо термодинамічну систему, яка є хімічно неоднорідною. Нехай k – число речовин, а n – число фаз.

Умова рівності фаз можна записати у вигляді $k(n - 1)$.

$$\begin{cases} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(n)} \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(n)} \end{cases}$$

де $\mu_i^{(j)}$ – це хімічний потенціал i -го компонента в j -й фазі.

Він однозначно визначається тиском P , температурою T , концентрацією C у фазі. Концентрація компонентів – незалежні. Їх сума дорівнює 1.

$$k(n - 1) \leq n(k - 1) + 2$$

Звідси: $n \leq k + 2$ – правило фаз Гіббса.

Тобто число фаз в рівноважній системі не може перевищувати число компонентів + 2 ($k + 2$).

$$C + \Phi = k + n$$

C – число ступенів свободи (мінімальне число факторів, які можна змінювати без порушення рівноваги системи);

Φ – число фаз компонента;

k – число незалежних компонентів системи;

n – число зовнішніх факторів, що впливають на дане положення системи.

Правило фаз:

Сума числа ступенів свободи системи і числа фаз, дорівнює сумі числа незалежних компонентів і числа зовнішніх факторів.

Системи бувають:

без-компонентні: $C = 0$;

одно/двохкомпонентні: $C = 1$ / $C = 2$;

багатокомпонентні: $C > 2$.

Для визначення складу в межах однієї фази, необхідно знати $(k - 1)$ концентрацію, а для Φ фаз – $\Phi(k - 1)$ концентрацію.

Тоді загальне число параметрів, які визначають стан системи:

$$\Pi = \Phi(k - 1) + 2$$

Кількість рівнянь зв'язку, які пов'язують концентрацію, визначають за умов термодинамічної рівноваги між фазами. Виходить, що $P, T = \text{const}$, і хімічний потенціал є функцією концентрації.

Число рівнянь, які пов'язують концентрації одного компонента у всіх $(\Phi - 1)$ фазах, а k – кількість компонентів.

$$P = k(\Phi - 1) - \text{загальна кількість рівнянь}$$

Отже число незалежних параметрів визначається як:

$$C = \Pi - P = \Phi(k - 1) + 2 - k(\Phi - 1) = k - \Phi + 2$$

Тема 4. ХІМІЧНА КІНЕТИКА (Лекції 12-16)

Тема 4.1. Вступ до хімічної кінетики. Молекулярність. Залежність швидкості гомогенної реакції від концентрації реагентів.

Термодинамічний та кінетичний критерії реакційної здатності хімічної системи. Прості та складні реакції. Механізм хімічного процесу. Молекулярність реакції. Швидкість реакції. Лімітуюча стадія.

Тема 4.2. Формальна кінетика

Зв'язок між швидкістю хімічної реакції та концентраціями реагуючих речовин. Закон діючих мас. Кінетичне рівняння реакції. Константа швидкості хімічної реакції. Порядок реакції.

Кінетично необоротні реакції нульового, першого, другого та третього порядків. Кінетичні рівняння для цих реакцій, розмірність констант швидкості та формули для їх обчислення. Час (період) напівперетворення, його залежність від концентрації в реакціях різних порядків.

Тема 4.3. Температурна залежність швидкості хімічної реакції

Правило Вант-Гоффа. Температурний коефіцієнт швидкості реакції. Рівняння Арреніуса. Енергія активації та методи її визначення. Енергетичні діаграми хімічних реакцій.

Теоретичні уявлення хімічної кінетики. Теорія активних зіткнень. Визначення енергії активації в межах теорії активних зіткнень, її зв'язок з енергією активації Арреніуса. Стеричний фактор.

Теорія перехідного стану (активованого комплексу). Рівняння залежності швидкості реакції від температури. Ентальпія та ентропія активації, їх зв'язок з енергією активації за Арреніусом та стеричним фактором.

Тема 4.4. Методи визначення порядку реакції

Метод надлишку реагенту як метод підготовки системи для визначення порядку реакції. Методи визначення порядку реакції: метод підстановки, графічний, за часом напівперетворення, Вант-Гоффа, початкових швидкостей.

Тема 4.5. Кінетика складних реакцій

Принцип незалежного перебігу елементарних стадій складного хімічного процесу. Паралельні, оборотні, послідовні, спряжені реакції.

Хімічна Кінетика

Хімічна Кінетика – це вчення про швидкість фізико-хімічних процесів, а також про фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції.

Швидкість хімічної реакції визначається кількістю перетворень за 1-цю часу в 1-цю об'єму для гомогенної реакції, або на одиницю розділу фаз для гетерогенних реакцій.

Швидкість гомогенних реакцій при сталому об'ємі системи вимірюється зміною концентрації реагентів за 1-цю часу:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

де C – концентрація реагенту [моль/л]

t – час в секундах

v – швидкість хімічної реакції [моль/л*с]

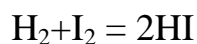
«+» тоді коли v визначається за зміною C продуктів;

«-»тоді коли v визначається за зміною C вихідних речовин;

Швидкість простої гомогенної реакції залежить від кількості зіткнення частинок, що реагують за 1-цю часу.

Кількість таких зіткнень, згідно з теорією ймовірності, прямо пропорційна добутку концентрацій речовин, що реагують.

Таким чином швидкість простої гомогенної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій речовин, що реагують – *закон діючих мас*.



$$v = K[\text{I}_2][\text{H}_2]$$

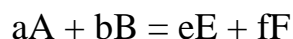
K залежить від природи реагуючих речовин та від температури, але не залежить від концентрації реагентів і від тиску для газових реакцій.

Більшість хімічних реакцій протікають так, що продукти утворюються через ряд проміжних елементарних стадій.

Загальна швидкість процесу, як правило, визначає швидкість найповільнішої стадії.

В такому разі в рівнянні швидкості реакції показники степенів при концентраціях реагентів зазвичай не пов'язані з дійсними стехіометричними коефіцієнтами сумарного рівняння реакції.

