

**Міністерство освіти і науки України**  
**ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

**Навчальний посібник**

Затверджено на засіданні кафедри ТНРЕ  
Протокол № 11, від 24.05.2021 р.

**Одеса: ОП, 2021**

Кожухар В.Я. Фізична хімія : навчальний посібник / В.Я. Кожухар, І.І. Усатюк, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов. Одеса: ОП, 2021. 302 с.

Автори: Кожухар В.Я., д.т.н., професор,  
Усатюк І.І., к.х.н., доцент,  
Брем В.В., к.х.н., доцент,  
Єпутатов Ю.М., к.х.н., доцент.

*В.Я. Кожухар, І.І. Усатюк, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов. Фізична хімія : навчальний посібник.* В навчальному посібнику розглянуто основи хімічної термодинаміки, термодинаміка хімічних рівноваг, теорія фазових рівноваг, загальна теорія розчинів, кінетика хімічних реакцій та електрохімія. Описано виконання циклу лабораторних робіт та розв'язання типових прикладів. В додатках приведено необхідні довідкові дані для вирішення завдань самостійного циклу. Навчальний посібник призначено для студентів усіх форм навчання за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

## ЗМІСТ

1 Вступ.....	6
1.1 Суть та завдання фізичної хімії. Історична довідка про виникнення фізичної хімії як самостійної науки .....	6
1.2 Методи фізичної хімії.....	7
2 Основи хімічної термодинаміки.....	9
2.1 Основні поняття термодинаміки (система, фаза, процес, властивість, параметр) та їх класифікація.....	9
2.2 Внутрішня енергія систем та речовин. Перший закон термодинаміки. Фізичний зміст внутрішньої енергії.....	12
2.3 Теплота та робота в різних процесах .....	14
2.4 Ентальпія.....	17
2.5 Основні поняття та закони термохімії.....	18
2.6 Наслідки другого закону термохімії .....	21
2.7 Теплоємність речовин.....	22
2.8 Затрати тепла на нагрівання речовини .....	25
2.9 Зміна теплоємності в системах .....	26
2.10 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури (якісний аналіз) .....	27
2.11 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури (кількісний аналіз).....	30
2.12 Другий закон термодинаміки. Ентропія.....	33
2.13 Зміна ентропії в самочинних процесах .....	35
2.14 Залежність ентропії від температури.....	36
2.15 Енергія Гібса. Енергія Гельмгольца. Їх зміни в самочинних та рівноважних процесах .....	37
2.16 Залежність енергії Гібса від температури та тиску .....	39

2.17	Фугітивність. Фугітивність газів, рідин та твердих тіл .....	41
2.18	Термодинамічна активність реагентів .....	42
3	Термодинаміка хімічних рівноваг .....	45
3.1	Рівноважний стан. Хімічна рівновага .....	45
3.2	Рівняння ізотерми для хімічних реакцій .....	47
3.3	Закон діючих мас. Константа рівноваги. Різні форми вираження константи рівноваги .....	49
3.4	Рівняння ізобари хімічної реакції .....	51
3.5	Зміщення хімічних рівноваг .....	52
3.6	Залежність константи рівноваги від температури (наближений варіант) .....	53
3.7	Залежність константи рівноваги від температури (точний варіант) .....	55
3.8	Розрахунок константи рівноваги за тепловими величинами .....	56
3.9	Третій закон термодинаміки. Постулат Планка .....	57
3.10	Розрахунок абсолютних значень ентропії для різних речовин .....	59
3.11	Розрахунок константи рівноваги хімічної реакції за довідниковими даними .....	63
4	Теорія фазових рівноваг .....	66
4.1	Основні поняття теорії фазових рівноваг (число фаз, компонентів, ступенів свободи) .....	66
4.2	Правило фаз. Діаграми фазових рівноваг .....	67
4.3	Діаграма фазових рівноваг однокомпонентної системи .....	68
4.4	Фазова діаграма двокомпонентної системи з простою евтектикою .....	70
4.5	Принципи побудови діаграм фазових рівноваг .....	73
4.6	Фазова діаграма двокомпонентної евтектичної системи з утворенням обмежених розчинів в твердих фазах .....	75
4.7	Фазова діаграма двокомпонентної системи з перитектикою та з утворенням обмежених розчинів в твердих фазах .....	77
4.8	Фазові діаграми двокомпонентних систем з сполуками, які плавляться конгруентно .....	78
4.9	Фазові діаграми двокомпонентних систем, які плавляться конгруентно, з обмеженою розчинністю в твердому стані .....	80
4.10	Фазові діаграми систем, які плавляться інконгруентно .....	80
4.11	Фазові діаграми систем з необмеженою розчинністю компонентів як в рідкому, так і в твердому стані .....	81
5	Загальна теорія розчинів .....	85
5.1	Загальна характеристика розчинів. Способи вираження концентрації компонентів .....	85
5.2	Парціально-молярні величини для компонентів розчину .....	88
5.3	Теплові ефекти при утворенні розчинів .....	92
5.4	Термодинамічна активність компонентів у розчині. Коефіцієнт активності .....	93
5.5	Ідеальні розчини. Закон Рауля .....	95
5.6	Нескінченно розведені розчини. Закон Генрі .....	98
5.7	Реальні розчини .....	101

5.8	Методи визначення термодинамічних активностей компонентів у розчинах .....	104
5.9	Газова фаза над розчинами .....	106
5.10	Температура кристалізації розчинів .....	111
5.11	Температура кипіння розчину .....	113
5.12	Осмотичний тиск розчинів.....	114
5.13	Рідини, що не змішуються .....	116
5.14	Обмежена взаємна розчинність газів .....	118
5.15	Закон розподілу компонентів між рідинами, що не змішуються .....	120
5.16	Насичені розчини в системах рідина – тверде тіло .....	121
6	Кінетика хімічних реакцій .....	123
6.1	Швидкість хімічної реакції .....	123
6.2	Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів. Закон діючих мас. Хімічна рівновага .....	126
6.3	Молекулярність і порядок хімічної реакції.....	129
6.4	Хімічні реакції першого порядку .....	130
6.5	Хімічні реакції другого порядку .....	132
6.6	Хімічні реакції третього порядку .....	134
6.7	Визначення порядків хімічних реакцій .....	135
6.8	Вплив температури на швидкість хімічної реакції .....	140
6.9	Методи визначення енергії активації .....	143
6.10	Теорія активних зіткнень .....	145
6.11	Кінетика гетерогенних реакцій .....	148
6.12	Загальні відомості про каталіз .....	151
6.13	Кінетика фотохімічних реакцій.....	153
7	Електрохімія .....	156
7.1	Електролітична дисоціація.....	156
7.2	Сольватація іонів.....	158
7.3	Електропровідність розчинів електролітів.....	159
7.4	Рухливість іонів.....	161
7.5	Числа переносу іонів.....	162
7.6	Електродні потенціали .....	163
7.7	Концентраційні гальванічні елементи .....	167
7.8	Хімічні гальванічні елементи .....	170
7.9	Паливні елементи .....	172
7.10	Електроліз. Основні закони електролізу .....	174
7.11	Електродні процеси при електролізі.....	175
8	Лабораторні роботи .....	178
8.1	Лабораторна робота № 1. Калориметричне визначення теплового ефекту реакції нейтралізації сульфатної кислоти .....	178
8.2	Лабораторна робота № 2. Вивчення рівноваги гомогенної хімічної реакції .....	184
8.3	Лабораторна робота № 3. Визначення тиску насиченої пари індивідуальних рідин динамічним методом .....	189

8.4	Лабораторна робота № 4. Побудова діаграм фазових рівноваг бінарної евтектичної системи.....	194
8.5	Лабораторна робота № 5. Визначення коефіцієнта розподілу розчиненої речовини між рідинами, які не змішуються.....	199
8.6	Лабораторна робота № 6. Побудова діаграми "Температура кипіння – склад двокомпонентної системи" для рідин, які необмежено змішуються..	203
8.7	Лабораторна робота № 7. Кінетика реакції інверсії тростинного цукру	208
8.8	Лабораторна робота № 8. Кінетика реакції каталітичного розкладання пероксиду водню .....	217
8.9	Лабораторна робота № 9. Залежність швидкості хімічної реакції від температури .....	224
8.10	Лабораторна робота № 10. Кінетика омилення оцтово-етилового ефіру лугом.....	229
11	Лабораторна робота № 11. Електропровідність розчинів електролітів..	234
8.12	Лабораторна робота № 12. Вимірювання електрорушійних сил хімічних гальванічних елементів.....	241
9	Практичні заняття .....	246
9.1	Ідеальні гази.....	246
9.1.1	Приклади .....	246
9.1.2	Завдання для самостійної роботи.....	247
9.2	Закони термохімії.....	248
9.2.1	Приклади .....	248
9.2.2	Задачі для самостійної роботи.....	250
9.3	Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Закон Кірхгофа .....	251
9.3.1	Приклади .....	252
9.3.2	Завдання для самостійної роботи.....	254
8.4	Хімічна рівновага .....	254
9.4.2	Приклади .....	255
9.4.2	Завдання для самостійної роботи.....	257
9.5	Концентрація розчинів .....	258
9.5.1	Приклади .....	259
9.5.2	Завдання для самостійної роботи.....	260
9.6	Колігативні властивості розчинів.....	260
9.6.1	Приклади .....	262
9.6.2	Завдання для самостійної роботи.....	263
9.7	Хімічна КІНЕТИКА .....	264
9.7.1	Приклади .....	266
9.7.2	Завдання для самостійної роботи.....	267
9.8	Електрохімія .....	268
9.8.1	Приклади .....	271
9.8.2	Завдання для самостійної роботи.....	273
10	Додатки.....	274

## 1 ВСТУП

### 1.1 Суть та завдання фізичної хімії. Історична довідка про виникнення фізичної хімії як самостійної науки

Фізична хімія являється основною дисципліною в теоретичній підготовці хіміка. Необхідність вивчення цієї наукової дисципліни витікає з тієї обставини, що жоден з хімічних процесів не протікає в "чистому" вигляді. Всі хімічні процеси завжди ініціюються та супроводжуються процесами фізичними. Наприклад, для того, щоб реагенти могли взаємодіяти один з одним, вони повинні бути перемішані на молекулярному рівні. Таке перемішування здійснюється з допомогою фізичного процесу, який називається дифузією. Практично всі хімічні процеси (за виключенням атермічних) супроводжуються тепловими ефектами. Процеси ж поглинання або виділення тепла системами являються процесами фізичними. Фізичними за своєю природою є також процеси утворення хімічних зв'язків між атомами, оскільки вони пов'язані з процесами перерозподілу між ними електронів.

Сам розвиток фізичної хімії стимулюється безпосередніми потребами практики. В технологічних процесах ходом реакції керують за допомогою різних фізичних факторів, а саме: зміною температури або тиску в реакторі, зміною інтенсивності світлового випромінювання або інтенсивності полів (наприклад, електромагнітного), що накладаються.

*В фізичній хімії розглядаються та вивчаються в основному два кола питань:*

*1 – вплив різноманітних фізичних факторів на протікання хімічної реакції;*

*2 – вплив хімічного складу речовин на їх фізичні властивості.*

Фізичні фактори являють собою різноманітні форми фізичного впливу на дану систему зовнішнього середовища. Основними фізичними факторами в фізичній хімії є температура та тиск. До них також відносяться:

- електричне поле (вплив цього фактора докладно вивчається в електрохімії);
- світлове випромінювання (вплив цього фактора розглядається в фотохімії);
- магнітне поле (вплив цього фактора докладно розглядається в магнетохімії);
- випромінювання, яке супроводжує ядерні реакції (вплив цього фактора розглядається в радіохімії) і т.і.

Змінюючи природу зовнішнього фізичного фактора, а також варіюючи його інтенсивність, можливо в дуже широких межах впливати не тільки на швидкість хімічних реакцій, а також і на положення їх рівноважного стану. За допомогою різних фізичних впливів з однієї й тієї ж суміші вихідних реагентів можливо одержувати найрізноманітніші продукти реакції. Фізична хімія як наука виникла у 18 столітті, коли в хімії та фізиці було накопичено достатньо

матеріалу, який свідчив про те, що в хімічних реакціях процеси хімічні та фізичні знаходяться в тісній взаємодії. Офіційною датою виникнення дисципліни "фізична хімія" в Росії вважається 1752 рік, коли Ломоносов почав читати для студентів Російської Академії перший курс фізичної хімії. Активного розповсюдження курс фізичної хімії у вузах Європи отримав після 1860 року, коли Бекетов ввів його в обов'язкову програму навчання в Харківському університеті.

Заснування Оствальдом та Вант-Гоффом журналу "Zeitschrift für physikalische Chemie" в 1887 році, праці Вант-Гоффа, Ареніуса, Оствальда, Каблукова, Меншуткіна, Курнакова та інших в галузі хімічної термодинаміки та кінетики сприяли виділенню фізичної хімії в самостійну науку.

З початком ХХ століття фізична хімія повністю перейшла на сучасні уявлення про будову атомів і молекул.

Останнім часом фізична хімія розвивається й поповнюється новою інформацією за рахунок використання в дослідженнях найновіших фізичних методів (ядерний гама-резонанс, ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, електронна спектроскопія та інші). Сьогодні з фізичної хімії у вигляді самостійних наукових дисциплін виділились такі курси як термохімія, електрохімія, теорія технологічних процесів. Сучасна фізична хімія володіє широким колом специфічних понять, своїми специфічними законами, а також спеціальними методами дослідження. Сучасна фізична хімія – це наука не тільки експериментальна, але й теоретична, наприклад, в рамках фізичної хімії інтенсивно розвиваються методи розрахунку хімічних зв'язків між атомами різних елементів, також розвивається теорія розчинів, а також теорія проміжних та метастабільних (нестійких) сполук.

## 1.2 Методи фізичної хімії

Сучасна фізична хімія для вирішення своїх специфічних задач в основному використовує три методи:

1 – *термодинамічний;*

2 – *молекулярно-кінетичний;*

3 – *метод термодинаміки незворотних стаціонарних процесів.*

Історично **перший метод** було розвинуто раніше інших. В рамках цього методу розглядаються в основному енергетичні характеристики процесів. Термодинамічний метод являється в великій мірі формалізованим, він використовує, як правило, енергетичні характеристики, які визначаються емпірично, і не використовує для аналізу тих чи інших явищ даних про атомну та молекулярну будову систем, що аналізуються. Основні галузі використання першого методу – це термохімія та термодинаміка хімічних рівноваг. Кількісний апарат термодинамічного методу дозволяє визначати напрямок протікання хімічного процесу, а також його рівноважний стан при заданих фізичних параметрах реагуючої системи. Перший метод широко використовується в фізичній хімії (теорії розчинів, теорії фазових рівноваг та в електрохімії).

Термодинамічний метод є найбільш потужним та найбільш розробленим методом фізичної хімії, однак він не є універсальним. З його допомогою не можна одержати ніяких попередніх даних про можливі швидкості протікання якої-небудь хімічної реакції при конкретно заданих умовах ( $T$ ,  $P$  та ін.).

**Другий метод** має кількісний апарат, який дозволяє описувати процеси, пов'язані зі швидкістю протікання хімічних реакцій. В цьому методі з допомогою спеціально розроблених кількісних характеристик задаються всі кінетичні особливості протікання хімічних процесів. Другий метод також на основі даних про електронну структуру атомів вивчає їх реакційну здатність та їх хімічні властивості взагалі. Цей метод дає можливість також на основі даних про структуру молекул передбачати їх реакційну здатність за конкретно заданих умов. За допомогою другого методу найбільш інформативно вивчається процес протікання різноманітних хімічних взаємодій.

Молекулярно-кінетичний метод також не є універсальним. Область використання його обмежена кінетикою хімічних реакцій та оцінкою реакційної здатності речовин. Цей метод не дозволяє розраховувати та аналізувати рівноважний стан реакцій, розраховувати тепловий ефект та ряд інших задач.

**Третій метод** відносно молодий у фізичній хімії. Він виник в сорокових роках двадцятого століття. Основна мета цього методу – на основі термодинамічних даних хімічних реакцій одержати розрахунковим шляхом відомості про кінетику реакцій при заданих значеннях різних фізичних факторів. Цей метод розвивається зараз як теоретичний для відносно простих реакцій. За його допомогою можливо розрахувати такі кінетичні параметри як порядок реакції за окремими реагентами, загальний порядок реакції, енергію активації та інші. В основі цього метода лежить положення про те, що швидкість протікання хімічної реакції пропорційна (за заданих умов) мірі відхилення реагуючої системи від рівноважного стану.



## 2 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

### 2.1 Основні поняття термодинаміки (система, фаза, процес, властивість, параметр) та їх класифікація

**Хімічною термодинамікою** називається розділ фізичної хімії, в якому розглядаються енергетичні характеристики хімічних процесів.

**Системою** називають тіло або групу тіл, які взаємодіють, та уявно або фактично відокремлені від зовнішнього середовища. Системи поділяються на два класи:

1 – закриті або замкнуті системи. До них відносяться системи, які з навколишнім середовищем не обмінюються масою;

2 – відкриті системи. До них відносяться системи, які обмінюються масою з навколишнім середовищем. Прикладом системи другого класу служить ацетиленовий пальник.

Строгий термодинамічний апарат розроблено для закритих систем. Закриті системи поділяються на кілька підкласів. Розглянемо два з них:

1 – ізольовані системи – системи, котрі з навколишнім середовищем не обмінюються енергією;

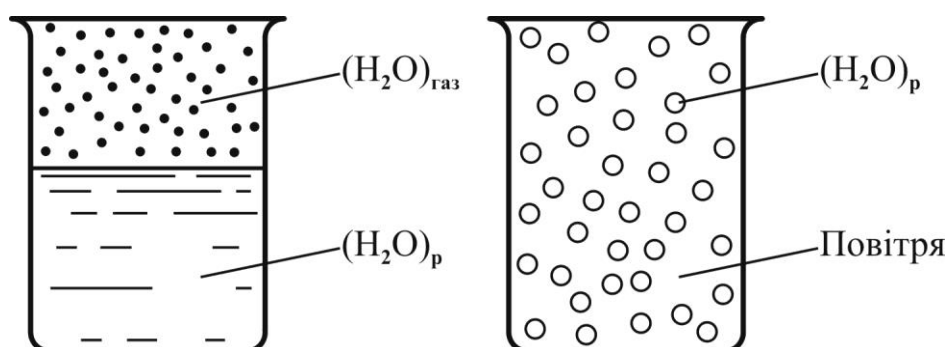
2 – адіабатично замкнуті системи – системи котрі можуть обмінюватись з навколишнім середовищем всіма видами енергії, крім теплової.

**Фазою** називається окрема частина системи, яка має однакові фізичні та хімічні властивості, і відокремлена від інших частин системи поверхнею розподілу.

Фази поділяються на три типи: газоподібні, рідкі і тверді.

**Газоподібні фази** являють собою в системі газові розчини, або (що те ж саме) газові суміші. У звичайних умовах в системі газова фаза являється тільки однією. Але в умовах надвисокого тиску газові суміші можуть розшаровуватись і в таких системах кількість газових фаз може дорівнювати двом і більше. Звичайно, газові суміші починають розшаровуватись при декількох сотнях МПа і більше, тому в більшості випадків в умовах помірного тиску в складних системах може існувати одна газова фаза.

**Рідкі фази** на відміну від газової фази можуть бути представлені або сукупністю великої кількості окремих краплин, або окремими шарами рідини.



В деяких системах можуть знаходитись рідини, які взаємно не змішуються, тоді кожна рідина вважається в системі окремою рідкою фазою. Нерозчинні рідкі фази або обмежено розчинні одна в одній можуть утворювати емульсії (коли одна рідина, або декілька, дисперговані в іншій).

До **твердих фаз** в термодинаміці відносять кристалічні та склоподібні тіла (інколи їх називають аморфними). Склоподібні тіла характеризуються неупорядкованою структурою.

Приклади:  $(NaCl)_{тв}$  – кристали натрію хлориду.

$(SiO_2)_{тв}$  – може бути як кристалічним кремнеземом, так і кварцовим склом.

Інколи записують так –  $(SiO_2)_{скло}$ .

За числом фаз системи поділяються на **гомогенні** ( $\Phi = 1$ ) та **гетерогенні** ( $\Phi \geq 2$ ).

Приклади гомогенних систем:

- газові суміші в умовах помірного тиску;
- окремо взяте тверде (кристалічне або склоподібне) тіло або окремо взята рідина.

Приклади гетерогенних систем:

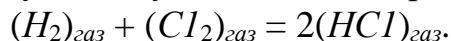
- суміші рідких кристалічних речовин в одному об'ємі;
- аерозолі (дими);
- емульсії;
- закриті речовини в різних об'ємах, де з'являється парова фаза відповідних речовин (вода у попередньо евакуйованому об'ємі утворює двофазну систему).

**Процесом** називається будь-яка зміна в системі. В фізичній хімії розглядаються два види процесів: фізичні та хімічні. В фізичних процесах хімічний склад системи не змінюється.

Приклади:

- процеси плавлення та кристалізації:  $(H_2O)_{тв} \leftrightarrow (H_2O)_р$ ;
- процеси випаровування та конденсації:  $(H_2O)_р \leftrightarrow (H_2O)_{газ}$ ;
- процеси теплопровідності, дифузії та ін.

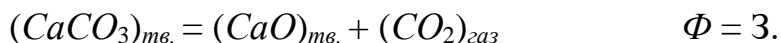
В хімічних процесах хімічний склад системи змінюється. Прикладом хімічного процесу може служити будь-яка хімічна реакція:



В фізичній хімії стехіометричне рівняння хімічної реакції записується з зазначенням хімічних реагентів та їх фазового стану за даних **T** і **P**. Реагенти, які стоять зліва від знака "=" називаються вихідними, а ті, що стоять справа – кінцевими продуктами, або просто продуктами реакції.

Всі процеси як фізичні, так і хімічні поділяються перед усім на гомогенні та гетерогенні. Прикладом гомогенного хімічного процесу може бути наведена вище реакція. Однофазні реакції можуть здійснюватись також і в рідких фазах (розчинах). Наприклад, реакції нейтралізації кислот у водних розчинах.

Прикладом гетерогенної хімічної реакції може служити хімічний процес термічної дисоціації  $\text{CaCO}_3$  за схемою:



Система, яка складається із всіх реагентів даної реакції, називається реагуючою системою. Прикладом гомогенного фізичного процесу являється дифузія в газах, рідинах, твердих тілах. Прикладами гетерогенних фізичних процесів є процеси плавлення, кристалізації, випаровування, конденсації.

Процеси класифікуються також за умовами їх проведення.

В подальшому слід розрізняти п'ять специфічних процесів:

- *круговий процес* – процес, в якому система після низки змін повертається до вихідного стану;
- *адіабатний процес* – процес, при якому система може обмінюватись з навколишнім середовищем тільки роботою, але не може обмінюватись теплотою ( $Q = 0$ );
- *ізоермічний процес* – процес, який протікає при постійній температурі ( $t = \text{const}$ );
- *ізохорний процес* – процес, який протікає при постійному об'ємі (в хімічній технології це автоклавні процеси при  $V = \text{const}$ );
- *ізобарний процес* – процес, який протікає в умовах постійного тиску ( $P = \text{const}$ ).

Існує третій вид класифікації процесів — за абсолютною величиною та знаком теплових ефектів. За цією класифікацією виділяють екзотермічні процеси, які супроводжуються виділенням тепла, та ендотермічні процеси, які супроводжуються поглинанням тепла від навколишнього середовища, атермічні процеси, для яких тепловий ефект дорівнює нулю.

**Властивістью** називається будь-яка характеристика системи, однозначно пов'язана з її станом. Стан системи як у фізиці, так і в фізичній хімії визначається та задається її властивостями. Не кожна кількісна характеристика системи може являтися властивістю. Для істинної властивості системи притаманні дві фундаментальні ознаки:

- зміна будь-якої властивості системи залежить тільки від її початкового та кінцевого положення (стану) і не залежить від шляху протікання процесу;
- в круговому процесі (циклі) зміна будь-якої властивості системи дорівнює нулю.

Деякі властивості системи називають також параметрами. **Параметрами** прийнято вважати такі властивості, котрі можуть бути виміряні безпосередньо дослідним шляхом. Як властивості, так і параметри поділяються на екстенсивні (такі, що залежать від маси системи або речовини, це вага, об'єм, теплоємність (не слід плутати з питомою та молярною)) та інтенсивні (такі, що не залежать від маси системи або речовини, наприклад, питома та молярна теплоємності, молярний об'єм речовини, температура, тиск та ін.).

Параметри у свою чергу поділяються на *залежні та незалежні*, однак такий розподіл умовний.

**Незалежними** вважають ті параметри, які для даної системи можуть вибиратись довільно.

**Залежними** параметрами виявляються такі, які можуть визначатись тільки виходячи з рівнянь, які описують стан системи, розрахунковим шляхом.

Розглянемо це на прикладі найпростішої системи – одного моля ідеального газу. Рівняння для описання стану такої системи

$$PV = RT.$$

В цьому рівнянні задіяні три параметри  $P, V, T$  та один постійний співмножник  $R$ . Із структури цього рівняння безпосередньо витікає, що з трьох параметрів, які однозначно задають стан вибраної системи, незалежними можуть бути будь-яких два, третій же параметр виявляється в цьому випадку залежним. Він може бути розрахований тільки в результаті розв'язання рівняння стану системи відносно нього. Якщо  $P$  та  $T$  незалежні параметри, то  $V$  – залежний параметр, і, відповідно:

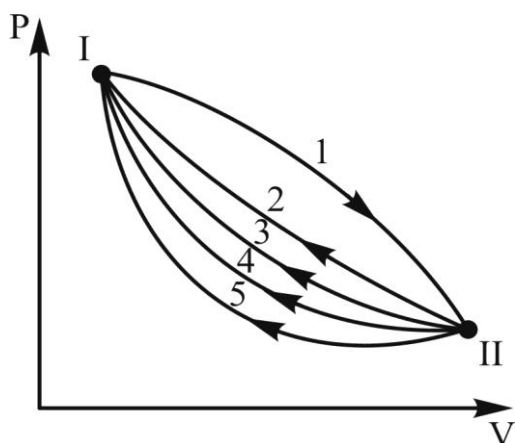
$$V = \frac{RT}{P}.$$

На практиці і в науковому експерименті за незалежний параметр вважають (вибирають) таку властивість системи, яку легше або з більшою точністю можна визначити дослідним шляхом, а параметри, які важко визначити, вважають залежними. Наприклад, при роботі з газами, які знаходяться в об'ємах складної форми раціонально залежним параметром вважати об'єм. Для  $n$  молів ідеального газу

$$PV = nRT; \quad V = \frac{nRT}{P}.$$

## 2.2 Внутрішня енергія систем та речовин. Перший закон термодинаміки. Фізичний зміст внутрішньої енергії

Потужним поштовхом до розвитку термодинаміки послужили численні досліди з пошуку шляхів максимального перетворення теплоти в роботу. Як робоче тіло використовували різні реальні гази – пару ефіру, аміак, вуглекислий газ та інші. При цьому, як правило, робота відводилась від систем при розширенні газу в результаті нагрівання. Взагалі такого роду процеси можна описати в координатах  $P - V$ .



Нехай якась система здійснює замкнутий цикл (круговий процес), зазнаючи змін, наприклад, стискання, розширення, нагрівання і т.д. Далі, уявімо собі, що система здійснює незамкнутий процес шляхом 1,

переходячи від стану I до стану II, і при цьому поглинає теплоту  $Q$  та виконує роботу  $A$ . В цьому випадку в системі могли статися деякі зміни, кількості теплоти та роботи не будуть в загальному випадку рівні:

$$Q_1 \neq A_1.$$

Далі, нехай система повертається до вихідного стану I шляхом 2, поглинаючи теплоту  $Q_2$  та виконуючи роботу  $A_2$ . При цьому також в загальному випадку

$$Q_2 \neq A_2.$$

В цілому система описала круговий процес і тому можна записати

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_2 &= A_1 + A_2 \\ Q_1 - A_1 &= -(Q_2 - A_2). \end{aligned}$$

Тепер уявімо собі, що система знову переходить від стану I до стану II шляхом 1, а повертається шляхом 3, тоді:

$$Q_1 - A_1 = -(Q_3 - A_3).$$

Подібну операцію, яка складається з переходу системи від стану I до стану II шляхом 1, та повернення її будь-яким новим шляхом 4, 5 і т.д., можна повторювати скільки завгодно. Тому можна записати:

$$-(Q_1 - A_1) = (Q_2 - A_2) = (Q_3 - A_3) = (Q_4 - A_4) = \dots = \text{const.}$$

Таким чином, різниця між теплотою, поглиненою системою, та роботою, виконаною нею, являється для даних початкового та кінцевого станів системи величиною постійною і такою, що не залежить від шляху протікання процесу. Аналіз суті наведеного рівняння призводить до висновку, що різниця між теплотою та роботою процесу являє собою зміну нової властивості системи. Цю властивість системи було названо внутрішньою енергією  $U$ :

$$Q_1 - A_1 = U_2 - U_1$$

або

$$Q_1 - A_1 = \Delta U.$$

Одержане співвідношення являється визначальним рівнянням для внутрішньої енергії, записаним в інтегральній формі. Диференціальна форма запису визначального рівняння для внутрішньої енергії має такий вигляд:

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

де  $dU$  – повний диференціал внутрішньої енергії системи. Порівняємо властивості  $U$  з властивостями повного диференціалу функції  $X$ :

$$\int_{X_1}^{X_2} dX = X_2 - X_1 ; \quad \oint dX = 0.$$

Таким чином зміна функції  $X$  (як і  $U$ ) залежить тільки від початкових та кінцевих умов та не залежить від шляху протікання процесу. Для кругового процесу зміна функції дорівнює нулю.

На відміну від внутрішньої енергії теплота  $Q$  та робота  $A$  не є функціями стану системи, їх величини залежать від шляху протікання процесу, вони не являються істинними властивостями системи, тому для них можна записати:  $\delta Q$  – нескінченно мала кількість теплоти та  $\delta A$  – нескінченно мала кількість роботи.

Внутрішня енергія  $U$  – одна з багатьох енергетичних характеристик системи в термодинаміці. Розмірність внутрішньої енергії (як і теплоти, і роботи) – Джоуль. Однак в хімічній термодинаміці внутрішню енергію відносять до одного моля речовини і тоді її розмірність – Дж/моль.

В загальному випадку внутрішня енергія залежить тільки від двох параметрів системи – від температури та об'єму системи. Для ідеального газу внутрішня енергія визначається тільки температурою. Це пов'язано з тим, що між частинками ідеального газу нема ніякої взаємодії (відсутні сили притягування та відштовхування).

Важливе місце в термодинаміці займають її специфічні закони, які називаються законами термодинаміки. Перший з них формулюється на основі визначального рівняння для внутрішньої енергії системи.

**Для будь-якого процесу зміна внутрішньої енергії системи дорівнює різниці між кількістю теплоти, яку надано системі, і кількістю роботи, виконаної системою проти зовнішніх сил.**

Наведенні вище рівняння

$$\Delta U = Q - A,$$

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

є математичним виразом першого закону термодинаміки в інтегральній та диференціальній формах.

Класична термодинаміка не уточнює подальшого змісту поняття "внутрішня енергія" та, не будучи в змозі визначити абсолютне значення внутрішньої енергії системи, оперує тільки з різницями ( $U_2 - U_1 = \Delta U$ ) цієї величини при двох станах системи.

З точки зору теорії будови речовини внутрішню енергію слід розглядати як сукупність всіх видів енергії, пов'язаних з найрізноманітнішими рухами та взаємодіями в системі. Це і енергія молекул, і енергія електронів, енергія взаємодії атомів в молекулі, енергія міжмолекулярної взаємодії та ін. Сюди ж слід віднести також "енергію маси," яка визначається співвідношенням Ейнштейна:

$$E = mc^2,$$

де  $m$  – маса,  $c$  – швидкість світла.

Перший закон термодинаміки за своїм фізичним змістом являється окремим випадком одного з фундаментальних законів фізики, а саме, закону збереження енергії.

### 2.3 Теплота та робота в різних процесах

В загальному випадку в термодинаміці тепловий ефект будь-якого процесу позначається буквою  $Q$ .  $Q$  – називається просто теплотою процесу. Теплота позитивна, якщо в результаті процесу тепло системою поглинається.

Робота  $A$  являється позитивною, якщо система в процесі виконує роботу проти зовнішніх сил.

Якщо в процесі система віддає тепло – теплота процесу негативна ( $Q < 0$ ); якщо зовнішні сили виконують роботу над системою, то робота процесу негативна ( $A < 0$ ).

Теплота та робота процесу пов'язані між собою. Рівняння цього зв'язку являють собою математичні форми запису **першого закону термодинаміки**.

Розглянемо за допомогою заданих співвідношень зв'язок між теплотою та роботою в деяких конкретних процесах.

### 1. Круговий процес.

Оскільки внутрішня енергія  $U$  являється властивістю системи, то для кругового процесу можна записати

$$\Delta U = 0,$$

і, отже,

$$Q = A.$$

Фізично це означає, що в кругових процесах все підведене до системи тепло перетворюється в роботу.

Одержаний результат можна представити в вигляді

$$-Q = -A.$$

Фізично це означає, що, якщо над системою виконувати роботу, то від неї можна отримати еквівалентну кількість теплоти. Указаний принцип покладено в основу роботи холодильних установок (в тому числі й побутового холодильника).

### 2. Адіабатний процес.

В адіабатному процесі у відповідності до його природи кількість теплоти  $Q = 0$ . Відповідно, можна записати:

$$\Delta U = -A \quad \text{і} \quad dU = -\delta A.$$

Фізично це означає, що робота системи в адіабатному процесі виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи.

### 3. Ізотермічний процес.

Для конкретного аналізу зв'язку між теплотою та роботою, як систему вибираємо 1 моль ідеального газу.

Оскільки відомо, що для ідеального газу  $U = f(T)$ , то в ізотермічних процесах для ідеального газу

$$\Delta U = 0, \quad (U = \text{const}, \quad dU = 0).$$

Звідки одержуємо таке співвідношення:

$$Q = A, \quad \delta Q = \delta A.$$

Це означає, що в ізотермічних процесах все поглинуте системою (ідеальний газ) тепло перетворюється у роботу.

Кількість виконаної системою роботи для ідеального газу (яка визначається як площа під кривою, що описує в даному процесі залежність  $P$  від  $V$ ) може бути обчислена таким чином:

$$\delta A = PdV, \quad A = \int_{V_1}^{V_2} PdV.$$

Для ідеального газу, використовуючи рівняння його стану, величина  $P$  може бути виражена як функція об'єму, а саме:

$$P = \frac{RT}{V} (n = 1 \text{ моль}).$$

Тоді:

$$A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для ізотермічного процесу справедливий закон **Бойля-Маріотта**  $P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{const}$ , тому останній вираз для  $A$  можна записати так:

$$A = RT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Якщо за систему вибирають  $n$  молів ідеального газу, то

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

а також

$$A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

#### 4. Ізохорний процес.

Прикладами ізохорних процесів в хімічній технології можуть служити автоклавні процеси.

За визначенням, нескінченно мала величина роботи

$$\delta A = PdV$$

для ізохорного процесу, коли  $dV = 0$ , також дорівнює нулю  $\delta A = 0$ .

Тоді  $\Delta U = Q$ ,  $dU = \delta Q$ .

Фізично це означає, що все тепло, підведене до системи в ізохорному процесі, витрачається на підвищення внутрішньої енергії системи. Для хімічної технології одержаний висновок дуже важливий. Для хімічної реакції, яка протікає в ізохорних умовах, можна записати

$$\Delta U = Q_V.$$

Фізично зміст наведеного співвідношення стосовно ізохорних хімічних реакцій такий: **тепловий ефект реакції в ізохорних процесах дорівнює зміні внутрішньої енергії реагуючої системи.**

Кількість теплоти в ізохорному процесі, яка поглинається або виділяється системою, може бути розрахована за допомогою такого співвідношення:

$$Q_V = c_V (T_2 - T_1),$$

де  $c_V$  – середня теплоємність системи в температурному інтервалі від  $T_1$  до  $T_2$ .

Це співвідношення застосовується до процесів нагрівання та охолодження ізохорних систем.

#### 5. Ізобарний процес.

$$P = \text{const}, dP = 0.$$

Більшість процесів хімічної технології є ізобарними. Робота в ізобарних процесах для будь-яких систем обчислюється із співвідношення:

$$A = P(V_2 - V_1),$$

де  $V_1$  – об'єм системи у вихідному стані,  $V_2$  – об'єм системи в кінцевому стані.



Аналіз теплоти ізобарного процесу призвів до відкриття нової властивості, названої ентальпією.

## 2.4 Ентальпія

Найчастіше єдиним видом роботи, яку виконує система, являється робота розширення. Тому перший закон термодинаміки в диференціальній формі можна записати так

$$\delta Q_P = dU + PdV.$$

Для ізобарних процесів наведений вираз можна записати у такому вигляді:

$$\delta Q_P = d(U + PV).$$

Очевидно, що вираз в дужках вміщує у собі тільки властивості системи, тому згадану суму, яка являє собою також властивість системи, назвали **ентальпією**.

Визначальним рівнянням для неї являється:

$$H = U + PV,$$

де  $H$  – ентальпія,  $U$  – внутрішня енергія,  $P$  – тиск,  $V$  – об'єм системи. Зміна ентальпії в інтегральній формі для процесу:

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

в тому числі для ізобарного процесу

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad \text{або} \quad Q_P = \Delta H.$$

$Q_P$  – теплота ізобарного процесу в будь-якій системі, в тому числі і в системі, в якій протікає хімічна реакція.

**Тепловий ефект ізобарної хімічної реакції дорівнює зміні ентальпії відповідної реагуючої системи.**

З інтегральної форми визначального рівняння ентальпії

$$H = U + PV,$$

простим диференціюванням отримують диференціальну форму визначального рівняння

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

Ентальпія – енергетична характеристика системи. В ізобарних процесах ентальпія являється властивістю системи. Розмірність ентальпії системи – Дж, а віднесеної до 1 моля – Дж/моль.

В хімічній термодинаміці важливу роль відіграє величина  $\Delta H$ . Розмірність  $\Delta H$  для системи – Дж, а віднесеної до 1 моля – Дж/моль.  $\Delta H$  – тепловий ефект будь-якого ізобарного процесу.

Оскільки ентальпія визначається через внутрішню енергію, то її абсолютне значення – це величина, яку важко визначити. Також важко вивести чітке визначення фізичного змісту ентальпії, а саме, значення ентальпії при  $T = 0$ . Очевидно, що при цих умовах  $H \neq 0$ , тому, що  $U_{T=0} > 0$ .

Для практичних розрахунків в термодинаміці прийнято умовно вважати, що величина ентальпії при абсолютному нулі дорівнює нулю. При цьому

допущенні фізичний зміст ентальпії такий: ентальпія – це тепловміст системи (або речовини) при заданій температурі. Іншими словами, ентальпія  $H_T$  (теповміст) системи дорівнює кількості тепла, затраченого на нагрівання системи від нуля Кельвінів до заданої температури  $T$  (при ізобарному нагріванні).