Показник степеня при концентрації даної речовини в кінетичному рівнянні називають порядком хімічної реакції за даною величиною.



$$v = K [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

Сумарний порядок реакції дорівнює $a + b$, як правило не перевищує 3-ох.

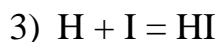
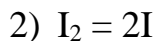
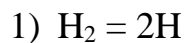
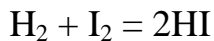
Реакційна здатність системи за певних умов визначається швидкістю перебігу та глибиною перебігу термодинамічних процесу.

Але між ΔG та V немає ніякої кореляції.



Якщо реакції прості – розклад в стехіометрію

Якщо складні – визначаються механізмом, який складається з декількох актів:



Якщо складна реакція складається з декількох послідовних стадій, то її швидкість визначається швидкість найшвидшої стадії.

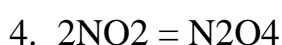
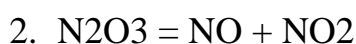
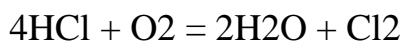
Елементарні акти простих та окремі стадії складних характеризуються молекулярністю.

Молекулярність – число частинок, які беруть участь в елементарному акті простої реакції, або в окремій стадії складного процесу. Дорівнює 1, 2 або 3. Більше 3 не буває оскільки ймовірність зіткнення $\rightarrow 0$.

Односторонні реакції з кінетичної точки зору – це ті реакції, в яких швидкість прямої реакції набагато більша за швидкість зворотної.

Стехіометрія не надає інформації про механізм.

Але, якщо в односторонній реакції сума коефіцієнтів більше 3, то функція є складною. Якщо менше 3, то можлива і складна і проста реакція:



$$v_i = \pm \frac{1}{R} * \frac{dn_i}{d\tau}$$

$R \approx S$ – гетерогенна реакція

$R \approx V$ – гомогенна реакція

$$v_i = \pm \frac{1}{V} * \frac{dn_i}{d\tau} \text{ - якщо } V = \text{Const}$$

Швидкість реакції за компонентом – це зміна кількості моль цього компонента за 1-цю часу в 1-ці реакційного простору.

Миттєва швидкість за компонентом:

$$v_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$

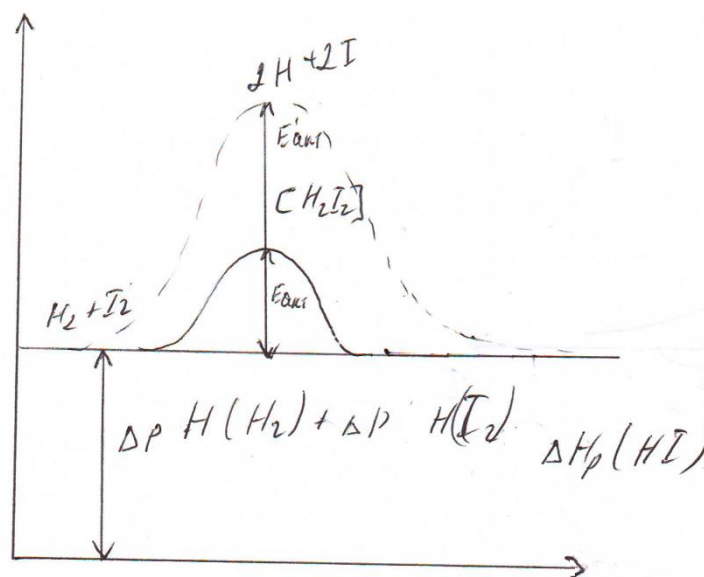
Швидкість можна визначити за будь – яких учасників реакції, але вона завжди більше 0.

Температура та каталізатор як вплив на швидкість реакції

Хімічна взаємодія відбувається не при кожному зіткненні реагуючих частинок. Частинки, які стикаються повинні мати енергію, яка достатня для подолання сил відштовхування між їх електронними оболонками.

Частинки з таким запасом енергії називаються активними. А енергія, яку повинна одержати частинка, щоб перейти в активний стан, називається *енергією активації*.

Угрупування активних частино, які знаходяться в процесі взаємодії, тобто перерозподілу хімічних властивостей, називаються активним комплексом.



Шлях реакції через утворення активного комплексу $H_2 + I_2$ енергетично більше вигідний ніж шлях через

повний розрив зв'язків у молекулах, які вступають у реакцію.

Для руйнування зв'язків потрібно втратити $E_{акт}$, яка більша за енергію, необхідної для утворення активного комплексу $E_{акт}$.

Енергія, яка необхідна для переведення реагентів речовини у стан активаційного комплексу називається енергією активації.

Енергія активації – це різниця між середнім значенням енергії активованого комплексу та середніх значень енергій початкових реагентів за даними t^o реакції.

Тепловий ефект ΔH реакції залежить від початкового і кінцевого станів системи та не залежить від значення енергії активації.

Ареніус запропонував вираз для розраховування константи швидкості реакції

$$K = Ae^{-\frac{E_{акт}T}{RT}}$$

Де A – враховує орієнтацію молекул в момент зіткнення і не залежить від t^o , а другий співмножник відображає частку активних молекул енергія яких дорівнює енергії активації, або більша за неї.

Правило Ван-Гоффа:

При підвищенні температури на кожні $10\text{ }^o\text{C}$ швидкість реакції зростає у 2 – 4 рази

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{(t_2-t_1)/10}$$

Каталізатори – це речовини, які змінюють швидкість реакції без зміни загальної стехіометричної реакції.

Залежно від агрегатного стану каталізатори бувають гомогенними та гетерогенними.

Тема 5 – Термодинаміка.

Тема 5.1. Поняття про термодинаміку. I, II, III закони термодинаміки. Поняття про ентальпію. Термохімія як наука.

Термодинаміка – це наука, яка вивчає перетворення різних форм енергії одна в одну та установлює закони цих перетворень. Тобто термодинаміка вивчає процеси переходу енергії з однієї форми в іншу, енергетичні ефекти, якими супроводжуються різні фізичні та хімічні процеси, залежність цих ефектів від умов процесу, а також можливість мимовільного протікання процесів (тобто без затрати енергії ззовні), їх направленість та умови протікання процесів.

Термодинамічний розгляд явищ, що відносяться до галузі хімії та фізичної хімії, складає **предмет хімічної термодинаміки**.

На підставі законів термодинаміки розглядається робота компресорів, холодильних машин, двигунів внутрішнього згорання, процеси електролізу, тощо.

Для вивчення процесів, що трапляються в природі та вивчаються термодинамікою, слід ввести деякі терміни та поняття.

● **Система** – це тіло, або група тіл, які знаходяться у взаємодії та відокремлюються від зовнішнього середовища. Системи бувають:

- гомогенними – не мають поверхнею розділу;
- гетерогенними – в яких такі поверхні є;
- ізольованими – системи, які позбавлені можливості обміну речовиною та енергією із зовнішнім середовищем и мають постійний об'єм.

Крім того, системи бувають однорідними та неоднорідними, відкритими та закритими.

Сукупність всіх фізичних та хімічних властивостей системи називається її **станом**. ●

Термодинамічні функції, значення яких залежить тільки від стану системи, називають функціями стану. Їх зміна в тому чи іншому процесі

залежить лише від початкового та кінцевого стану системи і не залежить від шляху переходу.

Перехід системи із одного стану до іншого називається **процесом**. •

Процес, при якому термодинамічна система, вийшовши з початкового стану та визнавши череду перетворень повертається тим чи іншим шляхом в початковий стан, називається **круговим процесом**, або **циклом**. В такому процесі зміна функцій стану дорівнює нулю.

Також треба враховувати, що в термодинаміці теплоту, що поглинається, пишуть зі знаком «+», а що виділяється – зі знаком «-».

ТЕПЛОЄМНІСТЬ РЕЧОВИН

Теплоємність – це властивість речовини поглинати теплоту при нагріванні.

Коли в 100 мл води занурити два нагрітих до однієї температури бруска однієї ваги, але виготовлених із різних матеріалів (наприклад, по 30 г міді та алюмінію), то температура води в них буде різною (в першому нижча, у другому – вища). Тобто для нагріву цих брусків потрібна була різна кількість теплоти, яку вони тепер і віддають.

Отже, різні речовини при нагріванні до однієї й тієї ж температури поглинають неоднакову кількість теплоти. Це і є теплоємність речовин.

Розрізняють наступні види теплоємності:

✓ **Питома (масова)** – це кількість теплоти, необхідне для нагрівання 1 кг речовини на 1°, розмірність - Дж/(кг*К), позначається C .

✓ **Об'ємна** – до одиниці об'єму Дж/(м³*К)

$$C' = C_{об} = \frac{C_M}{22,4} = C * \rho$$

I ✓ **Кіломолярна (мольна)** – це кількість теплоти, необхідне для нагрівання 1 кмоль (моля) речовини на 1°, розмірність - Дж/(кмоль*К), позначається $C_M = C * M$.

✓ **Кілоатомна** – кількість теплоти, необхідне для нагрівання 1 кг-атома речовини на 1°, розмірність - Дж/(кг-атом*К), позначається $C_A = C * A$.

✓ **Об'ємна** – теплоємність, віднесена до одиниці об'єму, Дж/(м³*К), позначається С_{об}, С'.

Всі ці теплоємності пов'язані між собою:

$$C_M = C * M$$

$$C_A = C * A$$

$$C_{об} = C_M / 22,4$$

$$C_{об} = C * \rho,$$

де М та А – молекулярна та кілограм-атомна маси речовини, ρ - щільність, кг/м³.

Величини теплоємностей залежать від фізичних властивостей, будови молекул, температури, характеру процесу, тощо.

Розрізняють ще два види теплоємностей для газів – *ізобарну* (С_р) – при постійному тиску, та *ізохорну* (С_в) – при постійному об'ємі. Ізобарна теплоємність вища за ізохорну, так як при нагріванні газу при V = const енергія витрачається тільки на підвищення температури на 1 градус, а при P=const – на підвищення температури і на роботу розширення газу. Для 1 кмоль ідеального газу при нагріванні його на 1 градус в ізобарних умовах ця робота чисельно дорівнює молярній газовій постійній, тобто

$$C_p = C_v + R \text{ А } C_p - C_v = R,$$

$c_p - c_v = R'$ - **рівняння Майєра**, де R' - значення питомої газової постійної, віднесене до 1 кг газу $R' = R/M$.

На відміну від постійної газової постійної, R' у різних газів не є постійною величиною, бо молекулярна маса газу кожного газу не однакова.

Різницю між ізобарною та ізохорною теплоємністю можна вирахувати. Для ідеальних газів вона дорівнює 8,3 кДж/(моль*К).

При дослідженні термодинамічних процесів часто необхідно враховувати величину $C_p/C_v = k$, яка називається **постійним коефіцієнтом Пуассона**, або **показником адіабати**. Він залежить від будови молекул. Так, в одноатомних газах $k = 1,67$, для двоатомних - 1,4, для триатомних та багатоатомних - $k = 1,285$. Відповідно до формули $C_p = C_v + R$, $k = 1 + R/C_v$.

Так як C_V зростає із збільшенням температури, значення коефіцієнту при цьому зменшується.

Для рідин ізобарна та ізохорна теплоємності приблизно однакові. Тобто теплоємність рідин практично не залежить від тиску. У твердих речовин також можна прийняти $C_P = C_V$.

Теплоємність речовин зростає із підвищенням температури, за винятком теплоємності одноатомних газів. Теплоємність твердих речовин при низьких температурах, близьких до абсолютного нуля, різко падає та наближається до нуля. Теплоємність рідин майже не змінюється при зміні температури.