Якщо нагрівати систему від температури  $T_1$  до температури  $T_2$ , то кількість тепла, затраченого на нагрівання системи в ізобарних умовах, є величина  $\Delta H_T$ . З точки зору фізики  $\Delta H_T$  – зміна тепловмісту системи при ізобарному нагріванні.

$\Delta H_T$  – тепловий ефект ізобарної хімічної реакції. Зміна тепловмісту системи  $\Delta H_T$  та тепловий ефект хімічної реакції  $\Delta H_T$  – це різні величини, тому їх слід чітко розрізняти. Індекс  $T$  для зміни тепловмісту фізичного тіла означає середню температуру в інтервалі його нагрівання або охолодження:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1-T_2}.$$

$\Delta H_T$  як тепловий ефект реакції означає, що це тепловий ефект ізобарної хімічної реакції, що відбувається при температурі  $T$ .

## 2.5 Основні поняття та закони термохімії

Термохімією називається розділ фізичної хімії, в якому розглядаються хімічні реакції та пов'язані з ними теплові ефекти.

Тепловим ефектом хімічної реакції називається кількість енергії, яка поглинається або виділяється системою в процесі даної реакції. В термохімії тепловий ефект виражається в еквівалентних теплових величинах, хоч фізично вид енергії може бути будь-яким. Наприклад, в фотохімічних реакціях тепловий ефект являє собою певну кількість світлової енергії, яку поглинає або виділяє система.

Для ізохорних хімічних реакцій тепловий ефект виражається через  $\Delta U_T$  (тут  $T$  – температура процесу). В фізичній хімії в більшості випадків при аналізі хімічних процесів вважають, що процес протікає при постійній температурі  $T$ . В ізобарних хімічних реакціях тепловий ефект позначається:  $\Delta H_T$ . Розмірність теплового ефекту хімічної реакції,

$$[\Delta H] = [\Delta U] = \text{Дж},$$

а віднесеного до 1 моля якого-небудь реагенту – Дж/моль.

В фізичній хімії використовується термодинамічне правило знаків теплових ефектів. Згідно з цим правилом тепло, що виділяється при протіканні реакції, вважається негативним (екзотермічна реакція). В тих же випадках, коли тепло реагуючою системою поглинається (ендотермічна реакція), йдеться про позитивний тепловий ефект. Отже:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U > 0 \\ \Delta H > 0 \end{array} \right\} \text{ – для ендотермічних реакцій,}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = 0 \\ \Delta H = 0 \end{array} \right\} \text{ – для ендотермічних реакцій,}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U < 0 \\ \Delta H < 0 \end{array} \right\} \text{ – для екзотермічних реакцій.}$$

Для чіткого розділення знаків теплових ефектів слід пам'ятати, що

$$(Q_V)_T = -\Delta U_T; \quad (Q_P)_T = -\Delta H_T.$$

Між тепловими ефектами ізохорних та ізобарних хімічних реакцій існує певний зв'язок, який описується співвідношенням:

$$\Delta U_T = \Delta H_T - \Delta nRT.$$

Наведене співвідношення стосується тільки однієї й тієї ж хімічної реакції, яка протікає при одній і тій же температурі, але двома різними варіантами, а саме – ізохорним ( $V = const$ ) або – ізобарним ( $P = const$ ).  $\Delta n$  в наведеному рівнянні являє собою зміну числа газових молів для вибраного варіанту стехіометричного рівняння хімічної реакції, що аналізується. Кількісно  $\Delta n$  дорівнює різниці між сумою стехіометричних коефіцієнтів газових кінцевих продуктів даної реакції та сумою стехіометричних коефіцієнтів її газових вихідних реагентів.

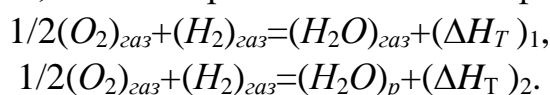
Наприклад:

$$\begin{array}{ll} 2(CO)_{газ} + (O_2)_{газ} = 2(CO_2)_{газ}, & \Delta n = 2 - 3 = -1; \\ (CO)_{газ} + 1/2(O_2)_{газ} = (CO_2)_{газ}, & \Delta n = 1 - 1.5 = -0.5; \\ 7(CO)_{газ} + 3,5(O_2)_{газ} = 7(CO_2)_{газ}, & \Delta n = 7 - 10.5 = -3.5; \\ (C)_{тв} + 1/2(O_2)_{газ} = (CO)_{газ}, & \Delta n = 1 - 0.5 = 0.5; \\ (C)_{тв} + (O_2)_{газ} = (CO_2)_{газ}, & \Delta n = 1 - 1 = 0. \end{array}$$

Оскільки в реальній технології у більшості випадків використовуються ізобарні хімічні реакції, в фізико-хімічних, термохімічних та термодинамічних довідниках наводяться теплові ефекти для ізобарного варіанту хімічних реакцій. При необхідності ізохорний тепловий ефект хімічної реакції, що аналізується, обчислюється з допомогою розглянутого вище співвідношення.

Тепловий ефект хімічної реакції залежить не тільки від природи її реагентів, але й від їх фазового стану. Саме тому в термохімії стехіометричні рівняння реакції завжди записуються з зазначенням фазового стану кожного реагенту.

В термохімії та термодинаміці використовуються термохімічні рівняння реакцій. Термохімічним рівнянням даної хімічної реакції називається її стехіометричне рівняння, записане разом з тепловим ефектом.



За причини різного фазового стану води в цих реакціях теплові ефекти їх неоднакові:  $(\Delta H_T)_1 \neq (\Delta H_T)_2$ .

Під природою хімічної реакції розуміють природу всіх її реагентів з зазначенням їх фазового стану для обраних умов проведення реакції. При розрахунках теплових ефектів процесів в термодинаміці часто користуються

реагентами в стандартному стані. Існують два варіанти стандартного стану для реагенту:

1 – перший варіант стандартного стану для речовини (реагенту):

- температура стандартна кімнатна – 298 К (25°C);
- тиск дорівнює 101325 Па ( $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм. рт. ст}$ );
- речовина знаходиться в чистому стані.

2 – другий варіант стандартних умов:

- температура – будь-яка вибрана (Т);
- тиск дорівнює 101325 Па;
- речовина знаходиться в чистому стані.

Хімічні реакції, всі реагенти яких знаходяться в стандартному стані називаються стандартними. Фактично стандартні реакції не можуть бути здійснені, однак означена умовність, пов'язана з їх запровадженням, дозволяє створити кількісний апарат теорії хімічних рівноваг. У зв'язку з цим в розрахунках часто обчислюють термохімічні ефекти для стандартних реакцій. Такі ефекти позначаються відповідними індексами:

$\Delta H^\circ_{298}$  – тепловий ефект стандартної хімічної реакції (перший варіант);

$\Delta H^\circ_T$  – тепловий ефект стандартної хімічної реакції для другого варіанту стандартних умов.

Нуль у верхньому індексі символізує стандартність хімічної реакції.

**Перший закон термохімії (закон Лєвуазьє-Лапласа):** тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефектові прямої хімічної реакції, взятому з протилежним знаком.

$$(\Delta H)_{зв} = - (\Delta H)_{прям}$$

**Другий закон термохімії (закон Гесса):**

тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від природи та фазового стану вихідних реагентів та кінцевих продуктів і не залежить від шляху та числа проміжних стадій процесу.

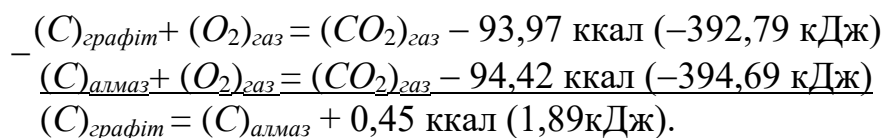
На сьогодні закони термохімії в фізичному сенсі є законами, оскільки вони виявляються наслідками першого закону термодинаміки. Однак традиційно вони називаються законами термохімії. Найбільш важливі закономірності витікають з суті другого закону термохімії. Він дозволяє комбінувати термохімічні рівняння найрізноманітнішими способами, тобто дозволяє з термохімічними рівняннями виконувати ті ж самі дії, що і з алгебраїчними рівняннями, тобто:

- додавати термохімічні рівняння одне до одного;
- віднімати одне від одного;
- множити термохімічне рівняння на будь-яке число з будь-яким знаком;
- ділити на будь-яке число.

Комбінуючи з допомогою закону Гесса рівняння хімічних реакцій з відомими тепловими ефектами можливо одержати тільки розрахунковим

шляхом, не звертаючись до експерименту, значення теплових ефектів ще не вивчених реакцій або для реакцій, які не можуть бути здійснені.

Наприклад:



На сьогодні значна доля термодинамічних величин визначається розрахунковим шляхом.

## 2.6 Наслідки другого закону термохімії

Розглянемо ці два наслідки без доведення, тобто в такому ж вигляді, як і закони термохімії, оскільки обидва наслідки, як і обидва закони термохімії, в кінці кінців є наслідками першого закону термодинаміки. Зважаючи на сказане вище, зміна будь-якої властивості реагуючої системи не залежить від виду та числа проміжних стадій процесу, а залежить від початкового та кінцевого станів системи.

В ізобарному процесі зміна ентальпії системи, яка є в цьому випадку властивістю системи, не залежить від числа стадій та шляхів протікання процесу. При цьому температура і тиск залишаються незмінними.

Для ізохорного процесу зміна внутрішньої енергії системи також не буде залежати від шляху та числа стадій процесу (при  $T, V = \text{const}$ ).

В обох випадках температура є зафіксованою величиною, оскільки тепловий ефект хімічної реакції залежить від температури, отже він повинен бути розрахований при її строго зумовленому значенні.

Перший наслідок другого закону термохімії базується на понятті теплоти утворення складних речовин з простих.

**Теплотою утворення** називається тепловий ефект хімічної реакції при одержанні 1 моля кінцевого продукту з простих речовин при заданих умовах процесу<sup>1</sup>.

Тепловий ефект для будь-якої хімічної реакції, який виражається через теплоти утворення реагентів, математично може бути представлений таким чином:

$$(\Delta H_T^0)_{\text{реак}} = \sum i((\Delta H_T^0)_{\text{утв}})_{\text{прод}} - \sum j((\Delta H_T^0)_{\text{утв}})_{\text{вих}}.$$

Тут  $i$  та  $j$  – стехіометричні коефіцієнти в хімічній реакції перед кінцевими та вихідними реагентами відповідно.

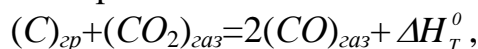
Отже: **тепловий ефект хімічної реакції (для будь-якої температури) дорівнює різниці між алгебраїчною сумою теплот утворення кінцевих**

<sup>1</sup> Звичайно, під заданими умовами розуміють температуру та тиск. Для стандартних умов теплоти утворення знаходяться із довідника для  $T = 298 \div 600 \text{ K}$ .

**продуктів та алгебраїчною сумою теплот утворення вихідних реагентів з відповідними стехіометричними коефіцієнтами.**

З допомогою першого наслідку можливо вирішувати задачі двох типів:

– розраховувати за довідковими даними з використанням теплот утворення всіх реагентів хімічної реакції тепловий ефект цієї реакції при  $T = 298 \text{ K}$  або для будь-якої іншої температури. Наприклад, для хімічної реакції, що описується термохімічним рівнянням



значення теплового ефекту дорівнює

$$\Delta H_T^0 = 2((\Delta H_T^0)_{умв})_{(CO)_{gaz}} - ((\Delta H_T^0)_{умв})_{(CO_2)_{gaz}}.$$

Такий тип задач найчастіше використовується в неорганічній хімії.

– другий тип задач зводиться до того, що визначена теплота утворення усіх реагентів за виключенням одного, а також відомий тепловий ефект хімічної реакції. В цьому випадку можливо визначити невідоме значення теплоти утворення<sup>2</sup> такого реагента.

Задачі такого типу використовуються як в неорганічній, так і в органічній хімії.

Другий наслідок з другого закону термохімії має своєю основою поняття про теплоту спалювання речовини.

**Теплотою спалювання** називається тепловий ефект реакції повного згоряння в чистому кисні одного моля даної речовини при заданій температурі до термічно стійких хімічних сполук.

Теплоти спалювання для стандартних умов визначаються з таблиць. При цьому необхідно враховувати фазовий стан реагенту, оскільки

$$((\Delta H_T^0)_{згор})_{gaz} \neq ((\Delta H_T^0)_{згор})_{pid}.$$

Другий наслідок: **тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між алгебраїчною сумою теплот вихідних реагентів та алгебраїчною сумою теплот спалювання кінцевих продуктів, взятих з відповідними стехіометричними коефіцієнтами**<sup>3</sup>.

$$(\Delta H_T^0)_{реак} = \sum i((\Delta H_T^0)_{згор})_{вих} - \sum j((\Delta H_T^0)_{згор})_{прод}.$$

## 2.7 Теплоємність речовин

Тепловий ефект хімічної реакції залежить від таких факторів: природи хімічної реакції, тобто природи речовин, які реагують, та їх фазового стану, і температури. Для виявлення впливу температури на тепловий ефект необхідно

<sup>2</sup> Теплоти утворення простих речовин, які є реагентами, прийнято вважати рівними нулю.

<sup>3</sup> Теплоти спалювання продуктів, які не горять у кисні, дорівнюють нулю. Наприклад:

$[(\Delta H_T^0)_{згор}]_{H_2O} = 0$

мати відомості про температурну залежність істинної молярної теплоємності кожного реагенту реакції.

Теплоємністю називається кількість теплоти, яку необхідно затратити для нагрівання системи на 1 К.

При розрахунках теплоємність конкретно відноситься до якої-небудь кількості речовини і може бути питомою (до одиниці маси речовини) або молярною (до 1 моля речовини).

Розрізняють поняття середньої та істинної теплоємності, які визначаються за тепловим ефектом та температурним інтервалом.

Середня молярна тепло-ємність – це кількість теплоти, яку необхідно затратити на нагрівання 1 моля речовини на 1 К в заданому інтервалі зміни температур:

$$\bar{c} = \frac{Q_p}{T_2 - T_1},$$

де  $Q$  – кількість теплоти, затрачена на нагрівання 1 моля речовини від температури  $T_1$  до температури  $T_2$ , виражається в Дж/моль.

В хімічній термодинаміці всі теплоємності прив'язуються до конкретних умов протікання процесу:

а) для ізобарного процесу ( $P = const$ )  $\rightarrow c_p$ .

б) для ізохорного процесу ( $V = const$ )  $\rightarrow c_v$ ,

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1}; \quad \bar{c}_v = \frac{Q_v}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1}.$$

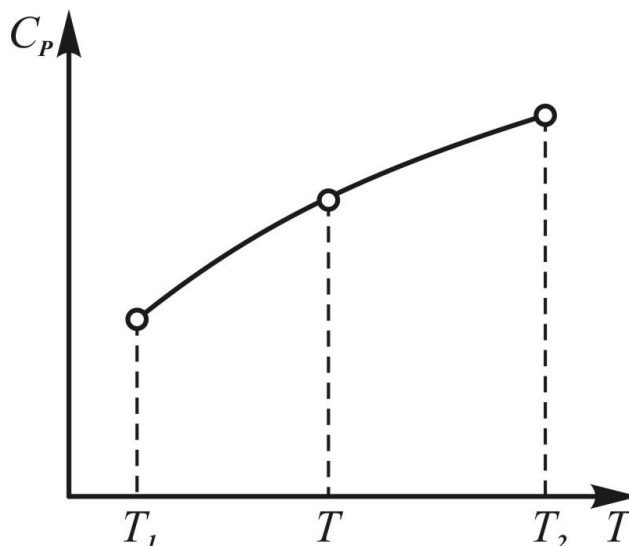
$Q_p$  та  $Q_v$  — теплоти відповідних процесів. Розмірність теплоємності  $[\bar{c}_p] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Істинною молярною теплоємністю називається кількість теплоти, яку необхідно затратити на нагрівання 1 моля речовини на 1 К при заданій температурі.

$$\text{Для ізобарного процесу } c_p = \frac{dH}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

$$\text{Для ізохорного процесу } c_v = \frac{dU}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Графічне зображення теплоємності:



В практичних розрахунках допускають, що:

$$(c_V)_{ms} \cong (c_P)_{ms}, \quad (c_V)_{pid} \cong (c_P)_{pid}.$$

Для газів (ідеальних):

$$c_P = c_V + R,$$

де  $R$  – універсальна газова константа, яка дорівнює  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Це співвідношення справедливе також для реальних газів за помірних умов тиску. Істинна молярна теплоємність залежить від температури:

$$C_P = f(T), \quad c_V = f(T).$$

За визначенням значення середньої молярної теплоємності не залежить від температури в заданому інтервалі температур:

$$C_P \neq f(T) \text{ для інтервалу від } T_1 \text{ до } T_2,$$

$$C_V \neq f(T) \text{ для інтервалу від } T_1 \text{ до } T_2.$$

На сьогодні відсутні методи теоретично обґрунтованого обчислення істинної молярної теплоємності, тому всі дані про її абсолютні величини та її температурну залежність одержують дослідним шляхом за допомогою різних (в основному калориметричних) методів. Як правило, використовується тільки істинна молярна теплоємність для ізобарного процесу нагрівання, тобто  $c_P$ .

$$c_P = a + bT + cT^2 \text{ – рівняння степінного полінома;}$$

$a, b, c$  – емпіричні коефіцієнти, які не залежать від температури (для даного інтервалу температур), а залежать від фазового стану даної речовини.

Рівняння температурної залежності теплоємності в вигляді полінома задаються разом з тим інтервалом температур, для яких вони визначені. В довідниках приводяться значення коефіцієнтів  $a, b, c$  разом з температурними діапазонами, в яких дійсні згадані коефіцієнти.

В тих випадках, коли температурна залежність  $c_P$  близька до лінійної або заданий температурний інтервал вузький, застосовуються рівняння залежності  $c_P = f(T)$  такого виду:

$$C_P = a + bT.$$

Температурну залежність теплоємності для конкретних твердих і рідких речовин експериментально знаходять найчастіше в вигляді  $c_P$ . Для газів –



тільки температурну залежність  $c_V$  (так зручніше експериментувати). Величини  $c_P$  для газів обчислюють із співвідношення  $c_P = c_V + R$ .

## 2.8 Затрати тепла на нагрівання речовини

Практично завжди виявляється необхідним обчислювати затрати тепла на нагрівання певних речовин від  $T_1$  до  $T_2$ . Також часто в теплових розрахунках обчислюються кількості теплоти, які одержують в процесі охолодження речовин. Для однієї і тієї ж речовини процес нагрівання, так як і процес охолодження, супроводжуються однаковим за модулем тепловим ефектом.

Обмежимо розглядом теплового ефекту нагрівання речовин в ізобарному процесі.

$$Q_P = \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = -\Delta H_{T_2 \rightarrow T_1}.$$

Для кількісних розрахунків кількості теплоти, витраченої на нагрівання 1 молю речовини, використовується рівняння температурної залежності істинної молярної ізобарної теплоємності даної речовини для даного інтервалу температур нагрівання. Скористуємося визначальним рівнянням для  $c_P$  у вигляді:

$$c_P = \frac{dH}{dT}.$$

Розділимо змінні:  $dH = c_P dT$ . Для заданого інтервалу температур

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} c_P dT.$$

Для інтегрування правої частини рівняння необхідно виразити у явному вигляді функцію  $c_P(T)$ . Для цього підставимо залежність в вигляді стандартного полінома  $c_P = f(T)$ , тоді:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3).$$

Остаточно для нагрівання одного моля речовини розрахункове рівняння має вигляд:

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3).$$

Одержане співвідношення дає правильну відповідь також при використанні його для знаходження теплоти, одержуваної при охолодженні одного моля речовини від температури  $T_1$  до температури  $T_2$ . Одержане рівняння універсальне, варіанти його застосування такі:

- нагрівання від  $T_1$  до  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )  $\rightarrow \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} > 0$ ,
- охолодження від  $T_1$  до  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ )  $\rightarrow \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} < 0$ .

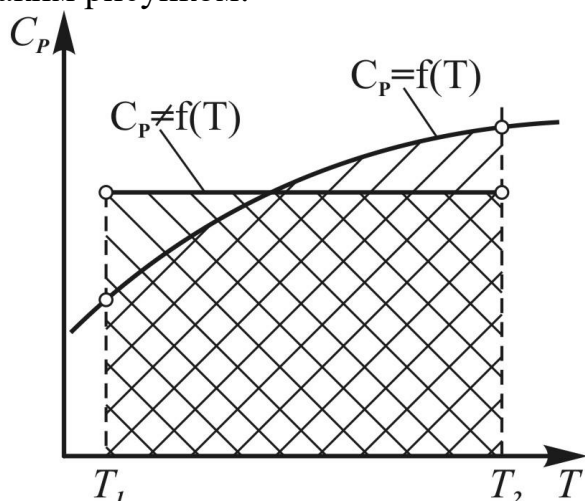
Одержане співвідношення дозволяє визначити середню молярну теплоємність речовини для заданого інтервалу температур (від  $T_1$  до  $T_2$ ):

$$\bar{c}_p = \frac{\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}}{T_2 - T_1}.$$

Зважаючи на вираз для кількості теплоти, затраченої на нагрівання речовини, кінцевий вираз для середньої молярної теплоємності в процесі нагрівання має такий вигляд:

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \left( a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3) \right).$$

З математичної точки зору остання операція може бути проілюстрована таким рисунком:



Заштрихована область являє собою кількість теплоти, яка йде на нагрівання 1 моля речовини від  $T_1$  до  $T_2$ . На цьому ж графіку еквівалент цієї площі визначає величину середньої молярної теплоємності цієї ж речовини в заданому інтервалі температур. Тут прямокутник – теж витрата теплоти на нагрівання 1 молю речовини.

## 2.9 Зміна теплоємності в системах

Для ізобарних хімічних реакцій теплоємність системи  $c_p$  є її властивістю. Тому в хімічній реакції, яка проводиться при постійному тиску, зміна теплоємності є достатньо визначеною величиною, яка не залежить від шляху протікання процесу. Звичайно розглядають процеси при незмінній температурі  $T$ . Кількісно зміна теплоємності в системі в результаті хімічної реакції виражається таким чином:

$$\Delta c_p = (c_p)_{\text{кін}} - (c_p)_{\text{поч}},$$

де  $(c_p)_{\text{поч}}$  – теплоємність реагуючої системи до початку реакції,  $(c_p)_{\text{кін}}$  – теплоємність реагуючої системи після закінчення реакції.

При обчисленні величини  $\Delta c_p$  завжди вважається, що реакція проходить "зліва" "направо" до кінця, або повного зникнення вихідного реагенту (або реагентів). Якщо аналізується конкретно задане стехіометричне рівняння,  $(c_p)_{\text{поч}}$  та  $(c_p)_{\text{кін}}$  можуть бути знайдені шляхом підсумовування теплоємностей відповідних реагентів з урахуванням тих стехіометричних коефіцієнтів, з якими вони входять в рівняння:

$$C_P = \sum (v_i(c_P)_i)_{\text{кін}} - \sum (v_j(c_P)_j)_{\text{поч}}$$

для заданої температури.

Тут  $\Delta c_P$  – зміна теплоємності реагуючої системи в результаті повного протікання реакції. Величина  $\Delta c_P$  залежить від температури протікання процесу, ця залежність виражається степінним поліномом:

$$\Delta c_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

де  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  – коефіцієнти, які не залежать від температури, а визначаються тільки природою реакції. Для їх обчислення необхідно знати:

- стехіометричне рівняння конкретно заданої хімічної реакції з зазначенням фазового стану усіх реагентів;
- рівняння температурної залежності істинних молярних теплоємностей для всіх реагентів.

Як уже відмічалось,  $\Delta c_P$  являє собою величину зміни істинної ізобарної теплоємності реакційної системи з урахуванням того, що реакція йде до кінця. Таке допущення не відповідає реальним хімічним реакціям, однак воно має важливе теоретичне значення для розробки кількісного апарату термохімії. Температурна залежність теплоємності  $\Delta c_P$  дозволяє вивести рівняння, яке описує залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури.

## 2.10 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури (якісний аналіз)

Тепловий ефект хімічної реакції залежить від природи хімічної реакції та від температури. Оскільки природа хімічної реакції завжди задається однозначно, то нам залишається проаналізувати характер впливу температури на тепловий ефект хімічної реакції. Залежність ця може бути проаналізована двояко:

1. Задану залежність можна виразити якісно. Це означає: встановити тенденцію залежності теплового ефекту реакції від температури. При якісному аналізі вказаної залежності конкретно встановлюються діапазони температур, в середині яких  $\Delta H$  зростає або зменшується з ростом температури. Остання задача звичайно зводиться до відшукування та аналізу диференціального рівняння, що є загальним правилом при якісному описуванні тієї чи іншої задачі.

2. Кількісний аналіз зводиться до відшукування конкретного рівняння, яке дозволило б для будь-якої заданої температури знаходити числові значення теплового ефекту реакції, що аналізується. Тобто задача зводиться до знаходження інтегральної форми рівняння, яке аналізувалось у першому випадку.

Для одержання диференціальних форм залежностей теплових ефектів від температури користуються визначальними рівняннями теплоємностей:

$$c_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{та} \quad c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

що для ізобарного та ізохорного процесів може бути записано у вигляді повних диференціалів:

$$c_p = \frac{dH}{dT} \text{ при } P = \text{const}; \quad c_v = \frac{dU}{dT} \text{ при } V = \text{const}.$$

Аналогічно для хімічних реакцій можна записати:

$$\Delta c_p = \frac{d(\Delta H)}{dT} \text{ при } P = \text{const}; \quad \Delta c_v = \frac{d(\Delta U)}{dT} \text{ при } V = \text{const}.$$

де  $\Delta H$  та  $\Delta U$  – теплові ефекти ізобарної та ізохорної хімічної реакції відповідно;  $\Delta c_p$  та  $\Delta c_v$  – зміна теплоємностей системи в результаті ізобарної та ізохорної реакції відповідно.

Для стандартних хімічних реакцій можна записати:

$$\Delta c_p = \frac{d(\Delta H_T^0)}{dT} \text{ та } \Delta c_v = \frac{d(\Delta U_T^0)}{dT} -$$

це найбільш поширений запис закону **Кірхгофа** в диференціальній формі. Цей закон описує залежність теплового ефекту реакції від температури. Самі вирази за структурою являють собою перші похідні від теплових ефектів за температурою, вони можуть бути використані для якісного аналізу виявлення впливу температури на величини  $\Delta H_T$  та  $\Delta U_T$ .

Обмежимося розглядом цієї залежності тільки для ізобарних хімічних реакцій:

$$\Delta c_p = \frac{d(\Delta H_T^0)}{dT}.$$

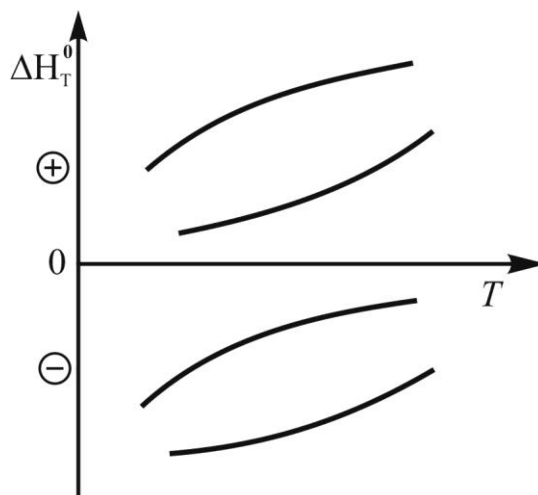
З математики відомо, що для якісного аналізу залежності необхідно знати тільки знак першої похідної, який визначається в даному випадку знаком величини  $\Delta c_p$ . Провести якісний аналіз вибраної залежності означає визначити зростає чи зменшується величина  $\Delta H_T^0$  з ростом температури. Така задача для хімічної реакції дає три можливих випадки:

а)  $\Delta c_p > 0$ .

Це означає, що перша похідна від теплового ефекту за температурою також більша від нуля:

$$\frac{d(\Delta H_T^0)}{dT} = \Delta c_p > 0.$$

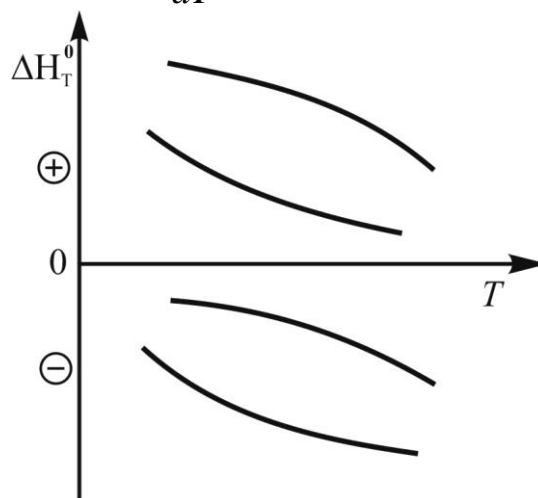
Тобто з ростом температури тепловий ефект хімічної реакції зростає. Одержаний висновок універсальний. Він справедливий як для екзотермічних ( $\Delta H_T^0 < 0$ ), так і для ендотермічних реакцій ( $\Delta H_T^0 > 0$ ).



б)  $\Delta c_p < 0$ .

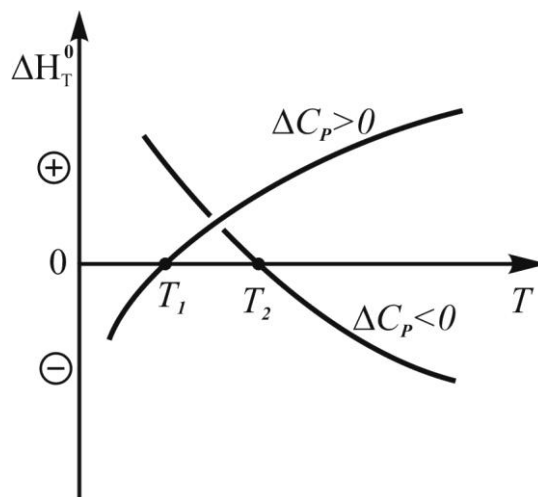
Зміна теплоємностей системи в результаті хімічної реакції від'ємна.

$$\frac{d(\Delta H_T^0)}{dT} = \Delta c_p < 0.$$



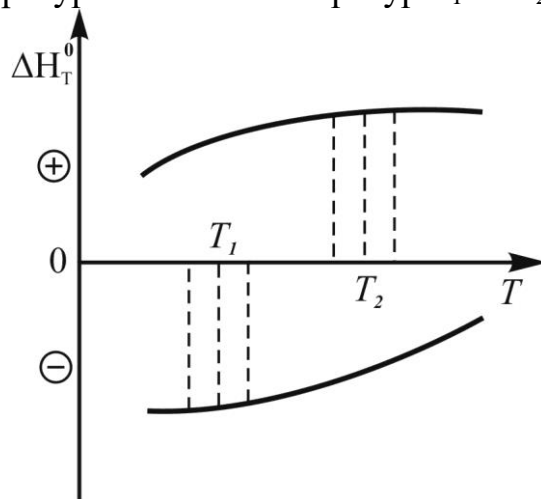
В цьому випадку зі збільшенням температури тепловий ефект хімічної реакції зменшується.

Розглядаючи показані залежності можна зробити висновок, що атермічними хімічні реакції можуть бути тільки тоді, коли відповідні залежності  $\Delta H_T^0 = f(T)$  проходять нульові значення  $\Delta H_T^0$ . Наприклад, при температурах  $T_1$  і  $T_2$  деякі хімічні реакції 1 ( $\Delta c_p > 0$ ) і 2 ( $\Delta c_p < 0$ ) протікають при  $\Delta H_T^0 = 0$ . Хімічна реакція може бути атермічною тільки при одній температурі, а саме при тій, при якій тепловий ефект хімічної реакції змінює знак.



в)  $\Delta c_p = 0$ .

Це відповідає такій хімічній реакції, коли зміна теплоємностей в результаті її протікання дорівнює нулю. В цьому випадку при зміні температури величина теплового ефекту хімічної реакції не змінюється. Практично це означає, що для вибраного стану системи, а вірніше в деякому діапазоні температур, тепловий ефект хімічної реакції виявляється нечутливим до зміни температури. Залежності приведенного графіка показують, що випадок, який розглядається, відповідає точкам екстремуму відповідних температурних залежностей. Практично розглянутий випадок  $\Delta c_p = 0$  відносять тільки до деяких областей температур навколо температур  $T_1$  та  $T_2$ .



Подібним чином можна проаналізувати вплив температури на тепловий ефект ізохорної хімічної реакції, для якої  $\frac{d(\Delta U_T^0)}{dT} = \Delta c_v$ .

## 2.11 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури (кількісний аналіз)

Проаналізувати кількісно температурну залежність теплового ефекту хімічної реакції означає обчислити значення теплового ефекту для заданої

температури. Для виконання цього завдання необхідно мати одну з інтегральних форм закону Кірхгофа. Інтегральні форми закону Кірхгофа одержують шляхом інтегрування диференціальної форми:

$$\frac{d(\Delta H_T^0)}{dT} = \Delta c_p.$$

В практичних розрахунках використовують три інтегральні форми закону Кірхгофа. Вони дозволяють обчислити значення  $\Delta H_T^0$  для конкретно заданої реакції при заданій температурі, але з різною мірою точності.

Для інтегрування рівняння Кірхгофа необхідно розділити змінні:

$$d(\Delta H_T^0) = \Delta c_p dT. \quad (2.1)$$

В подальшому можна взяти невизначений інтеграл від лівої та правої частини:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_j^0 + \int \Delta c_p dT,$$

де через  $\Delta H_j^0$  позначена постійна інтегрування. Інтегрування диференціальної форми закону Кірхгофа в межах від  $T_1$  до  $T_2$  дає такий результат:

$$\int_{\Delta H_{T_1}^0}^{\Delta H_{T_2}^0} d(\Delta H_T^0) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT;$$

$$\Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

або

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT. \quad (2.2)$$

**Першу інтегральну форму** закону Кірхгофа використовують на практиці в трьох наближеннях. В **першому** найбільш грубому наближенні вважають, що  $\Delta c_p = 0$ , тобто вважають однаковими сумарні теплоємності кінцевих продуктів та вихідних реагентів. Тоді:  $\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 = const.$

Це означає, що тепловий ефект вважається незалежним від температури. Таке наближення використовують при виведенні деяких простих формул.

В **другому**, більш точному наближенні, вважають різницю теплоємностей  $\Delta c_p$  постійною величиною:  $\Delta c_p = const.$  Тоді  $\Delta c_p$  можна винести за знак інтегралу і для рівняння (2.1) одержимо таку форму другого наближення:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_j^0 + \Delta c_p T,$$

а для рівняння (2.2):

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta c_p T.$$

Найбільш точним інтегральним виразом закону Кірхгофа буде **третій** випадок, коли залежність  $\Delta c_p$  від температури виражають степінним поліномом:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2.$$

Тоді вираз (2.2) набирає такого вигляду:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT;$$

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3).$$

Для розрахунку величини  $\Delta H_{T_2}^0$  треба знати:

а) тепловий ефект даної хімічної реакції для температури  $T_1$ ;

б) рівняння температурної залежності  $\Delta c_p$  для даної хімічної реакції, одержане з рівнянь температурних залежностей  $c_p$  усіх реагентів. При цьому треба враховувати, що інтервал температур  $T_1 - T_2$  відповідає температурним областям дійсності поліномів  $c_p = f(T)$  для всіх реагентів.

Наведена схема розрахунку має ще одне обмеження. Розглянуте розрахункове рівняння для  $\Delta H_{T_2}^0$  справедливе для таких хімічних реакцій, для яких фазовий стан усіх реагентів залишається незмінним в інтервалі заданих температур. У випадку ж зміни фазового стану (*тв* → *р*, *р* → *газ*) обчислення  $\Delta H_T^0$  ведеться в два етапи: від  $T_1$  до  $T_{\text{фазового переходу}} (f_n)$ , далі враховується тепловий ефект фазового переходу відповідного реагенту, а далі – від  $T_{f_n}$  до  $T_2$ .

Теплові ефекти фазових перетворень наведені в довідниках.

**Друга інтегральна форма** закону Кірхгофа одержується, якщо першою межею інтервалу температур вважати 298 К:

$$\int_{\Delta H_{298}^0}^{\Delta H_{T_2}^0} d(\Delta H_T^0) = \int_{298}^{T_2} \Delta c_p dT;$$

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T_2 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - 298^3)$$

Ця інтегральна форма закону Кірхгофа зручна тим, що величина  $\Delta H_{298}^0$  легко визначається за довідниками у відповідності до наслідків із закону Гесса. Фазовий стан реагентів, як і в першому випадку, повинен бути незмінним.

**Третя інтегральна форма** закону Кірхгофа виводиться, якщо інтервал температур починається від 0 К:  $0 \rightarrow T$ .

В цьому випадку після інтегрування одержимо:

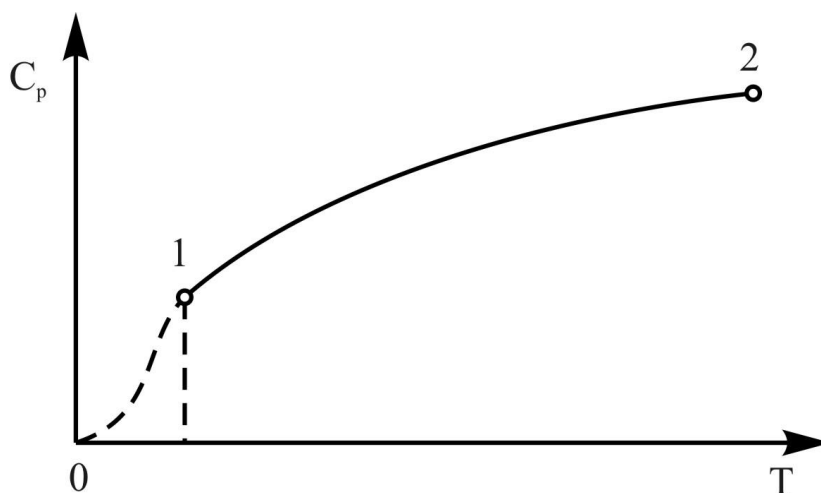
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3$$

З структури одержаного рівняння формально витікає, що величина  $\Delta H_0^0$  являє собою значення теплового ефекту реакції, що розглядається, при  $T = 0$ . Однак фізично такий висновок неправильний, оскільки при інтегруванні диференціального рівняння були використані емпіричні залежності  $c_p$  реагентів

$$c_p = a + bT + cT^2,$$



які поблизу  $T = 0$  не можуть коректно описувати температурну залежність  $c_p$  ( $c_p|_{T=0}=0$ ). Це можна проілюструвати таким графіком:



Отже,  $\Delta H_0^0$  фізичного змісту не має, а являє собою постійну інтегрування і легко визначається, якщо другою межею інтегрування вибрати  $T = 298$  К (або будь-яку іншу температуру, для якої легко визначається значення  $\Delta H_0^0$ ):

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_0^0 + \Delta a \cdot 298 + \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3.$$

Можливість визначення теплового ефекту реакції при заданій температурі чисто розрахунковим шляхом (використовуючи значення його при інших температурах) має велике практичне значення. До того ж безпосередні виміри теплоти реакції при температурах, які значно відрізняються від кімнатної, часто бувають пов'язані з значно більшими труднощами, ніж вимірювання теплоємностей окремих реагентів.