Розрізняють справжню і середню теплоємність. **Справжня теплоємність** – це теплоємність речовини при заданій температурі. Вона є першою похідною від кількості теплоти при заданій температурі:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta T) = \delta Q / dT$$

$$C_{\text{спр}} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a'_2 T^{-2}$$

Середня теплоємність – це теплоємність в заданому інтервалі температур:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2}(T_2 + T_1) + \frac{a'_2}{T_2 * T_1}$$

де Q - кількість теплоти. Найчастіше в розрахунках використовують середню теплоємність. Співвідношення між середньою і дійсною теплоємністю обчислюють за допомогою складних математичних перетворень. Проте слід знати, що для знаходження дійсної теплоємності з середньої в межах температур від 0 до T необхідно середню теплоємність помножити на T і продиференціювати по T :

$$C = \frac{d}{dT}(CT) \text{ або } C = \frac{d}{dt}(Ct)$$

Теплоємність суміші обчислюють за правилом зсуву:

$$C = \frac{1}{100}(aC_1 + bC_2 + \dots) \text{ або } C = \frac{1}{100}(a'C + b'C + \dots)$$

де a і b – вміст речовин в суміші, ваг. %; a' і b' – мольн.%; C_1, C_2 – молярні теплоємності. Для твердих речовин значення теплоємностей беруть з таблиць. Інколи їх розраховують підсумовуючи теплоємності елементів, що створюють дане з'єднання.

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки можна сформулювати як вираження закону збереження енергії стосовно термодинамічних систем і процесів. Термодинаміка розглядає переважно дві форми, у вигляді яких здійснюється переходи енергії – теплоту і роботу. Співвідношення між ними і між змінами внутрішній енергії системи виражається першим законом термодинаміки.

У кожному тілі є енергія, яку можна представити у вигляді суми окремих складових:

- енергія поступальної ходи молекул;
- енергія обертального руху молекул;
- енергія внутрішньомолекулярних коливань атомів;
- енергія взаємодії електронів з ядром;
- внутрішньоядерна енергія;
- енергія взаємодії молекул (потенційна енергія).

Перший закон термодинаміки можна сформулювати в різних інтерпретаціях:

- ***В ізольованій системі сума всіх видів енергії є величина постійна.***
- ***Всі види енергії переходять один в одну в строго еквівалентних співвідношеннях.***
- ***При переході енергії з однієї форми в іншу енергія не втрачається і не створюється знов.***

Математично можна записати, що, відповідно до закону збереження енергії,

$$Q = \Delta U + A.$$

де $\Delta U = U_2 - U_1$, тобто показує зміну внутрішньої енергії системи при переході з одного стану в інше, Q - кількість теплоти, A – робота. Тобто в будь-якому процесі приріст внутрішньої енергії ΔU якої-небудь системи дорівнює кількості повідомлень системі теплоти Q мінус кількість роботи A , здійснюване системою: $\Delta U = Q - A$.

Це теж одне з формулювань першого закону термодинаміки. Система може виробляти і інші види роботи, наприклад, при збільшенні поверхні рідини виробляється робота проти зовнішніх сил поверхневого натягнення. ΔU залежить лише від початкового і кінцевого стану системи і визначається величинами тиску, об'єму і температури, але не залежить від дороги переходу системи з одного стану в інше.

Перший закон термодинаміки, затверджуючи неунічтожимість енергії, обґрунтовує і неунічтожимість матерії, оскільки енергія і матерія безперервно зв'язані один з одним.

Процеси зміни стани газу, що відбуваються в різних технічних пристроях, насправді є процесами нерівноважними, проте в технічній термодинаміці їх замінюють відповідними рівноважними процесами. До них відносяться ізохорний, ізобарний, ізотермічний і адіабатний процеси. Всі вони охоплюється загальнішим поняттям політропних процесів.

Ізохорний процес – це процес, при якому об'єм системи не змінюється, тобто $v = \text{const}$, $dv=0$. Отже, при ізохорному процесі робота розширення газу дорівнює нулю, а все надане системі тепло витрачається на зміну внутрішньої енергії. Рівняння першого закону термодинаміки для ізохорного процесу запишеться так:

$$Q_V = U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1) = C_V (t_2 - t_1)$$

Ізобарний процес – це рівноважний процес, що протікає при постійному тиску. Він протікає при роботі холодильників, теплообмінників, інших теплотехнічних пристроїв. Для них

$$A = PV_2 - PV_1$$

Для 1 кмоль ідеального газу

$$A = R (T_2 - T_1)$$

Ізобара (графічне зображення) нагрівання направлена зліва направо, а охолодження – справа наліво. Перший закон термодинаміки для ізобарного процесу записується так:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1)$$

Поряд з величиною енергії, в термодинаміці важливу роль відіграє величина ентальпії газу i (Дж, кг). Вона пов'язана з внутрішньою енергією наступним співвідношенням:

$$i = U + PV$$

Ентальпія є функцією стану і володіє всіма властивостями, i володіє всіма властивостями, властивими цій функції. У ізобарному процесі все тепло, що підводиться, витрачається на приріст ентальпії газу:

$$Q_P = i_1 - i_2 = C_P (t_2 - t_1)$$

Зміна ентальпії не залежить від характеру процесу.

Ізотермічний процес – це рівноважний процес, що протікає при постійній температурі. При цьому вся теплота, що витрачається на процес, витрачається на здійснення роботи зміни об'єму газу. Перший закон термодинаміки для цього процесу набирає вигляду:

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

Адіабатний процес – це рівноважний процес, що протікає без теплообміну між робочим тілом і довкіллям. При цьому $Q = \text{const}$, а $\delta Q = 0$. У адіабатному процесі всі три параметри – тиск, температура, об'єм – змінні величини. Провівши ряд складних математичних обчислень, отримують рівняння Пуассона, яке виражає зв'язок між параметрами P і V в адіабатному процесі:

$$PV^k = \text{const, або, для двох станів, } P_1/P_2 = (V_2/V_1)^k,$$

де k - коефіцієнт Пуассона, або показник адіабати. Графічно адіабата схожа з гіперболою, але спадає крутіше. Вираження першого закону термодинаміки для адіабатного процесу можна записати:

$$Q = U_2 - U_1 + A = 0 \text{ або } A = U_1 - U_2.$$

Тобто робота зміни об'єму в адіабатному процесі здійснюється за рахунок внутрішньої енергії. При розширенні газу робота позитивна, а внутрішня енергія зменшується. Тобто адіабатне розширення супроводжується зниженням, а стискування – підвищенням температури.