## 2.12 Другий закон термодинаміки. Ентропія

Перший закон термодинаміки є обмеженим законом і застосовується переважно як закон збереження енергії. Він не забороняє протікання таких процесів, самочинний хід яких неможливий. Другий закон термодинаміки введено для того, щоб визначати напрямок самочинних процесів. В фізичній хімії з допомогою другого закону термодинаміки визначають рівноважний стан хімічної реакції при заданих умовах.

Для визначення рівноваги при передачі тепла користуються обумовленими кількісними мірами, які дозволяють визначити напрямок протікання процесу. В реальних технологіях найважливіше значення мають так звані самочинно протікаючі (або просто самочинні) процеси.

Самочинними процесами називаються процеси, які необоротні і протікання яких не потребує зовнішніх енергетичних затрат або впливів. Наприклад, передача тепла завжди відбувається від більш нагрітого тіла до більш холодного необоротно.

**Другий закон термодинаміки:** існує така функція стану системи, яка зростає в самочинних процесах та досягає свого максимального значення в стані рівноваги.

Закон дозволяє знайти нову властивість системи, яка позначається  $S$  та називається **ентропією**. Можна записати:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ .

Фізичний зміст ентропії такий: ентропія є кількісною мірою ступеню неупорядкованості системи.

В загальному випадку ентропія залежить від природи речовини, температури процесу, тиску, об'єму:

$$S = f(\xi, T, P, V).$$

Одиницями вимірювання ентропії являються:  $[S] = \text{Дж/К}$  – для системи;  $[S] = \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$  – для одного моля.

Сутність другого закону термодинаміки математично виражається такими співвідношеннями:

$$dS > 0 \text{ – для будь-якого необоротного процесу;} \\ dS = 0 \text{ – відповідає рівноважному стану системи.}$$

Виявилось, що  $dS = 0$  відноситься також і до протікання оборотних процесів. **Оборотні процеси** – процеси, при яких система з одного стану переходить в інший стан через нескінченну множину всіх проміжних станів. Такі процеси протікають при зміні одного з зовнішніх фізичних факторів. В оборотних процесах напрямок протікання може змінюватись на протилежний. Якщо всі зовнішні фізичні фактори зафіксувати, система залишається в рівноважному стані довго. Поняття про оборотні процеси абстрактне, однак на практиці до них можна достатньо близько підійти. Оборотними можуть вважатись процеси, які протікають з безмірно малою швидкістю.

**Незворотними** вважаються процеси, при яких система з вихідного нерівноважного стану переходить до рівноважного. Незворотні процеси не обов'язково повинні закінчуватись рівноважним станом системи. Важливо те, що ці процеси при сприятливих умовах протікають самочинно. В хімії незворотними вважаються реакції, які завжди протікають до повного зникнення вихідних реагентів.

Визначальне рівняння ентропії дозволяє вивести рівняння зв'язку першого та другого законів термодинаміки. Для цього у диференціальній формі першого закону термодинаміки величина  $\delta Q$  замінюється відповідним співвідношенням з визначального рівняння ентропії ( $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ):

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

Оскільки найчастіше єдиним видом роботи, що виконує система, є робота розширення, яка дорівнює  $\delta A = PdV$ , то в результаті об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки має такий вигляд:

$$dU = TdS - PdV.$$

Стосовно до системи ентропія характеризується правилом адитивності. Це означає, що ентропія будь-якої системи може бути знайдена шляхом підсумовування ентропії окремих частин системи.

Стосовно речовини ентропія має високу визначеність: вона може бути обчислена для будь-якої речовини при будь-якій заданій температурі. Ентропія для всіх температур завжди позитивна. Якщо ентропія відноситься до речовини в стандартному стані, то вона позначається таким чином:

$S_{298}^0$  – для одного моля в першому стандартному стані;

$S_T^0$  – для одного моля в другому стандартному стані.

Відповідно, зміна ентропії для процесу:

$\Delta S_{298}^0$  – для процесу, який проводиться за першим варіантом стандартних умов;

$\Delta S_T^0$  – для процесу, який проводиться за другим варіантом стандартних умов.

### 2.13 Зміна ентропії в самочинних процесах

З формулювання другого закону термодинаміки можна зробити такий висновок:

*В ізольованих системах всі самочинні процеси супроводжуються зростанням ентропії.*

Розглянемо поставлену в заголовку задачу на конкретному прикладі. Система, що розглядається, являє собою об'єм, в якому знаходяться два абсолютно однакових за своїми фізичними властивостями тіла. Температура тіла  $A$  вища від температури тіла  $B$ . Відмітимо, що ізольована система не обмінюється з зовнішнім середовищем ні масою, ні будь-яким видом енергії. Проведемо з вибраною системою такий уявний експеримент. Приведемо тіла  $A$  та  $B$  в контакт на такий малий проміжок часу, щоб величина теплообміну між ними складала  $\delta Q$ . При цьому величина  $\delta Q$  настільки мала, що температури тіл після контакту практично не змінюється.

Перехід тепла від гарячого тіла до холодного є класичним прикладом самочинних процесів. Отже,  $\delta Q$  – величина тепла, втраченого тілом  $A$  та набутого тілом  $B$  в результаті протікання самочинного процесу. Індексом 1 будемо позначати початковий (до контакту) стан системи, індексом 2 – кінцевий стан системи.

Оскільки ентропія характеризується правилом адитивності, то для системи в початковому стані можна записати:

$$(S_{\text{сист}})_1 = (S_A)_1 + (S_B)_1,$$

а в кінцевому стані:

$$(S_{\text{сист}})_2 = (S_A)_2 + (S_B)_2.$$

Визначимо зміну ентропії в результаті контакту для кожного тіла окремо:

$$(S_A)_2 - (S_A)_1 = -\frac{\delta Q}{T_A} = \Delta S_A,$$

$$(S_B)_2 - (S_B)_1 = \frac{\delta Q}{T_B} = \Delta S_B.$$

Знак "-" означає екзотермічність процесу для тіла  $A$  (виділення тепла).

Зміна ентропії всієї системи:

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_A + \Delta S_B = (S_{\text{сист}})_2 - (S_{\text{сист}})_1;$$

$$\Delta S_{\text{сист}} = \frac{\delta Q}{T_B} - \frac{\delta Q}{T_A}.$$

Оскільки  $T_A > T_B$ , то за абсолютною величиною

$$\left| \frac{\delta Q}{T_B} \right| > \left| \frac{\delta Q}{T_A} \right|.$$

І, відповідно,

$$\frac{\delta Q}{T_B} - \frac{\delta Q}{T_A} > 0,$$

$$\Delta S_{\text{сист}} > 0.$$

Математично та фізично це означає, що самочинний процес в системі привів до зростання ентропії системи.

$$(S_{\text{сист}})_2 > (S_{\text{сист}})_1$$

Таким чином, в ізольованих системах самочинні процеси дійсно супроводжуються зростанням ентропії.

## 2.14 Залежність ентропії від температури

Для одержання залежності ентропії від температури користуються визначальним рівнянням ентропії в диференціальній формі:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Розглянемо конкретну задачу з відшукування означеної залежності для ізобарного процесу:

$$S = f(T), \text{ при } P = \text{const.}$$

Відповідно до другого закону термодинаміки:

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T},$$

з іншого боку

$$\frac{\delta Q_P}{dT} = c_P, \quad \delta Q_P = c_P dT.$$

Отже  $dS = \frac{c_P}{T} dT$  – рівняння залежності ентропії від температури в диференціальній формі. Інтегральну форму рівняння залежності ентропії від температури можна одержати в двох варіантах: в наближеному і точному.

*Наближений варіант:* вважають, що ізобарна теплоємність в потрібному інтервалі температур не залежить від температури:

$$C_P \neq f(T), T \in \{T_1, T_2\}.$$

Проінтегруємо диференціальну залежність:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = c_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T};$$

$$S_2 - S_1 = c_P \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$S_2 = S_1 + c_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Для системи у відповідності до закону адитивності можна записати:

$$\Delta S_{сист} = c_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

*Точний варіант:* у даному випадку використовують температурну залежність молярної ізобарної теплоємності  $c_P = f(T)$  у явному вигляді:

$$c_P = a + bT + cT^2.$$

Підставимо поліном залежності  $C_P = f(T)$  в диференціальне рівняння залежності  $S = f(T)$ :

$$dS = \left( \frac{a}{T} + b + cT \right) dT;$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{a}{T} + b + cT \right) dT.$$

В результаті інтегрування:

$$S_2 - S_1 = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2).$$

Якісний аналіз одержаного рівняння підтверджує, що зі збільшенням температури ентропія системи зростає.

## 2.15 Енергія Гібса. Енергія Гельмгольца. Їх зміни в самочинних та рівноважних процесах

Другий закон термодинаміки дозволяє визначити напрямок самочинного процесу тільки в ізольованих системах. Однак такі системи в реальних технологіях не використовуються. Найбільш типовими для технології є замкнуті системи (тобто ті, що не обмінюються з зовнішнім середовищем масою і енергією). Прикладами таких систем в хімічній технології є системи, які знаходяться в автоклавах. Отже ентропія, в замкнутих системах, не є критерієм, за допомогою якого можна визначити напрямок самочинних незворотних процесів.

Для аналізу процесів в замкнутих системах в хімічній термодинаміці використовується інший критерій. Для умов, коли  $P = const$ ,  $T = const$ :

$$G_T = H - TS,$$

де  $G_T$  – енергія Гіббса.

До недавнього часу ця величина називалась в літературі ізобарно-ізотермічним потенціалом  $Z$ .

Визначальним рівнянням енергії Гіббса є такий вираз:

$$dG_T = dH - TdS - SdT.$$

Одиницями виразу енергії Гіббса для системи є Дж, а віднесеної до 1 моль речовини – Дж/моль.

Енергія Гібса в ізобарно-ізотермічних процесах завжди зменшується при протіканні незворотних процесів та залишається незмінною при протіканні зворотних процесів. В стані рівноваги енергія Гібса приймає для систем при заданих умовах мінімальне значення.

Математично ці закономірності виражаються таким чином:

$$\Delta G_T < 0 \text{ або } G_{T_2} - G_{T_1} < 0 \text{ – для самочинних процесів;}$$

$$\Delta G_T = 0, G_T = \text{const} \text{ – в оборотних процесах;}$$

$$(G_T)_{\text{рівн}} = (G_T)_{\text{min}} \text{ – для стану рівноваги.}$$

Енергія Гібса в рівноважній системі прямує до мінімуму. Стосовно хімічних реакцій величина  $\Delta G_T$  також являється універсальним критерієм визначення напрямку самочинних процесів для таких випадків, коли вони протікають незворотно.

Якщо для стехіометричного рівняння реакції для обраних умов проведення процесу величина  $\Delta G_T > 0$ , то в даній хімічній системі до встановлення рівноважного стану самочинно буде протікати тільки зворотна реакція. Якщо за розрахунками  $\Delta G_T < 0$ , то в обраній системі до встановлення рівноважного стану самочинно буде протікати тільки пряма реакція.

Якщо  $\Delta G_T = 0$ , це означає, що задана реагуюча система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Абсолютні значення енергії Гіббса як для систем, так і для 1 моля речовини ще не можуть визначені, однак це не заважає використовувати енергію Гіббса як критерій для визначення напрямку протікання необоротних процесів. Для цього існують різні методи визначення величини зміни енергії Гіббса  $\Delta G_T$ . Тільки за знаком величини  $\Delta G_T$  вже можна визначити термодинамічну спрямованість процесу, що аналізується. Тут існують три варіанти результатів аналізу:

1)  $\Delta G_T > 0$  – здійснення даного процесу термодинамічно неможливо;

2)  $\Delta G_T < 0$  – можливе самочинне протікання процесу;

3)  $\Delta G_T = 0$  – система знаходиться у рівноважному стані; процес, що аналізується, може протікати оборотно.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T.$$

В приведеному рівнянні  $\Delta G_T$  – зміна енергії Гіббса,  $\Delta H_T$  – тепловий ефект,  $\Delta S_T$  – зміна ентропії процесу.

Цим рівнянням користуються дуже рідко і тільки в дослідницькій практиці. Всі інженерні розрахунки в хімічній термодинаміці здійснюються з допомогою такої залежності:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

де індекс " 0 " означає, що останнє рівняння пов'язує термодинамічні характеристики реакції, яка протікає за другим варіантом стандартних умов. Для першого варіанту стандартних умов:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0.$$

Для закритих систем за умов  $V = const$ ,  $T = const$  вводиться властивість системи, яка позначається  $F$  – енергія Гельмгольца. Одиниці вимірювання:  $[F] = Дж$ , а для 1 моля речовини  $[F] = Дж/моль$ .  $F$  – в літературі донедавна називався ізохорно-ізотермічним потенціалом і визначається рівнянням:

$$F = U - TS \text{ (інтегральна форма),}$$

$$dF = dU - TdS - SdT \text{ (диференціальна форма).}$$

В замкнутих системах в ізобарно-ізотермічних умовах всі необоротні процеси протікають зі зменшенням  $F$ , в оборотних процесах  $F$  залишається незмінним, приймає мінімальні значення для стану рівноваги:

$$\Delta F < 0; \quad \Delta F = 0; \quad F = \min.$$

## 2.16 Залежність енергії Гібса від температури та тиску

Запишемо інтегральну форму визначального рівняння енергії Гібса:

$$G = H - TS.$$

Оскільки  $H = U + PV$ , то  $G = U + PV - TS$ . Продиференціюємо останній вираз:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

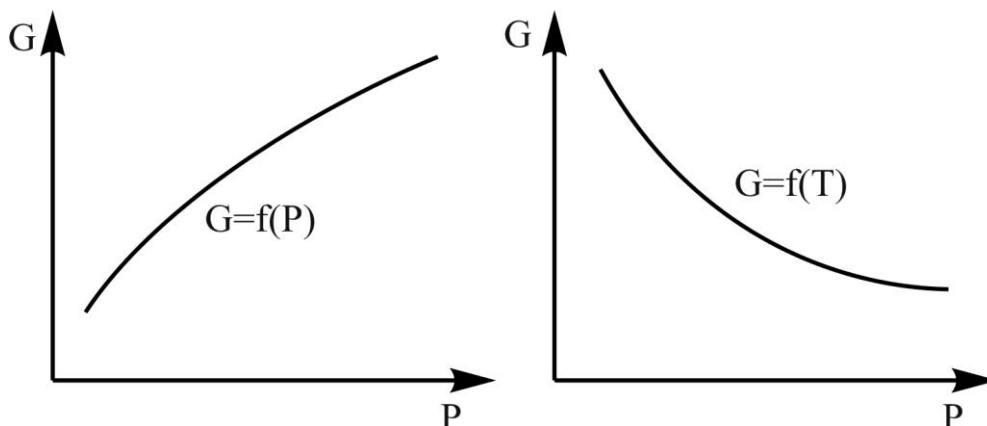
Зважаючи на те, що  $dU + PdV = \delta Q$ , а  $TdS = \delta Q$ , то

$$dG = VdP - SdT.$$

Одержане рівняння являє собою залежність енергії Гібса від тиску та температури в диференціальній формі. Таку залежність можна представити в частинних похідних:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S.$$

Оскільки величини  $V$  та  $S$  завжди позитивні (додатні), то залежності  $G = f(T)$  та  $G = f(P)$  можна представити графічно таким чином:



Інтегральну форму визначального рівняння енергії Гіббса можна записати в такому вигляді:

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P,$$

аналогічно для зміни енергії Гіббса:

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

Вираз залежності енергії Гіббса від тиску може бути одержаний в інтегральній формі для одного моля ідеального газу:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V.$$

Оскільки для одного моля ідеального газу

$$PV = RT,$$

то, відповідно,

$$V = \frac{RT}{P}.$$

Тоді для умов ізотермічного перебігу процесу (за умов  $T = \text{const}$ ) останнє диференціальне рівняння можна записати в звичайних похідних:

$$\frac{dG}{dP} = \frac{RT}{P}.$$

Таким чином

$$dG = \frac{RTdP}{P}$$

і, відповідно,

$$dG = RTd\ln P.$$

Останній вираз являє собою пряму залежність енергії Гіббса від тиску. В результаті визначеного інтегрування останнього рівняння можна одержати:



$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1},$$

а для  $n$  молів ідеального газу:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

## 2.17 Фугітивність. Фугітивність газів, рідин та твердих тіл

Вираз  $dG_T = RTd \ln P$  має дуже важливе значення в термодинаміці, однак він справедливий тільки для ідеальних газів. Для того, щоб використовувати це співвідношення для реальних газів, потрібно ввести нове поняття – поняття про фугітивність газів.

Поведінка реальних газів відрізняється від поведінки ідеальних газів. Відміни обумовлені тим, що:

- частинки реальних газів мають не тільки масу, але й розміри; частинки ідеального газу мають масу, але не мають розмірів;
- між частинками реального газу діють сили взаємного притягання та відштовхування; частинки ідеального газу не взаємодіють між собою.

Відомо, що для одного моля ідеального газу можна записати  $PV = RT$ . Для того, щоб зберегти таку структуру рівняння, ввели для реальних газів:  $fV = RT$ , де  $f$  – **фугітивність для даного реального газу з об'ємом  $V$  при температурі  $T$** .

**Фугітивність** являє собою такий фіктивний тиск газу, який дозволяє використовувати для нього рівняння стану ідеального газу. Фугітивність – абстрактне поняття. Розмірність фугітивності  $[f] = \text{Па}$ .

Зв'язок фугітивності з дійсним тиском неідеального газу виражається таким чином:

$$f = \gamma \cdot P,$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт фугітивності,  $P$  – фактичний тиск реального газу.

Коефіцієнт фугітивності залежить від природи газу, тиску та температури. Для більшості реальних газів, які знаходяться під тиском, що не перевищує 1 МПа фугітивність практично співпадає з тиском. Тобто, якщо  $P \leq 1$  МПа, то  $f \cong P$ .

Коефіцієнт фугітивності зростає зі збільшенням тиску і зменшується зі зростанням температури:

$$P \uparrow \Rightarrow \gamma \uparrow; \quad T \uparrow \Rightarrow \gamma \downarrow$$

Для конкретного реального газу коефіцієнт фугітивності визначають емпірично або за емпіричними залежностями.

В хімічній термодинаміці поняття фугітивності використовується в таких співвідношеннях:

$$dG = RTd \ln f.$$

Зміна енергії Гіббса для 1 моля реального газу:

$$\Delta G = RT \ln f_2/f_1.$$

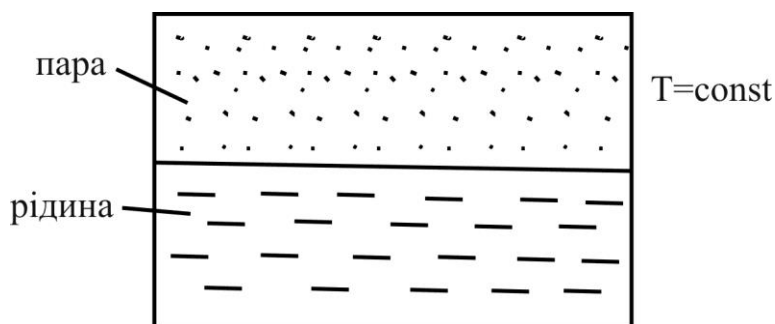
Для будь-якого числа молів:

$$\Delta G = nRT \ln f_2/f_1.$$

Розглянемо фізичний зміст фугітивності для рідини. Для цього розглянемо замкнуту систему при заданій температурі, яка знаходиться в термодинамічній рівновазі з власною парою (насиченою парою).

Відповідно до теорії фазових рівноваг в такому стані фугітивність рідини дорівнює фугітивності її насиченої пари:

$$f_p = f_{нар}.$$



Якщо  $f_{нар} \leq 1$  МПа, то  $f_{нар} = (P_{нас})_{нар}$ . Таким чином:  $f_p = (P_{нас})_{нар}$ .

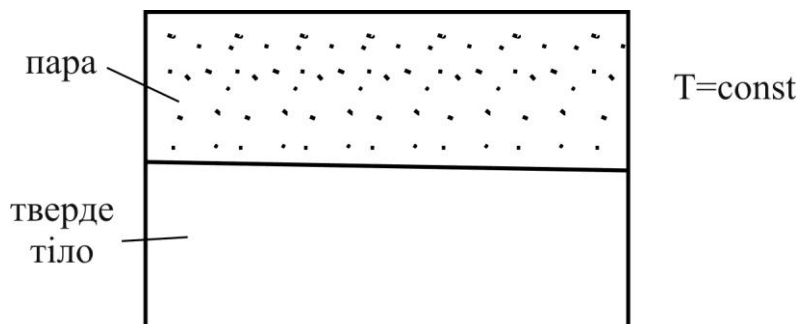
**Фізичний зміст:** фугітивність рідини виявляється рівною тиску її насиченої пари при заданій температурі.

Розглянемо фізичний зміст фугітивності для твердого тіла. Для цього також помістимо його в замкнуту систему. Пара в даному випадку є насиченою. Відповідно до правил рівноваги в такому стані фугітивність твердого тіла дорівнює фугітивності його пари:

$$f_{тв} = f_{нар}.$$

Якщо тиск пари твердого тіла є порівняно невисоким (не більше 1 МПа), то фугітивність його дорівнює тиску його насиченої пари:

$$f_{нар} \leq 1 \text{ МПа}; f_{нар} = P_{нас}; f_{тв} = (P_{нас})_{нар}.$$



## 2.18 Термодинамічна активність реагентів

Кількісною мірою реакційної здатності речовини являється його термодинамічна активність. Необхідність введення цього поняття обумовлена

тим, що в переважній більшості хімічних реакцій речовини беруть участь не в чистому вигляді, а в вигляді компонентів розчину, яким і являється реагуюча система. Визначальним рівнянням для термодинамічної активності є таке співвідношення:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0},$$

де  $a_i$  – термодинамічна активність  $i$ -того компонента в розчині,  $f_i$  – фугітивність пари  $i$ -того компонента в системі при заданій температурі,  $f_i^0$  – фугітивність пари  $i$ -того компонента, який знаходиться в стандартному стані при заданій температурі.

Фізичний зміст величини  $a_i$  може бути виявлено, якщо розглянути термодинамічну активність речовини, що знаходиться в другому стандартному стані:

$$a_i = \frac{f_i^0}{f_i^0} = 1.$$

Отже, термодинамічна активність газового реагенту, що знаходиться в стандартному стані, завжди дорівнює одиниці.

Отже, якщо:

- $P_i < 0,1$  МПа, то  $a < 1$ ,
- $P_i > 0,1$  МПа, то  $a > 1$ ,
- $P_i = 0,1$  МПа, то  $a = 1$ .

З визначального рівняння для термодинамічної активності виходить, що  $a_i$  дорівнює одиниці в тому випадку, коли рідини або тверді речовини при заданих температурі та тискові знаходяться в чистому стані. При практичних розрахунках впливом тиску на термодинамічну активність рідких та твердих тіл нехтують і тоді для цих речовин, якщо вони перебувають в чистому стані, термодинамічна активність також набуває значення, яке дорівнює одиниці. В окремих випадках вона може виявитись більшою від одиниці. Таке відбувається в тих випадках, коли речовини, що розглядаються, при заданій температурі знаходяться в метастабільному стані. Наприклад: при температурі  $T = 0^\circ \text{C}$  термодинамічна активність води більша від одиниці.

Практично для всіх фазових станів речовин, якщо тиск їхньої пари не перевищує 1 МПа, їх термодинамічна активність обчислюється з допомогою таких співвідношень:

$$(a_i)_{\text{газ}} = \frac{(P_i)_{\text{факт}}}{(P_i)^0} = \frac{(P_i)_{\text{факт}}}{0,1 \text{ МПа}} \quad (\text{для газів}),$$

де  $(P_i)_{\text{факт}}$  – фактичний тиск газу в заданій суміші (є також парціальним тиском даного газу),  $(P_i)^0$  – стандартний тиск (дорівнює 101325 Па).

Для рідких реагентів:

$$(a_i)_{\text{рід}} = \frac{(P_i)_{\text{факт}}}{(P_i)_T^0},$$

де  $(a_i)_{\text{рід}}$  – термодинамічна активність рідкої речовини,  $(P_i)_{\text{факт}}$  – парціальний тиск пари речовини в рівноважній паровій фазі над рідким

розчином при заданій температурі,  $(P_i)_T^0$  – рівноважний тиск насиченої пари при заданій температурі над чистою рідкою речовиною.

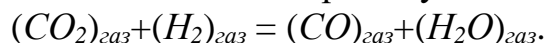
Розглянуте співвідношення справедливе і для твердих речовин, які знаходяться при заданій температурі в рідині.

*Для твердих речовин:*

$$(a_i)_{тв} = \frac{(P_i)_{факт}}{(P_i)_T^0},$$

де  $(a_i)_{тв}$  – термодинамічна активність твердої речовини,  $(P_i)_{факт}$  – парціальний тиск пари речовини в рівноважній паровій фазі над твердим розчином при заданій температурі,  $(P_i)_T^0$  – рівноважний тиск насиченої пари при заданій температурі над чистою речовиною при заданій температурі. Це співвідношення застосовується також для рідких чистих речовин, які переходять у тверді розчини.

В хімічній термодинаміці термодинамічні характеристики, які необхідні для розрахунку хімічних рівноваг, в переважній більшості випадків обчислюються для стандартних реакцій. Стандартні хімічні реакції згідно з природою реагентів, які беруть в них участь, повністю співпадають з реакціями, що фактично реалізуються. Єдина умовність, яка пов'язана з поняттями про стандартні хімічні реакції, полягає в тому, що в стандартних реакціях усі реагенти знаходяться в стандартному стані. Наприклад:



В дійсності ж всі реагенти являють собою одну загальну фазу, тобто один загальний газовий розчин. Для такої системи можна записати:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T.$$

В стандартному стані всі реагенти повинні бути в чистому вигляді при 0,1 МПа (2 стандартний стан). Тоді:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

Для цієї ж реакції в першому стандартному стані термодинамічні характеристики записуються таким чином:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0.$$

Поняття про стандартні хімічні реакції – це абстрактне поняття. Найбільш близькими до вимог стандартності виявляються умови протікання деяких твердофазних реакцій, в яких взаємна розчинність реагентів при температурі протікання процесу дуже мала:



### 3 ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНИХ РІВНОВАГ

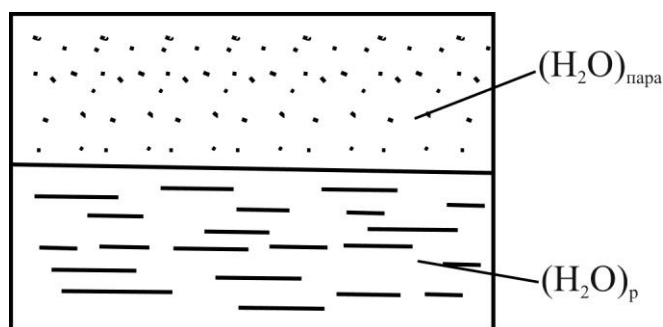
#### 3.1 Рівноважний стан. Хімічна рівновага

Всі самочинні процеси завжди протікають в напрямку до стійкого стану. Для всіх типів процесів такий стан називається рівноважним. В загальному випадку **рівноважним станом системи** називається такий її термодинамічний стан, який виявляється незмінним у часі при незмінних зовнішніх умовах.

Будь-який рівноважний стан, перед усім, залежить від природи системи, від характеру процесів, які в ній протікають, від зовнішніх умов. В фізичній хімії зовнішніми умовами, в основному, вважають тиск і температуру. В спеціальних розділах фізичної хімії коло *зовнішніх* факторів розширюється. До нього включають магнітне поле, електричне поле, акустичне поле,  $\gamma$ -випромінювання, світлове випромінювання, а також комбіновані фактори.

Поняття "рівноваги" в науці являється універсальним. Вся сукупність рівноважних станів підрозділяється на два типи: 1 – *стійкі (істинні) рівноваги* та 2 – *нестійкі (метастабільні) рівноваги*. Характерною ознакою, за якою рівноваги поділяють на два типи, є те, що: *істинна* рівновага може бути реалізована при просуванні системи до неї з двох протилежних напрямків; *метастабільна* рівновага може бути реалізована при просуванні системи тільки з одного напрямку.

Розглянемо особливості виконання цих умов. Для цього розглянемо замкнуту систему, яка являє собою закритий об'єм, в якому знаходяться вода та її пара. Для вибраної системи ( $V = const$ ) єдиним фізичним фактором, який впливає на її рівноважний стан, є температура.



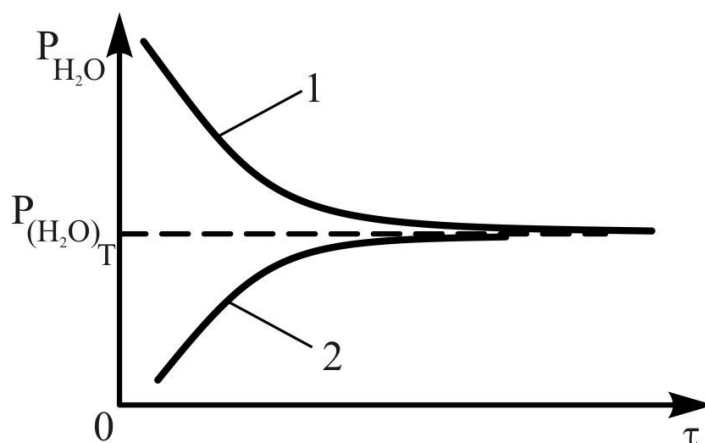
В рівноважному стані рідка вода знаходиться в термодинамічній рівновазі з власною насиченою парою:

$$(P_{H_2O}) = f(T).$$

Рівноважний стан:

$$\begin{aligned} - (H_2O)_p &= (H_2O)_{газ} - \text{фізичний;} \\ - (a_{H_2O})_p &= (a_{H_2O})_{газ} - \text{термодинамічний.} \end{aligned}$$

Встановлення фазових рівноваг може бути здійснено двома шляхами: перший варіант (1) здійснення рівноваги в системі досягається за рахунок часткової конденсації водяної пари, яка знаходиться в ній; другий варіант (2) здійснюється за рахунок часткового випаровування води в системі.



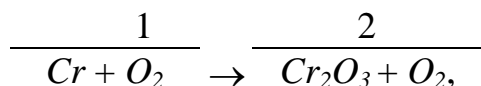
Такого роду процеси реалізуються при температурах вищих від  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Тому рівноважний стан вибраної системи при позитивних температурах є істинною рівновагою.

Метастабільні рівноваги в цій системі можуть бути реалізовані, якщо при температурі нижчій від  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  в попередньо евакуйований об'єм ввести переохолоджену воду:

$$(H_2O)_p = (H_2O)_{\text{газ}}, (P_{H_2O}) = f(T).$$

Метастабільною така рівновага є тому, що її можна реалізувати тільки рухаючись в напрямку від температури кипіння ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), коли в системі знаходяться тільки рідка вода та водяна пара.

Лабільні рівноваги з термодинамічної точки зору абсолютно нестійкі. Вони існують виключно з тієї причини, що кінетично перехід системи в стабільний стан утруднений ( $v = 0$ ). Прикладами лабільних рівноваг є існування більшості металів в атмосфері повітря. Отже, якщо розглядати існування хрому в атмосфері повітря, то можна умовно допускати існування двох видів систем:



1 – не має термодинамічного права на існування;

2 – термодинамічно стійкий стан системи.

В дійсності ж хром існує в окиснювальній атмосфері повітря завдяки виникненню на поверхні металу тонкої суцільної герметичної оксидної плівки, яка виключає проникнення частинок кисню до атомів неокисненого металу. На відміну від хрому, наприклад, на поверхні заліза, що контактує з агресивним середовищем повітря, утворюється оксидна плівка, яка не є суцільною, і тому вона не може надійно захистити метал від подальшого окиснення.

Системи з метастабільних рівноваг, так як і з лабільних, в сприятливих умовах завжди переходять до стану істинних рівноваг, тобто до термодинамічно стабільного стану для заданих  $T$  і  $P$ . Наприклад, переохолоджена вода кристалізується з величезною швидкістю, якщо до неї внести кристалик льоду.

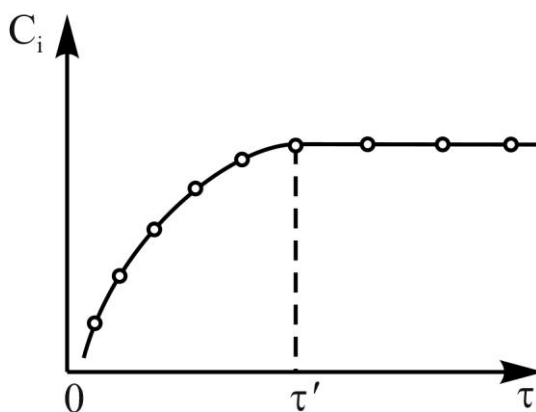
Рівноважний стан завжди відноситься до конкретних процесів, які протікають в системі, і саме тому всі рівноважні стани з фізичної точки зору є динамічними станами. Динамізм полягає в тому, що в рівноважному стані процеси в системі не припиняються, а вирівнюються швидкості прямого та зворотного процесів. Для розглянутої вище фазової рівноваги,  $(H_2O)_p = (H_2O)_{газ}$ , прямий процес – випаровування води:  $(H_2O)_p \rightarrow (H_2O)_{газ}$ , зворотній – конденсація пари:  $(H_2O)_p \leftarrow (H_2O)_{газ}$ .

В рівноважному стані  $v_{вип} = v_{конд}$ .

Вказаний динамізм властивий як істинній рівновазі цієї системи ( $t > 0^\circ\text{C}$ ), так і метастабільній ( $t < 0^\circ\text{C}$ ). З цієї точки зору лабільні рівноваги в строгому розумінні не можуть вважатись рівновагами. В лабільних станах в системі ніякі процеси не протікають.

Перейдемо до розгляду рівноваги в хімічних системах.

Під реагуючою системою розуміють будь-яку конкретну хімічну реакцію. Хімічним рівновагам властивий поділ їх на істинні (стійкі) та метастабільні (нестійкі). При зміні зовнішніх умов рівноважний стан хімічної реакції зрушується "вправо" або "вліво". Зовнішньою ознакою досягнення системою рівноважного стану являється незмінність в часі концентрації всіх реагентів системи. Оскільки всі реагенти реакції пов'язані між собою чіткими стехіометричними пропорціями, то для практичного виявлення рівноважного стану системи достатньо спостерігати в часі концентрацію лише одного реагенту.



$\tau'$  – час встановлення в системі стану хімічної рівноваги.

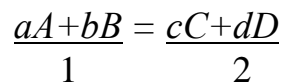
Стан рівноваги для більшості реакцій може бути обчислений з допомогою термодинамічних даних вибраної реакції.

### 3.2 Рівняння ізотерми для хімічних реакцій

Всі хімічні реакції протікають в напрямку до рівноважного стану. Хімічна термодинаміка дозволяє виявити розрахунковим шляхом напрямок протікання реакції для  $T$  і  $P$  при довільно вибраному співвідношенні концентрацій реагентів реакції (як початкових, так і кінцевих). Така задача

вирішується для ізотермічних умов проведення процесу з допомогою рівняння ізотерми.

Для хімічної реакції можна виділити початковий (1) і кінцевий (2) стани даної системи:



Тут можна розглядати їх як два крайніх стани реагуючої системи:

1 – система складається з вихідних реагентів;

2 – система складається з продуктів реакції.

В системі протікає реакція, яка переміщує її із стану 1 до стану 2. Знайдемо величину  $\Delta G_T$ , тобто величину зміни енергії Гібса для такої системи при протіканні реакції "зліва" "направо". Зміна енергії Гібса являє собою адитивну суму енергій Гібса продуктів та вихідних реагентів реакції:

$$\Delta G_T = c \cdot G_C + d \cdot G_D - (a \cdot G_A + b \cdot G_B)$$

$$2-(G_2) \quad 1-(G_1)$$

Якщо та ж реакція проведена в стандартних умовах (другий стандартний стан реагентів), то:

$$\Delta G_T^0 = c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - (a \cdot G_A^0 + b \cdot G_B^0)$$

$$2 - (G_2^0) \quad 1 - (G_1^0)$$

$$\Delta G_T - \Delta G_T^0 = c \cdot (G_C - G_C^0) + d \cdot (G_D - G_D^0) - a \cdot (G_A - G_A^0) - b \cdot (G_B - G_B^0).$$

Зважаючи на фізичний зміст різниці  $G_i - G_i^0$  отримуємо вираз:

$$G_i - G_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln a_i,$$

де  $a_i$  – термодинамічна активність  $i$ -того реагенту.

Таким чином:

$$G_T - G_T^0 = c \cdot RT \ln a_C + d \cdot RT \ln a_D - a \cdot RT \ln a_A - b \cdot RT \ln a_B,$$

або остаточно

$$\Delta G_T - \Delta G_T^0 = RT \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}.$$

Одержаний вираз справедливий для будь-якого стану реагуючої системи. Для рівноважного стану системи величина  $\Delta G_T = 0$  для будь-якої реакції, оскільки  $G_T = const = (G_T)_{min}$ , тоді

$$-\Delta G_T^0 = RT \ln \frac{(a'_C)^c \cdot (a'_D)^d}{(a'_A)^a \cdot (a'_B)^b}.$$

Одержаний вираз можна записати так: оскільки  $K_a = \frac{(a'_C)^c \cdot (a'_D)^d}{(a'_A)^a \cdot (a'_B)^b}$  – константа рівноваги, то

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a.$$

Тут  $(a'_i)^i$  – термодинамічна активність реагентів в стані рівноваги.

В загальному випадку константа рівноваги залежить:



- від природи хімічної реакції,
- від температури.

Величин  $K_a$  не залежить від тиску, термодинамічних активностей та концентрацій реагентів, наявності каталізаторів.

$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$  – рівняння ізотерми хімічної реакції для рівноважного стану.

Універсальна форма ізотерми хімічної реакції:

$$\Delta G_T + RT \ln K_a = RT \ln \frac{(a_c)^c \cdot (a_d)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b},$$

або

$$\Delta G_T + RT \ln K_a = RT \ln \prod a_i,$$

де  $\prod a_i$  – добуток термодинамічних активностей реагентів.

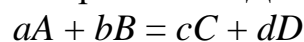
Отже,  $\Delta G_T = RT(\ln \prod a_i - \ln K_a)$  – рівняння ізотерми хімічної реакції, яка враховує будь-який поточний стан реагуючої системи ( $\prod a_i$ ), а також її рівноважний стан ( $K_a$ ). В рівноважному стані  $\Delta G_T = 0$ , і, відповідно,  $\ln \prod a_i = \ln K_a$ .