Для будь-якого процесу, у тому числі і адіабатного, роботу можна знайти за формулою

1

$$A = C_V(T_1 - T_2) \text{ або } A = \frac{1}{k-1}(P_1V_1 - P_2V_2)$$

Політропні процеси. Реальні процеси в газах часто протікають по дорогах, проміжних між вказаними. Ці процеси отримали загальну назву політропних. Отже, ізобарний, ізохорний, ізотермічний і адіабатний процеси можна розглядати як граничні випадки реальних процесів, а відповідні їм теплоємності як приватні види теплоємностей. У будь-якому політропному процесі розділення тепла, що підводиться, між зміною внутрішньої енергії і роботою газу характеризується величиною α , яка залишається незмінною впродовж всього процесу:

$$\alpha = \frac{\Delta U}{Q} = \frac{dU}{\delta Q} \text{ или } \alpha = \frac{C_V}{C}$$

де C – постійна для даного процесу теплоємність газу. Рівняння політропи в остаточному вигляді виглядає так:

$$PV^n = \text{const}$$

де n –показатель політропи, постійна для даного конкретного процесу величина. Чисельне значення n визначає характер процесу. При $n=0$ рівняння приймає вигляд $P = \text{const}$, тобто перетворюється на рівняння ізобари, при $n=1$ – в рівняння ізотерми, адіабата – це політропа з показником $n=k$, а якщо $n=\infty$, то $V = \text{const}$ – ізохорний процес.

Величину n можна обчислити за формулою:

$$n = \frac{\lg(P_2/P_1)}{\lg(V_1/V_2)}$$

Таким чином, для визначення показника політропи досить знати початкові і кінцеві значення параметрів процесу. Будь-які хімічні і багато фізичних процесів відбуваються із зміною запасу внутрішньої енергії системи. Наслідком цього є або виділення, або поглинання енергії в тій або іншій формі, найчастіше у вигляді теплоти. При *екзотермічних* реакціях запас внутрішньої енергії вихідних речовин більший, ніж вихідних продуктів. Різниця $\Delta U = U_1 - U_2$ перетвориться у форму теплоти. А при *ендотермічних* – навпаки: унаслідок поглинання деякої кількості теплоти, внутрішня енергія речовин підвищується. У всіх випадках перетворення енергії відбувається строго у зв'язку із законом збереження енергії і першим законом термодинаміки.

Для зіставлення зміни енергії в різних процесах користуються величиною теплового ефекту, тобто кількістю теплоти, яка виділяється або поглинається в тому або іншому процесі за умови рівності початкової і кінцевої температури. Теплові ефекти хімічних реакцій виражаються в кілоджоулях на міль. При технічних розрахунках їх відносять до 1 кг речовини, а у випадках газів – до 1 м³.

Вивченням теплових ефектів хімічних реакцій, а також енергетичних ефектів процесів переходу речовини з одного агрегатного стану в інше займається розділ фізичної хімії і хімічний термодинаміки – **ТЕРМОХІМІЯ**. Термохімія також вивчає теплоємності речовин і фізико-хімічні систем і

залежність теплоємності від температури. Вона має велике прикладне значення. Її дані використовують при зіставленні теплових балансів різних технологічних процесів. Великий внесок у розвиток термохімії внесли Р. І. Гесс, М. Бертло, російські вчені В. Ф. Лугинін, І. А. Каблуків. На відміну від термодинаміки, в термохімії теплоту, що виділяється, вважають позитивною, а що поглинається – негативною. Рівняння реакцій, в правій частині яких приведені продукти плюс або мінус тепловий ефект, називаються **термохімічними рівняннями**.

- **Теплотою утворення** даного з'єднання називається кількість теплоти, що виділилася або поглинулася, при утворенні 1 молю його з простих речовин. Теплоти утворення простих речовин, що знаходяться за стандартних умов в стійкому стані, приймають за нуль. Чим більше виділяється теплоти при утворенні з'єднання, тим більше теплоти необхідно витратити і на його розкладання.

- **Теплотою згорання** називається теплота, що виділяється при повному згоранні 1 молю речовини в струмі кисню. Теплоти згорання органічних речовин визначають на калориметричній бомбі. Аналогічно визначають теплотворну здатність палива.

По методу, запропонованому Д. П. Коноваловим, величини теплот згорання при постійному об'ємі Q_V визначають із співвідношення:

$$Q_V^{\text{сгор}} = 204,2 n + 44,4m + \Sigma_x$$

де n – число грам-атомів кисню, потрібних для повного згорання 1 моля даної речовини, знаходять по рівнянню хімічної реакції; m – число мілі води, що утворюється при повному згоранні 1 моля речовини; Σ_x – поправка (термічна характеристика), постійна в межах даного гомологічного ряду. Чим більше неграничність, тим більше Σ_x . В граничних вуглеводнях $\Sigma_x = 0$.

Тема 5.2. Закон Гесса та наслідки з нього. Закон Кірхгоффа. Зворотні та незворотні процеси.

Основним законом термохімії є **ЗАКОН ГЕССА** – закон постійності сум теплот реакцій: *сумарний тепловий ефект реакції не залежить від проміжних станів і дороги переходу, а залежить лише від початкового і кінцевого станам системи.*

Закон Гесса точний, якщо всі процеси протікають або при постійному тиску, або при постійному об'ємі. Він є приватним формулюванням закону збереження енергії і 1 закону термодинаміки стосовно хімічних процесів. Із закону Гесса витікають наслідки:

1. *Тепловий ефект розкладання якого-небудь з'єднання рівний по абсолютній величині і протилежний по знаку до теплового ефекту його освіти:*

$$Q_{\text{разл}} + Q_{\text{обр}} = 0; \quad Q_{\text{разл}} + - Q_{\text{обр}}$$

Якби це було не так, то можна було б, розкладаючи і утворюючи одне і те ж з'єднання, отримувати енергію ні з чого.