Всі самочинні хімічні реакції завжди протікають в тому напрямку, в якому зменшується величина енергії Гібса всієї реагуючої системи, тобто:  $\Delta G_T < 0$ . Тому для визначення напрямку протікання хімічного процесу достатньо з допомогою рівняння ізотерми визначити знак величини  $\Delta G_T$ . Для обчислення  $\prod a_i$  використовують термодинамічні активності реагентів в вихідному стані. В результаті обчислення можливі три випадки:

- 1)  $\Delta G_T < 0$  – в системі протікає пряма реакція;
- 2)  $\Delta G_T > 0$  – в системі протікає зворотна реакція;
- 3)  $\Delta G_T = 0$  – система перебуває в стані рівноваги.

### 3.3 Закон діючих мас. Константа рівноваги. Різні форми вираження константи рівноваги

Закон діючих мас – рівняння, яке пов'язує константу рівноваги з термодинамічною активністю всіх реагентів. Для хімічної реакції



вираз  $K_a = \frac{(a'_c)^c \cdot (a'_d)^d}{(a'_A)^a \cdot (a'_B)^b}$  – це універсальна форма закону діючих мас.

Форма математичного запису закону діючих мас не існує, оскільки права частина виразу  $K_a$  залежить від стехіометричного рівняння реакції, яка аналізується. *Константа рівноваги* – безрозмірна величина, оскільки безрозмірними є термодинамічні активності реагентів. Закон діючих мас застосовується при постійній температурі.

Для більшості реакцій константа рівноваги розраховується за допомогою співвідношення

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a.$$

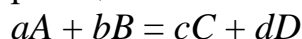
Тут  $\Delta G_T^0$  – зміна енергії Гібса для реакції, яка аналізується і яка протікає за другим варіантом стандартних умов.  $\Delta G_T^0$  розраховується за величинами  $(\Delta G_T^0)_{\text{утв}}$  – величинами зміни енергії Гібса утворення реагенту при обраній температурі. Для простих речовин вона дорівнює нулю.

$$(\Delta G_T^0)_{\text{реакції}} = \sum i \cdot ((\Delta G_T^0)_{\text{утв}})_{\text{прод}} - \sum j \cdot ((\Delta G_T^0)_{\text{утв}})_{\text{вих}}.$$

Тут  $i$  та  $j$  – відповідні стехіометричні коефіцієнти реагентів. Якщо ж довідкові дані відсутні, то величина  $K_a$  визначається експериментально.

Розглянемо випадки, коли константу рівноваги зручніше виражати не через активності реагентів.

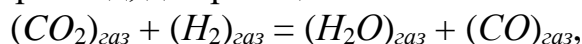
**Випадок 1.** Для хімічної реакції



у випадку, коли вона відбувається у газовій фазі, константа рівноваги виражається через парціальні тиски реагентів  $p_i$ :

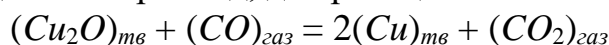
$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}.$$

В правій частині рівняння знаходяться парціальні тиски відповідних газових реагентів. Наприклад, для реакції



$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}.$$

В цій формі закон діючих мас використовується також і при розрахунку константи рівноваги для гетерогенних реакцій, коли в реагуючій системі знаходяться газові реагенти і тверді речовини або ж рідини, які практично нерозчинні одна в одній. Наприклад, для реакції



константу рівноваги виражають у комбінованій формі:

$$K_p = \frac{a_{Cu}^2 \cdot p_{CO_2}}{a_{Cu_2O} \cdot p_{CO}}.$$

Зважаючи на те, що  $(Cu_2O)_{\text{тв}}$  та  $(Cu)_{\text{тв}}$  є чистими бездомішковими фазами, тиск практично не буде впливати на їх термодинамічну активність, і тому можна прийняти, що  $a_{(Cu)_{\text{тв}}} = 1$  та  $a_{(Cu_2O)_{\text{тв}}} = 1$ . З урахуванням цього

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}.$$

**Випадок 2.** Константа рівноваги

$$K_f = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}.$$

використовується для розрахунку рівноваг в газових реакціях, які протікають при високих тисках ( $P > 1 \text{ МПа}$ ).  $f_i$  – фугітивність  $i$ -того компонента реакції,  $f_i = \gamma_i p_i$ . Тут  $p_i$  – парціальний тиск компонента газової суміші,  $\gamma_i$  – коефіцієнт фугітивності.

### Випадок 3.

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b},$$

де  $C_i$  – молярна концентрація  $i$ -того компонента реагуючої системи.

Ця форма константи рівноваги застосовується для гомогенних реакцій, які протікають в рідких розчинах. Застосування цієї форми передбачає, щоб для всіх реагентів рідка фаза була нескінченно розбавленим розчином.

### Випадок 4.

$$K_N = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}.$$

Тут  $N_i$  – мольна частка  $i$ -того реагенту в стані рівноваги. Ця форма виразу константи рівноваги застосовується, коли реагуюча система являє собою нескінченно розбавлений розчин по відношенню до кожного компонента (практично – якщо концентрації реагентів не перевищують п'яти мольних відсотків), а також для газових реакцій, які протікають під тиском, що не перевищує  $1 \text{ МПа}$ .

### Випадок 5.

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}.$$

Тут  $n_i$  – число молів  $i$ -того компонента в стані рівноваги. Ця форма застосовується в тих же випадках, що і форма 4.

## 3.4 Рівняння ізобари хімічної реакції

Рівняння ізобари дозволяє проводити аналіз впливу температури на зміщення хімічної рівноваги, а також встановити залежність константи рівноваги від температури при  $P = \text{const}$  та  $V = \text{const}$ .

Відомо, що

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S;$$

і, відповідно

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S.$$

Якщо реакція протікає в стандартних умовах, то

$$\frac{d\Delta G_T^0}{dT} = -\Delta S_T^0.$$

З іншого боку для тих же умов протікання процесу  $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$ .

Відмітимо, що для ізобарного процесу

$$\Delta S_T^0 = \frac{\Delta H_T^0}{T}.$$

Тоді:

$$\frac{RT d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{T}.$$

В результаті простих математичних дій маємо:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} - \text{рівняння ізобари хімічної реакції.}$$

Аналогічний вигляд має рівняння ізохори хімічної реакції:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U_T^0}{RT^2}.$$

Рівняння ізобари показує, що знак похідної  $\frac{d \ln K_a}{dT}$  повністю визначається знаком теплового ефекту  $\Delta H_T^0$ . Інші величини не змінюють згаданого положення.

Аналіз рівняння ізобари дає три можливі варіанти:

**Варіант 1.** Для екзотермічної реакції ( $\Delta H_T^0 < 0$ ) значення  $\frac{d \ln K_a}{dT} < 0$ : зі збільшенням температури величина  $K_a$  зменшується ( $T \uparrow \Rightarrow K_a \downarrow$ ).

**Варіант 2.** Для ендотермічної реакції ( $\Delta H_T^0 > 0$ ) значення  $\frac{d \ln K_a}{dT} > 0$ : зі збільшенням температури величина  $K_a$  зростає ( $T \uparrow \Rightarrow K_a \uparrow$ ).

**Варіант 3.** Для атермічних реакцій ( $\Delta H_T^0 = 0$ )  $\frac{d \ln K_a}{dT} = 0$ . В цьому випадку константа рівноваги виявляється нечутливою до зміни температури.

### 3.5 Зміщення хімічних рівноваг

Зміщення рівноваг обумовлено динамічним їх характером. Хімічна рівновага залежить не тільки від природи реагентів, але й від величин різних фізичних факторів. Зміна зовнішніх умов змінює положення хімічної рівноваги. Напрямок зміщення рівноваги можна визначити якісно за **принципом Ле Шательє**:

якщо на систему, яка знаходиться в стані рівноваги, подіяти ззовні, змінюючи один з зовнішніх факторів, який виявляє вплив на стан рівноваги заданої системи, то в системі збільшується швидкість того з напрямків процесу, який пом'якшує результат, спричинений вказаним

впливом, а система при цьому зміщується до нового положення рівноваги.

Якісно визначити напрямок зміщення хімічної рівноваги можна тільки в найпростіших випадках:

1. При додаванні одного або декількох реагентів одночасно. Зміщення рівноваги визначається з допомогою рівняння ізотерми:

$$\Delta G_T = RT (\ln \prod a_i - \ln K_a).$$

2. Зміна температури системи. Використовують рівняння ізобари. Зміщення визначається знаком теплового ефекту (так, як описано вище):

– для ендотермічних реакцій ( $\frac{d \ln K_a}{dT} > 0$ ) при зростанні температури ( $T \uparrow$ ) рівновага зміщується "вправо", тобто в бік утворення продуктів реакції;

– для екзотермічних реакцій ( $\frac{d \ln K_a}{dT} < 0$ ) при зростанні температури ( $T \uparrow$ ) рівновага зміщується "вліво", тобто в бік утворення вихідних реагентів;

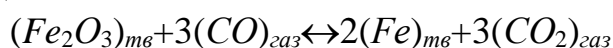
– для атермічних реакцій стан рівноваги виявляється нечутливим до зміни температури.

3. Зміна тиску в системі. Задача зводиться до визначення величини  $\Delta n$  – зміни числа молів газових компонентів в результаті реакції.

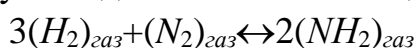
$$\Delta n = \sum (in)_{\text{прод}} - \sum (jn)_{\text{вих.}},$$

тут  $i$  та  $j$  – стехіометричні коефіцієнти перед газовими продуктами реакції та газовими вихідними речовинами відповідно.

Наприклад для реакції



$\Delta n = 3 - 3 = 0$  – зміна тиску не відбивається на зміщенні рівноваги;



$\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2 < 0$ . При підвищенні тиску в системі зміщення рівноваги відбувається "вправо", в бік зменшення кількості газових молів;



$\Delta n = 1 > 0$ . При підвищенні тиску рівновага зміщується "вліво", в бік зменшення кількості газових молів.

### 3.6 Залежність константи рівноваги від температури (наближений варіант)

Запишемо рівняння ізобари в диференціальній формі

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}.$$

Знайдемо інтегральну форму рівняння ізобари при умові, що тепловий ефект хімічної реакції не залежить від температури. Таке припущення можливе при невеликій зміні температур, або ж в рідкісному випадку, коли  $\Delta C_p = 0$ .

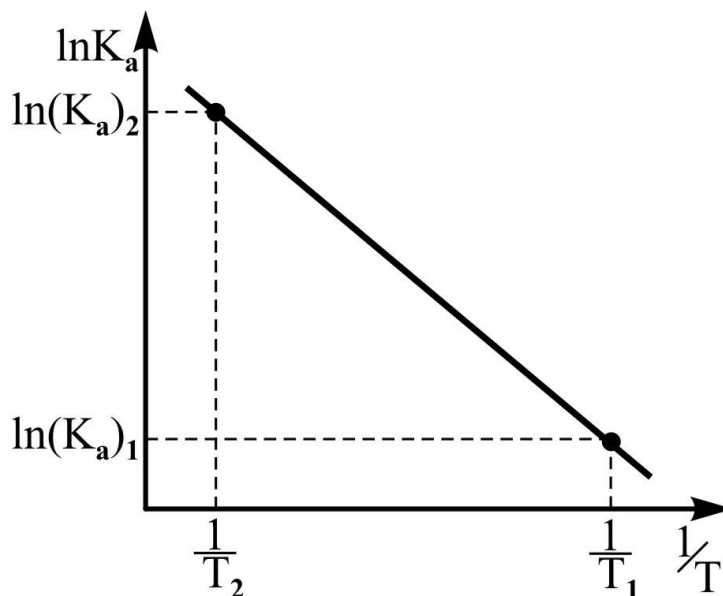
$$\int d \ln K_a = \frac{\Delta H_T^0}{R} \int \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + J,$$

де  $J$  – постійна інтегрування.

Одержана залежність являє собою рівняння прямої

$$\ln K_a = A - \frac{B}{T}, \text{ де } B = \frac{\Delta H_T^0}{R}.$$



Для одержання цієї залежності дослідним шляхом визначають константи рівноваги при різних температурах, а потім за двома точками визначають значення коефіцієнтів  $A$  і  $B$ . Для цього, використовуючи точки на експериментальній прямій, записують систему рівнянь

$$\begin{cases} \ln(K_a)_1 = A - \frac{B}{T_1} \\ \ln(K_a)_2 = A - \frac{B}{T_2} \end{cases}$$

Розв'язання системи відносно коефіцієнта  $B$  дає такий результат:

$$B = \frac{\ln(K_a)_2 - \ln(K_a)_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

Фізичний зміст постійної інтегрування  $J$  можна визначити вирішивши таку систему рівнянь:

$$\begin{cases} \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \\ \Delta G_T^0 = -RT \ln K_a \end{cases};$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R},$$

тобто

$$J = \frac{\Delta S_T^0}{R}.$$

### 3.7 Залежність константи рівноваги від температури (точний варіант)

Найбільш точний вираз залежності константи рівноваги від температури можна одержати тільки з врахуванням залежності теплового ефекту хімічної реакції, що аналізується, від температури. За вихідне рівняння використовують диференціальну форму рівняння ізобари для стандартної хімічної реакції:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}.$$

Розділимо змінні:

$$d \ln K_a = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \cdot dT.$$

Використовуючи третю форму закону Кірхгофа для визначення функції  $\Delta H_T^0 = f(T)$ , інтегрують дане рівняння:

$$\begin{aligned} \int d \ln K_a &= \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H_0^0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3}{T^2} dT = \\ &= \frac{1}{R} \left( \int \frac{\Delta H_0^0}{T^2} dT + \Delta a \int \frac{dT}{T} + \frac{\Delta b}{2} \int dT + \frac{\Delta c}{3} \int T dT \right) = \\ &= \frac{1}{R} \left( -\frac{\Delta H_0^0}{T} + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2}T + \frac{\Delta c}{6}T^2 \right) + J. \end{aligned}$$

Одержане рівняння є більш точним виразом описання залежності константи рівноваги для будь-якої заданої температури. Величину  $\Delta H_0^0$  обчислюють за рівнянням Кірхгофа з допомогою емпірично визначеного значення  $\Delta H_T^0$  для заданої температури (див. розділ 2). Для визначення значення постійної інтегрування  $J$  необхідно мати одне значення  $K_a$  для будь-якої температури. Тоді вирішують рівняння ізобари відносно  $J$ .

Слід відмітити, що для знаходження константи рівноваги при заданій температурі необхідні такі дані: рівняння температурних залежностей теплоємностей компонентів реакційної суміші в інтервалі температур, що розглядається; величина теплового ефекту реакції при будь-якій температурі (в середині інтервалу температур, що розглядається) та хоч би одне значення константи рівноваги в тому ж інтервалі температур.

Однак подібні розрахунки досить громіздкі і потребують великих затрат часу. В сучасних термодинамічних довідниках найчастіше наводяться величини  $(\Delta G_T^0)_{\text{умв}}$  для реагентів в достатньо широкому діапазоні температур з інтервалом в 50 або 100 К. Якщо задана температура не кратна 50 (або 100) К, то необхідна величина  $\Delta G_T^0$  обчислюється з допомогою заздалегідь складеного

інтерполяційного рівняння в вигляді  $\Delta G_T^0 = A + BT$  (в даному випадку приймається, що не лінійністю функції  $\Delta G_T^0 = f(T)$  в такому вузькому інтервалі температур (50 або 100 К) можна знехтувати. Для двох крайніх температур інтервалу, що розглядається, складають систему рівнянь

$$\begin{cases} \Delta G_{T_1}^0 = A + BT_1 \\ \Delta G_{T_2}^0 = A + BT_2 \end{cases}$$

Вирішують її відносно коефіцієнтів  $A$  і  $B$ , потім визначають  $\Delta G_T^0$  для заданої температури. Константу рівноваги обчислюють, користуючись рівняннями

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -RT \ln K_a; \\ \ln K_a &= -\frac{\Delta G_T^0}{RT}. \end{aligned}$$

### 3.8 Розрахунок константи рівноваги за тепловими величинами

Більш простим способом визначають константу рівноваги, знаючи теплові ефекти (утворення або згоряння) та залежність теплоємностей реагентів від температури для реакції, що аналізується. Це дозволяє визначити ентропії реагентів для будь-якої заданої температури.

**Тепловими величинами** називаються величини, які безпосередньо визначаються калориметричним методом або розрахунковим шляхом з використанням калориметричних даних.

Поставлена в заголовку задача вирішується, якщо для заданої природи речовин є теплові величини, на основі яких можна знайти тепловий ефект та зміну ентропії хімічної реакції. Для розрахунку зміни ентропії необхідно знати абсолютні значення ентропії для всіх реагентів, які є учасниками реакції, для вибраної температури.

$$\Delta S_T^0 = \sum i(S_T^0)_{\text{прод}} - \sum j(S_T^0)_{\text{вих}}.$$

Далі визначають, знаючи величину  $\Delta H_T^0$ , значення  $K_a$ :

$$\begin{cases} \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0; \\ \Delta G_T^0 = -RT \ln K_a \end{cases};$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}.$$

Для розрахунку абсолютних значень ентропії речовин потрібні додаткові дослідження. Результатом таких досліджень є введення в термодинаміку (а, відповідно, і в фізичну хімію) третього закону термодинаміки, постулату Планка, на основі якого може бути обчислене абсолютне значення ентропії речовини для будь-якої температури.



### 3.9 Третій закон термодинаміки. Постулат Планка

В визначальний вираз для ентропії в загальному випадку

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

або для умов  $P = const$   $dS = \frac{\Delta H}{T} = \frac{\Delta c_p}{T} dT$

в інтегральній формі

$$\int dS = \int \frac{\Delta c_p}{T} dT;$$

$$S = \int \frac{\Delta c_p}{T} dT + J$$

входить постійна інтегрування  $J$ . З цього виходить, що на основі першого і другого законів термодинаміки неможливо визначити абсолютне значення ентропії. Така невизначеність ентропії позначається і на рівняннях, з яких можуть бути знайдені умови рівноваги хімічних реакцій. Це відноситься до рівняння  $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ , а також до рівняння ізобари  $\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$ , оскільки при інтегруванні (невизначеному) цих рівнянь з'являється постійна інтегрування.

Внаслідок цього обчислення величини  $\Delta G_T^0$  і  $K_a$  не можуть бути доведені до числових значень, не дивлячись на те, що температурна залежність та абсолютне значення  $\Delta H_T^0$  повністю визначаються з теплових величин. Аналізом рівняння

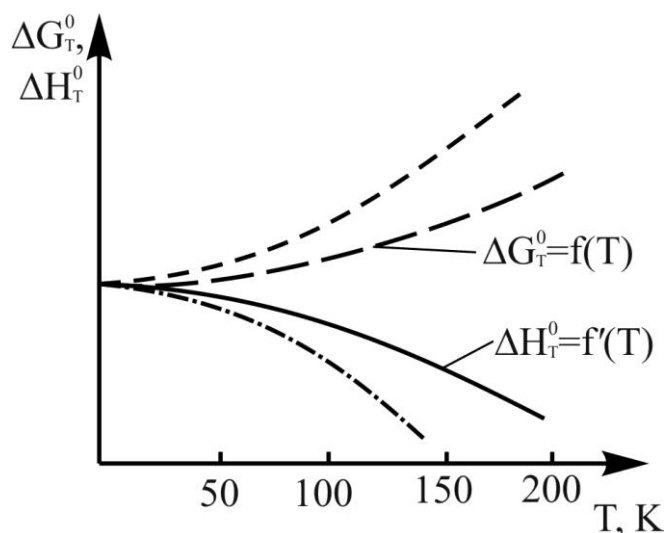
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

може бути показано, що в діапазоні температур, близьких до 0 К,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0,$$

оскільки величина  $\Delta S$  не може бути нескінченністю. Дійсно, оскільки у відповідності до фізичного змісту  $S = k \ln W$  (де  $k$  – постійна Больцмана, а  $W$  – кількість способів реалізації заданого стану), то ентропія не може дорівнювати нескінченності ( $W \neq \infty$ ). Таким чином криві функцій  $\Delta G_T^0 = f'(T)$  та  $\Delta H_T^0 = f(T)$  виходять з однієї точки.