2. *Якщо здійснюються дві реакції, що приводять з різних початкових станів до однакових кінцевих, то різницею теплових ефектів цих реакцій є тепловий ефект переходу одного початкового стани в інше початкове.*
3. *Якщо здійснюються дві реакції, що приводять з однакових початкових станів до різних кінцевих, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу з одного кінцевого стану в інше.*
4. *Тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції мінус сума теплот утворення вихідних речовин з*

врахуванням кількості молів всіх речовин, що беруть участь в реакції.

5. *Тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот згорання продуктів реакції з врахуванням кількості молів всіх реагуючих речовин*

Використовуючи закон Гесса і шаслідки з нього, можна теоретично розраховувати теплові ефекти тих реакцій, для яких відсутні дослідні дані.

На величину теплових ефектів впливають наступні чинники:

- природа реагуючих речовин;
- агрегатний стан вихідних речовин і продуктів;
- умови проведення реакції і так далі.

Запитання і завдання для самоконтролю

Тема 1. Газові закони

Запитання і завдання для самоконтролю

1. Що вивчає фізична хімія?
2. Які припущення лежать в основі молекулярно-кінетичної теорії газів?
3. Сформулюйте закон Бойля – Маріотта.
4. Сформулюйте закон Гей-Люссака.
5. Сформулюйте закон Шарля.
6. Сформулюйте закон Авогадро.
7. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса.

Тема 2. Хімічна рівновага. Закон діючих мас. Константи рівноваги гомогенних та гетерогенних процесів

Запитання і завдання для самоконтролю

1. Наведіть ознаки та властивості хімічної рівноваги.

2. Як записують вирази констант рівноваги K_P , K_c та K_N у випадку ідеальних газофазних реакцій? Які вони мають розмірності?
3. Наведіть кінетичний вивід закону діючих мас. Які параметри впливають на K_c ?
4. В чому полягає термодинамічне обґрунтування закону діючих мас? Від яких факторів залежить K_P ?
5. Як пов'язані між собою K_P , K_c та K_N ? В яких випадках $K_P > K_c$, $K_P < K_c$, $K_P = K_c$? Наведіть приклади.
6. Чим K_N відрізняється від K_P та K_c ?
7. Як залежать величина константи рівноваги та її розмірність від форми запису рівняння хімічної реакції? Поясніть на прикладах.
8. Як і чому записують константи рівноваги гетерогенних хімічних процесів? Поясніть на 2 – 3 прикладах.
9. Виведіть та поясніть рівняння ізотерми хімічної реакції.
10. Які питання можуть бути вирішені за допомогою рівняння ізотерми хімічної реакції?
11. Яким чином можна змінити напрямок реакції, що перебігає за сталої температури? Поясніть на прикладі.
12. Який вигляд має рівняння ізотерми хімічної реакції для стандартного стану? Яку розмірність має константа рівноваги, що розрахована за цим рівнянням?
13. Як розрахувати K_P хімічної реакції за стандартних умов за допомогою довідникових даних?
14. Сформулюйте принцип рухомої рівноваги Ле Шательє. Поясніть на прикладах, як впливає тиск на рівновагу в хімічній системі. Чи змінюються при цьому константи рівноваги K_P , K_c та K_N ?
15. Як впливає на рівновагу додавання до газоподібної хімічної системи інертного газу за умови сталого загального тиску?

Типові задачі

1. Розрахунок константи рівноваги K_P хімічної реакції в різних одиницях виміру за стандартних умов.
2. Розрахунок константи рівноваги K_c певної реакції в різних одиницях виміру за величиною константи рівноваги K_P .
3. Визначення напрямку перебігу хімічної реакції при сталій температурі за рівнянням ізотерми.
4. Розрахунок рівноважної концентрації реагенту за рівнянням реакції і величиною константи рівноваги.

Література: [1, § 73–76, 79; 2, § III.1–III.4, III.6; 3, Гл. 7, § 1–3; 4, 11.1–11.3].

Тема 3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА РОЗЧИНИ

Запитання і завдання для самоконтролю

1. Що називають складовою речовиною системи, компонентом, фазою? Наведіть приклади 2–3-х систем та вкажіть число складових речовин, компонентів, фаз.
2. Що розуміють під числом термодинамічних ступенів свободи системи? Якою може бути варіантність системи? Поясніть на прикладах.
3. Як математично виражається загальна термодинамічна умова рівноваги між фазами в ізобарно-ізотермічних системах? Як формулюють цю умову?
4. Сформулюйте правило фаз Гіббса, наведіть його аналітичний вираз та поясніть на прикладах його застосування.
5. Як змінюються термодинамічні властивості речовини при фазових переходах?

6. Виведіть та проаналізуйте рівняння Клаузіуса-Клапейрона, яке придатне для будь-якого фазового перетворення. Що називають молярною теплотою фазового переходу?
7. Який вигляд мають рівняння Клаузіуса-Клапейрона в диференціальній та інтегральній формах для процесів випаровування та сублімації? Які питання можна вирішувати за їх допомогою?
8. Яка пара називається насиченою? Як її тиск пов'язаний з температурою? Наведіть відповідні рівняння і графіки $P = f(T)$ та $\ln P = f(1/T)$.
9. Що розуміють під температурою кипіння рідини? Як вона залежить від зовнішнього тиску? Покажіть, як можна розрахувати температуру кипіння рідини за заданого тиску, що відрізняється від стандартного.
10. Що називають теплотою випаровування рідини? Як її можна визначити? Від яких факторів вона залежить?
11. В яких координатах зазвичай зображують фазову діаграму однокомпонентної системи? Яке максимальне число рівноважних фаз одночасно може існувати в однокомпонентній системі? Яка її максимальна варіантність? Наведіть приклади.
12. Наведіть та поясніть діаграму стану води. В чому її принципова відмінність від більшості фазових діаграм однокомпонентних систем?
13. Що таке потрійна точка на діаграмі стану однокомпонентної системи? Від чого залежить число потрійних точок? Поясніть на прикладі фазової діаграми сірки.
14. Наведіть діаграму стану оксиду вуглецю (IV) та поясніть, чому при нагріванні на повітрі твердий CO_2 не плавиться, а сублімується?

Типові задачі

1. Визначення кількості складових речовин, компонентів, фаз, числа ступенів свободи в заданій системі.
2. Розрахунок температури кипіння рідини при заданому тиску, якщо відома її нормальна температура кипіння та теплота випаровування.

3. Обчислення тиску насиченої пари рідини при заданій температурі, якщо відомі тиск насиченої пари при іншій температурі та теплота випаровування рідини.
4. Розрахунок теплоти випаровування рідини за її температурами кипіння при двох тисках.

Література: [1, § 100–107, 109–112; 2, § V.1–V.3; 3, Гл. 8, § 1–7; 4, 4.6–4.7, 5.5–5.7].

Тема 4. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Запитання і завдання для самоконтролю

1. Що називають істинною та середньою швидкостями хімічної реакції за певним компонентом? Як вони пов'язані із загальною швидкістю реакції? Які фактори впливають на швидкість реакції?
2. Сформулюйте закон діючих мас. Наведіть приклади.
3. Яке рівняння називають кінетичним рівнянням реакції? Що розуміють під порядком реакції? Якого порядку можуть бути реакції?
4. Які фактори впливають на порядок реакції? Як його можна зменшити?
5. Що називають константою швидкості реакції? Який її фізичний зміст та розмірність? Від яких факторів вона залежить?
6. Що називають молекулярністю реакції? Яких значень вона може набувати? В яких випадках молекулярність та порядок реакції збігаються?
7. Покажіть, як швидкість реакції залежить від концентрації реагентів у реакціях різних порядків.
8. Як експериментально визначають істинну швидкість реакції в заданий момент часу?

9. Виведіть рівняння для константи швидкості реакції нульового порядку та покажіть графічно, як залежить концентрація продукту реакції від часу. Наведіть приклад реакції нульового порядку.
10. Виведіть рівняння для розрахунку константи швидкості реакції першого порядку та зазначте її розмірність. Накресліть кінетичну криву.
11. Виведіть рівняння для визначення константи швидкості реакції другого порядку, зазначте її розмірність та побудуйте залежність $c_i = f(\tau)$.
12. Який вигляд має рівняння для розрахунку константи швидкості реакції 3-го порядку? Яку розмірність має константа швидкості? Як виглядає кінетична крива такої реакції?
13. Що називають часом напівперетворення? Як він пов'язаний з початковою концентрацією речовини для реакцій різних порядків? Чим відрізняються інтегральні та диференціальні методи визначення порядку реакції? Які дані необхідні в першому та другому випадках?
14. До яких методів визначення порядку реакції належить метод підстановки? В чому він полягає?
15. Що являє собою графічний метод визначення порядку реакції?
16. Як визначити порядок реакції за часом напівперетворення?
17. Які диференціальні методи визначення порядку реакції Ви знаєте?
18. У чому суть методу визначення порядку реакції за Вант-Гоффом?
19. Як експериментально визначають константи швидкості реакції?
20. Опишіть методи, за допомогою яких можна визначати дробовий порядок реакції.
21. Як можна встановити порядок реакції за розмірністю її константи швидкості?
22. Які реакції називають паралельними? Наведіть приклади. Як швидкість та константа швидкості паралельного процесу пов'язана із швидкостями окремих реакцій?
23. Які реакції називають послідовними? Покажіть графічно, як залежать від часу концентрації А, В та С в реакції $A \rightarrow B \rightarrow C$.

24. Чим обумовлена поява максимуму на кінетичній залежності проміжної речовини в послідовній реакції? Від чого залежить його положення на кінетичній кривій? Відповідь обґрунтуйте.
25. Які реакції називають оборотними? Як за кінетичними даними можна визначити константи швидкості прямої та зворотної реакцій?
26. Які реакції називають спряженими? Поясніть їх механізм та наведіть приклади.

Типові задачі

1. Розрахунок константи швидкості та швидкості реакції за кінетичними даними для реакцій різних порядків.
2. Розрахунок поточної концентрації реагенту через певний час від початку реакції в процесах різних порядків.
3. Визначення лімітуючої стадії складного хімічного процесу за кінетичним рівнянням та запропонованим механізмом реакції.
4. Визначення константи швидкості та порядку реакції за даним компонентом різними методами.

Література: [1, § 191–196, 198–200; 2, § VIII.1–VIII.4, IX.1–IX.5; 3, Гл. 13, § 1–3; 4, 20.1–20.3].

Тема5. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Тема 5.1. Перший закон термодинаміки. Термохімія

1. Що розуміють під системою? Які системи називають гомогенними, гетерогенними, відкритими, закритими, ізольованими?

2. Що таке параметри стану системи? Як виглядає рівняння зв'язку між ними для ідеального газу? Які умови називають нормальними, стандартними?
3. Назвіть ізопроцеси та покажіть на графіку в координатах $P - V$, як змінюються параметри ідеального газу в цих процесах.
4. Які характеристики системи є функціями стану? Чому дорівнює їх зміна в циклічному процесі? Наведіть приклади функцій стану.
5. Які процеси називають оборотними та необоротними? Рівноважними та нерівноважними?
6. Що розуміють під внутрішньою енергією системи? Від чого вона залежить?
7. Що таке теплота і робота? Чи є вони функціями стану?
8. Наведіть відомі Вам формулювання та запишіть математичний вираз першого закону термодинаміки для елементарного та скінченного процесів.
9. Яку роботу виконує ідеальний газ в різних ізопроцесах? В якому з них вона є найбільшою?
10. Як змінюється внутрішня енергія в різних процесах за участю ідеального газу?
11. Що таке ентальпія? Від чого вона залежить? Чи змінюється ентальпія в процесі ізотермічного розширення ідеального газу?
12. Чим визначаються і як пов'язані між собою теплові ефекти ізобарного та ізохорного процесів? Проаналізуйте рівняння зв'язку між ними.
13. Що називають тепловим ефектом хімічної реакції? Які реакції є ендотермічними, екзотермічними? Як пов'язані ΔH і ΔU реакцій? Наведіть приклади.
14. Як формулюється та для чого використовують закон Гесса? Поясніть на прикладах.
15. Що таке стандартний стан речовини? Що називають стандартною теплотою утворення хімічної сполуки? Як її позначають? Наведіть

приклади реакцій, що відповідають цьому поняттю.

16. Як розраховують стандартні теплові ефекти хімічного процесу в ізобарних та ізохорних умовах за допомогою стандартних теплот утворення?
17. Що називають теплотою згоряння речовини? Наведіть приклади відповідних реакцій. Як розрахувати тепловий ефект хімічного процесу за теплотами згоряння її учасників?
18. Чи будуть відрізнятися між собою теплові ефекти реакції, яка перебігає в одному випадку термодинамічно необоротно, а в другому – оборотно, якщо початковий та кінцевий стан системи в обох процесах однакові?
19. Як розраховують теплові ефекти реакцій, що перебігають у розчинах?
20. Що називають інтегральною теплотою розчинення кристалічної речовини? Від чого вона залежить? Чим обумовлений знак теплоти розчинення?
21. Що таке теплота нейтралізації? Які фактори на неї впливають? Як пов'язані між собою теплоти нейтралізації сильних та слабких кислот?
22. Що розуміють під теплотою гідратуутворення? Як її визначають?

Типові задачі

1. Розрахунок ізобарного та ізохорного теплових ефектів реакції за стандартних умов.
2. Визначення кількості теплоти, яка виділяється або поглинається внаслідок реакції за участю певної кількості речовини.
3. Написання реакцій, які відповідають поняттям «теплота утворення» та «теплота згоряння» для конкретних хімічних сполук.

Література: [1, § 55–57, 62, 63; 2, § П.1–П.5; 3, Гл. 2, § 1–4, Гл. 3, § 1–2; 4, 1.1–1.3, 2.1, 2.5].

Тема 5.2. Теплоємність. Залежність теплового ефекту від температури

Запитання і завдання для самоконтролю

1. Наведіть визначення теплоємності. Що таке середня, істинна, молярна та питома теплоємність речовини? Який зв'язок між ними?
2. Що називають ізобарною та ізохорною теплоємностями? Яка з них більша?
3. Як залежать від температури внутрішня енергія та ентальпія індивідуальної речовини? Як змінюються з температурою U та H ідеального газу?
4. Виведіть співвідношення між C_p та C_v для ідеального газу.
5. Чому дорівнюють C_p та C_v ідеальних газів?
6. У чому полягає адитивність теплоємності рідких та твердих речовин?
7. Як змінюється теплоємність речовини при її нагріванні від абсолютного нуля до температури, яка відповідає газоподібному стану речовини? Наведіть графік $C_p = f(T)$.
8. Якими рівняннями описують залежність теплоємності речовини від температури в межах одного агрегатного стану?
9. Як визначають істинну теплоємність речовини за заданої температури та середню теплоємність у заданому температурному інтервалі?
10. Як обчислюють наближено та точно кількість теплоти, що необхідна для нагрівання речовини від однієї температури до іншої?
11. Як розраховують зміну теплоємності внаслідок хімічної реакції, внаслідок фазових переходів? Яких значень може набувати ΔC_p ?
12. Як залежить від температури ΔC_p хімічної реакції? Наведіть рівняння залежності та можливі графіки.
13. Як залежить від температури тепловий ефект хімічної реакції і що саме визначає характер цієї залежності? Наведіть рівняння Кірхгофа у диференціальній формі та проаналізуйте одне з них.

14. Як може змінюватися тепловий ефект хімічної реакції внаслідок підвищення температури? В яких випадках буде спостерігатися та чи інша залежність? Відповідь проілюструйте відповідними графіками.
15. Як розраховують наближено та точно тепловий ефект реакції за умови заданої температури? Які довідникові дані для цього необхідні?
16. Як можна визначити характер температурної залежності теплоти фазового перетворення? Які дані потрібно для цього мати?
17. В чому полягає розрахунок теплоти фазового переходу при будь-якій температурі?
18. Які процеси називають самочинними і несамочинними? Наведіть приклади.
19. Наведіть та поясніть ідеальний цикл Карно.
20. Сформулюйте та запишіть математичний вираз другого закону термодинаміки у загальному вигляді.

Типові задачі

1. Розрахунок істинної теплоємності речовини при заданій температурі.
2. Обчислення середньої теплоємності речовини в заданому температурному інтервалі.
3. Визначення кількості теплоти, необхідної для нагрівання речовини від температури T_1 до T_2 .
4. Написання рівняння температурної залежності ΔC_p для конкретної реакції і розрахунок цієї величини при заданій температурі.
5. Наближений розрахунок теплового ефекту реакції за певної температури.
6. Побудова графіка температурної залежності теплового ефекту $\Delta H = f(T)$ за залежністю $\Delta C_p = f(T)$.

Література: [1, § 58, 59, 64; 2, § II.7–II.10; 3, Гл. 2, § 4, Гл. 3, § 3, Гл. 5, § 5; 4, 2.4–2.6].

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

ОСНОВНА

1. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.
2. Семиохин И. А. Физическая химия. - М.: Изд-во МГУ, 2001. — 272 с.
3. Кудряшов И. В., Каретников Г. С. Сборник примеров и задач по физической химии– М.: Высш. школа, 1991. – 527 с.
4. Эткинс П. В. Физическая химия в 2-ух томах. - М.: Изд-во Мир, 1980. — 272 с

ДОДАТКОВА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 688 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988, 1999, 2001. – 527 с.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 383 с.
4. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 480 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983, 1999. – 232 с.
6. Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия: учебник. – М.: Высш. шк., 1977.
7. Балезин С. Н. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1980.

8. Фізична хімія: Підручник /Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк та ін. – К.: «Інкос», 2007. – 196с.
9. Воробьев Н. К. и др. Практикум по физической химии. – М. – Л. : Химия, 1964.
10. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика, - М.: Химия, 1975. – 584с.
11. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высш.шк., 1991. – 400с.
12. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. К.: Вища школа, 1973. – 278с
13. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 646 с.
14. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – т. 1. – 580 с., т. 2. – 584 с.
15. Физическая химия / Под ред. Б.П. Никольского. – Л: Химия, 1987. – 880 с.