Графічно це виглядає так:



Для того, щоб визначити положення початкової точки кривої  $\Delta H_T^0 = f(T)$  потрібно знати величину постійної інтегрування.

Емпірично було доказано, що поблизу абсолютного нуля температур взагалі всі термічні коефіцієнти, які виражають залежність властивостей тіла від температури, прямують до нуля. Це явище називають виродженням. В виродженому стані тіла мов би втрачають зв'язок зі світом теплових явищ. Область температур, в якій настає стан виродження, різна для різних тіл. Так, для алмазу стан виродження досягається при далекій від абсолютного нуля температурі – біля 90 К. Свинець не досягає виродженого стану аж до 2 К. Явище виродження, яке спостерігається у всіх тіл, відображає загальну для всіх тіл властивість. Це дозволяє вважати, що може бути виведений новий загальний принцип, який дає можливість визначити значення константи інтегрування в рівнянні  $\Delta H_T^0 = f(T)$ . Таким принципом є третій закон термодинаміки.

**Перше твердження третього закону термодинаміки** полягає в тому, що при наближенні до абсолютного нуля величини теплоємностей  $c_p$  і  $c_v$  усіх тіл стають рівними нулю. Це відповідає тому, що в виродженому стані внутрішня енергія та ентальпія тіл не залежить від температури. Це твердження базується на численних експериментах з вимірювання теплоємностей в області низьких температур.

**Друге твердження третього закону термодинаміки** полягає в тому, що ентропія бездефектного кристалу чистої речовини при абсолютному нулі температур дорівнює нулю (*постулат Планка*). Тут доцільно підкреслити, що речовина повинна бути чистою, а кристал – бездефектним. Наявність домішок та дефектів в кристалічній решітці збільшує ентропію.

З наведених вище двох положень третього закону термодинаміки виходить, що для хімічних реакцій, які протікають при температурах, близьких до абсолютного нуля, повинні мати місце такі співвідношення

$$\Delta c_p = 0 \quad \text{та} \quad \Delta S = 0.$$

Отже можна записати

$$\lim\left(\frac{\partial\Delta H_T^0}{\partial T}\right)_P = 0; \quad \lim\left(\frac{\partial\Delta G_T^0}{\partial T}\right)_P = 0.$$

Це означає, що криві, які виражають залежність  $\Delta H_T^0$  та  $\Delta G_T^0$  від температури, повинні мати поблизу абсолютного нуля дотичну, паралельну осі температур.

Переконливе пояснення постулату Планка дає статистична термодинаміка, згідно з якою ентропія являється мірою неупорядкованості молекулярного стану системи. Найбільш впорядкованому стану системи відповідає стан бездефектного кристала (його ентропія дорівнює нулю). Найбільш неупорядкованому, хаотизованому газоподібному стану властива найбільша ентропія. Ентропія чистих речовин поблизу  $T = 0$ , які існують в вигляді монокристалів з дефектами, полікристалів, в склоподібному стані більша від нуля.

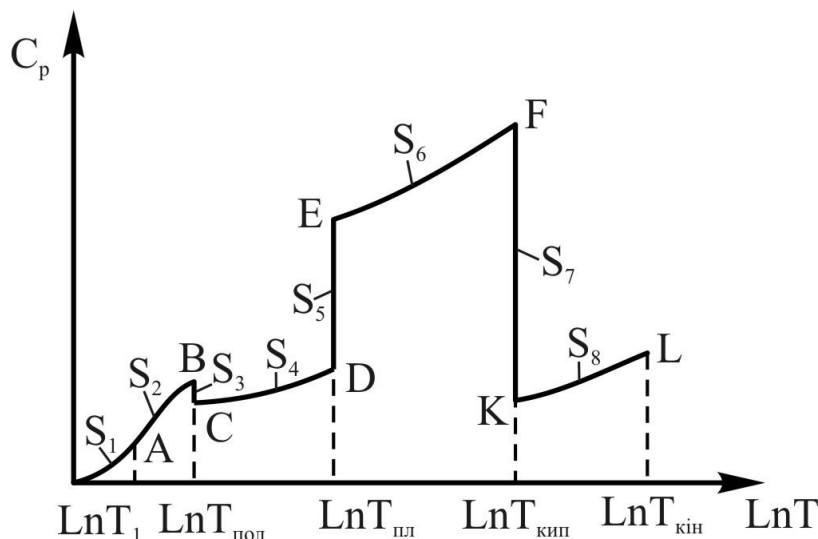
### 3.10 Розрахунок абсолютних значень ентропії для різних речовин

В основу обчислень помістимо співвідношення, яке для обмеженого перетворення від стану 1 до стану 2 треба проінтегрувати

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T},$$

де  $S_1$  і  $S_2$  – ентропія відповідно першого та другого станів речовини. Розрахунок будемо проводити для одного моля речовини, причому початковою температурою його буде 0 К, а кінцевою – температура, яка перевищує його температуру кипіння. В процесі нагрівання речовини треба відмітити декілька характерних точок. Це:  $T_{пол}$  – температура поліморфного перетворення речовини (кристалічна модифікація  $\alpha$  переходить в кристалічну модифікацію  $\beta$  з тепловим ефектом  $\Delta H_T^0 = \Delta H_{пол}^0$ ); поліморфна модифікація  $\beta$  кристалічної речовини плавиться при температурі  $T_{пл}$  з тепловим ефектом  $\Delta H_T^0 = \Delta H_{пл}^0$ ; речовина, що розглядається, повністю переходить в газоподібний стан при температурі кипіння  $T_{кип}$  з тепловим ефектом  $\Delta H_{вип}^0$ .

Ці характерні температури більш наочно розташовуються на графіку залежності  $c_p = f(T)$ :



Треба відмітити ще одну характерну точку на шкалі температур –  $T_1$  – температуру, при якій змінюється характер температурної залежності ізобарної теплоємності. В області низьких температур залежність  $c_p = f(T)$  описується функцією Дебая  $c_p = a_0 T^3$ , а при більш високих температурах (вищих від  $T_1$ ) описується з допомогою полінома  $c_p = a + bT + cT^2$ .

При нагріванні речовини, як видно з рисунку, зустрічається ряд ізотермічних процесів: поліморфне перетворення, плавлення, кипіння. Тому інтегрування функції  $S = f(T)$  будемо проводити частинами.

1. Як уже відмічалось, температурна залежність теплоємності кристалічних речовин в області низьких температур (нижчих від 10 – 15 К) описується функцією Дебая  $c_p = a_0 T^3$ . Таким чином

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_1} \frac{c_p}{T} dT = \int_0^{T_1} \frac{a_0 T^3}{T} dT = \int_0^{T_1} a_0 T^2 dT = \frac{a_0}{3} T^3.$$

Оскільки, відповідно до третього закону термодинаміки,  $S_{T=0}=0$ , то  $S_{T_1} = \frac{a_0}{3} T_1^3$  – абсолютне значення ентропії речовини при температурі  $T_1$ .

2. Теплоємність речовин при температурах, які перевищують  $T_1$ , описується степінним поліномом  $(c_p)_\alpha = a_\alpha + b_\alpha T + c_\alpha T^2$ . Отже, зміна ентропії речовини при нагріванні її від температури  $T_1$  до температури  $T_{пол}$  обчислюється так:

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_{пол}} \frac{a_\alpha + b_\alpha T + c_\alpha T^2}{T} dT = a_\alpha \ln \frac{T_{пол}}{T_1} + b_\alpha (T_{пол} - T_1) + \frac{c_\alpha}{2} (T_{пол} - T_1)$$

Таким чином, ентропія  $\alpha$ -модифікації речовини при температурі поліморфного перетворення становить  $\Delta S_1 + \Delta S_2$ .

3. Ентропія ізотермічних процесів (фазових перетворень першого роду) таких як плавлення, випаровування, перетворення кристалічних модифікацій, обчислюється з урахуванням теплових ефектів відповідних процесів. Для процесу поліморфного перетворення  $\alpha$ -модифікації речовини в  $\beta$ , яке протікає в ізобарних умовах

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_{пол}}{T_{пол}},$$

де  $\Delta H_{пол}$  – тепловий ефект поліморфного перетворення  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Оскільки  $\Delta H_{пол}^0 > 0$ , то цей процес пов'язаний зі збільшенням ентропії.

4. В інтервалі температур від  $T_{пол}$  до  $T_{пл}$  температурна залежність теплоємності  $\beta$ -модифікації речовини описується також степінним поліномом  $(c_p)_\beta = a_\beta + b_\beta T + c_\beta T^2$ . Збільшення ентропії речовини при нагріванні її  $\beta$ -модифікації від  $T_{пол}$  до  $T_{пл}$  обчислюється так:

$$\Delta S_4 = \int_{T_{пол}}^{T_{пл}} \frac{a_\beta + b_\beta T + c_\beta T^2}{T} dT = a_\beta \ln \frac{T_{пл}}{T_{пол}} + b_\beta (T_{пл} - T_{пол}) + \frac{c_\beta}{2} (T_{пл}^2 - T_{пол}^2).$$

5. Збільшення ентропії при плавленні  $\beta$ -модифікації речовини в ізобарних умовах обчислюється так:

$$\Delta S_5 = \Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}, \Delta H_{пл} > \Delta H_{пол},$$

де  $\Delta H_{пл}$  – тепловий ефект плавлення  $\beta$ -модифікації речовини при  $T_{пл}$ .

6. В інтервалі температур від  $T_{пл}$  до  $T_{кип}$  температурна залежність ізобарної теплоємності речовини також описується степінним поліномом  $(c_p)_{рід} = a_{рід} + b_{рід} T + c_{рід} T^2$ . Збільшення ентропії речовини при нагріванні її від  $T_{пл}$  до  $T_{кип}$  обчислюється за допомогою інтегралу:

$$\Delta S_6 = \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{a_{рід} + b_{рід} T + c_{рід} T^2}{T} dT = a_{рід} \ln \frac{T_{кип}}{T_{пл}} + b_{рід} (T_{кип} - T_{пл}) + \frac{c_{рід}}{2} (T_{кип}^2 - T_{пл}^2).$$

7. Випаровування речовини при температурі  $T_{кип}$  при ізобарних умовах характеризується тепловим ефектом

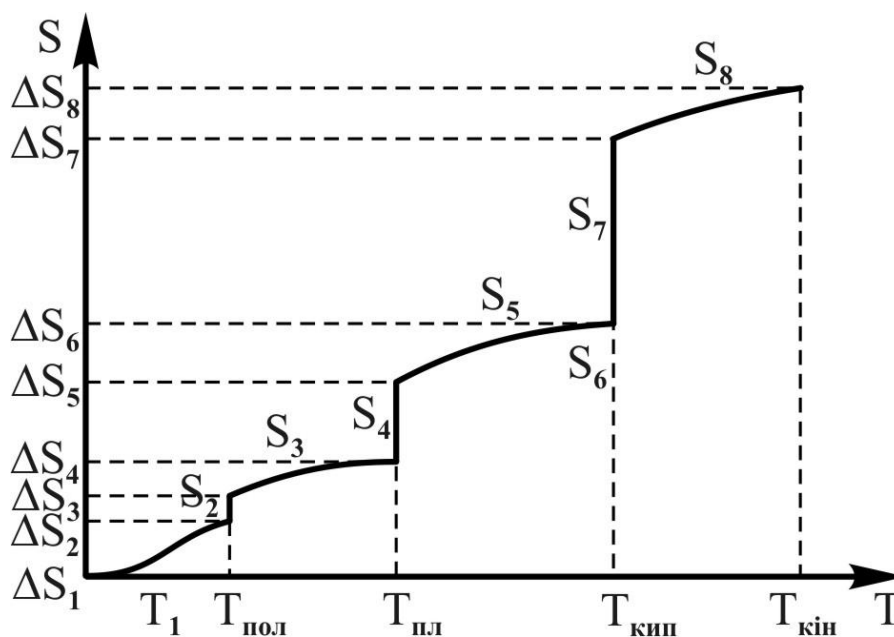
$$\Delta S_7 = \Delta S_{вип} = \frac{\Delta H_{вип}}{T_{вип}}.$$

8. Температурна залежність теплоємності речовини при нагріванні її в газоподібному стані від  $T_{кип}$  до температури  $T_{кін}$  також виражається степінним поліномом  $(c_p)_{газ} = a_{газ} + b_{газ} T + c_{газ} T^2$ . Тоді збільшення ентропії в результаті нагрівання речовини від  $T_{кип}$  до  $T_{кін}$  обчислюють так:

$$\Delta S_8 = \int_{T_{кип}}^{T_{кін}} \frac{a_{газ} + b_{газ} T + c_{газ} T^2}{T} dT = a_{газ} \ln \frac{T_{кін}}{T_{кип}} + b_{газ} (T_{кін} - T_{кип}) + \frac{c_{газ}}{2} (T_{кін}^2 - T_{кип}^2).$$

Абсолютне значення ентропії речовини при температурі  $T_{кін}$  знаходять шляхом підсумовування перерахованих вище результатів:

$$S = \sum \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7 + \Delta S_8.$$



Розрахований таким чином процес нагрівання речовини від температури 0 К до  $T_{кін}$  та зростання при цьому ентропії тіла графічно можна представити в координатах  $T - S$ . В дослідницькій практиці інтегрування з метою одержання числового значення  $\Delta S$  проводять графічним методом шляхом побудови кривої в координатах  $c_p - \ln T$ , так як це показано на рисунку. Відрізок  $AB$  представляє експериментальні величини теплоємностей. Точка  $A$  відповідає найбільш низькій температурі, при якій для даної речовини можливі надійні вимірювання теплоємностей (звичайно, це – 10–15 К). Теплоємність при температурах, які наближаються до абсолютного нуля (відрізок  $OA$ ), може бути задовільно обчислена з допомогою рівняння Дебая. Оскільки теплоємності твердих тіл дуже швидко зменшуються з температурою, нижчою 10 К, то ця частина кривої виявляє невеликий вплив на точність кінцевого результату. Площа, обмежена кривою  $OAB$ , віссю  $\ln T$  та ординатою, яка відповідає значенню  $T_{пол}$ , дає величину ентропії  $\alpha$ -модифікації твердого тіла при температурі  $T_{пол}$ . Точка  $B$  відповідає температурі поліморфного перетворення  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $BC$ ), при якій відбувається скачок теплоємності, відрізок  $CD$  показує температурну залежність теплоємності  $\beta$ -модифікації твердого тіла. При температурі  $T_{пл}$  відбувається різкий скачок теплоємності ( $DE$ ), відрізок  $EF$  описує теплоємність речовини в рідкому стані. При температурі  $T_{кип}$  відбувається різке зменшення теплоємності ( $FK$ ), а подальший хід температурної залежності  $c_p$  описується відрізком  $KL$ .

Обчислення абсолютних значень ентропії можна пояснити на прикладі даних, одержаних для азоту. Від 0 до 10 К ентропія розрахована за рівнянням Дебая і дорівнює 1,914 Дж/(моль·К). Від 10 до 35,61 К для твердого  $\alpha$ -азоту графічне інтегрування дає 25,222 Дж/(моль·К). При температурі 35,61 К твердий азот терпить поліморфне перетворення  $\alpha \rightarrow \beta$  з  $\Delta H = 228,688$  Дж/моль, а приріст значення ентропії при цьому становить  $\Delta S_{пол} = 6,421$  Дж/(моль·К). Від

35,61 К до температури плавлення 63,14 К з графічного інтегрування  $\Delta S_{\beta} = 23,62 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . Теплота плавлення азоту становить 720,214 Дж/моль, а  $\Delta S_{\text{пл}} = 11,407 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . І, нарешті, від температури плавлення до температури кипіння (77,32 К) графічне інтегрування дає  $\Delta S = 3,043 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . Оскільки теплота випаровування азоту  $\Delta H_{\text{вип}} = 72,059 \text{ Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}$ .

Підсумовування всіх наведених величин  $\Delta S$  дає значення ентропії моля газоподібного азоту при температурі  $T_{\text{кин}}$  та тискові, який дорівнює 0,1 МПа,  $S = 151,776 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

### 3.11. Розрахунок константи рівноваги хімічної реакції за довідниковими даними

Необхідно вирішити таку задачу: користуючись довідниками необхідно обчислити константу рівноваги для вибраної хімічної реакції при заданій температурі або для її заданого інтервалу. Ця задача вирішується з допомогою рівняння ізотерми для рівноважного стану хімічної реакції:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a,$$

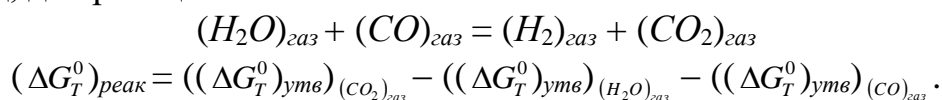
де  $K_a$  – константа рівноваги для хімічної реакції, що аналізується,  $\Delta G_T^0$  – зміна енергії Гібса при стандартному її проведенні.

Таким чином, у всіх розрахунках константи рівноваги задача зводиться до відшукування відповідних величин  $\Delta G_T^0$ . Поставлена задача вирішується за двома варіантами:

**Варіант 1.** При використанні термодинамічних довідників. В них знаходяться величини  $\Delta G_T^0$  утворення хімічних речовин із елементів для діапазону температур від 298 до 3000 К з інтервалом в 50 або 100 К. Для будь-якої реакції величина  $(\Delta G_T^0)_{\text{реак}}$  може бути розрахована з використанням довідникових даних з  $((\Delta G_T^0)_{\text{утв}})$  і для реагентів за допомогою такого співвідношення:

$$(\Delta G_T^0)_{\text{реак}} = \sum i((\Delta G_T^0)_{\text{утв}})_{\text{кінц}} - \sum j((\Delta G_T^0)_{\text{утв}})_{\text{вих}}.$$

Необхідно прийняти до уваги, що величина  $(\Delta G_T^0)_{\text{утв}}$  для елементів в стійких формах їх існування дорівнюють нулю при будь-якій температурі. Наприклад, для реакції



Коли задана температура виявляється не кратною 50 або 100 К, то величина  $((\Delta G_T^0)_{\text{утв}})_i$  відшукується з допомогою лінійної екстраполяції в відповідному інтервалі температур

$$\Delta G_T^0 = A + BT,$$

де  $A$  та  $B$  – константи, які залежать тільки від природи речовини та не залежать від температури.

Тоді для двох крайніх температур заданого інтервалу можна записати:

$$\begin{cases} \Delta G_{T_1}^0 = A + BT_1 \\ \Delta G_{T_2}^0 = A + BT_2 \end{cases}$$

Розв'язання цієї системи відносно коефіцієнтів  $A$  та  $B$  дозволяє одержати інтерполяційне рівняння, з допомогою якого можна обчислити значення  $\Delta G_T^0$  при температурі  $T$  ( $T_1 \leq T \leq T_2$ ). Таким чином обчислюють значення  $((\Delta G_T^0)_{утв})_i$  всіх реагентів, потім з допомогою вказаного вище співвідношення знаходять значення  $(\Delta G_T^0)$  реакції.

**Варіант 2.** З допомогою коротких форм термодинамічних довідників, в яких знаходяться тільки значення величин  $(\Delta H_{298}^0)_{утв}$ ,  $S_{298}^0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для різних речовин (тут  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – коефіцієнти полінома температурної залежності істинної молярної теплоємності компонента даної реагуючої системи  $c_p = a + bT + cT^2$ ). Для простих речовин наводяться тільки значення  $S_{298}^0$ , а також коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

Використання таких довідкових даних в практичних розрахунках можливе в трьох варіантах.

1. Задана температура дорівнює 298 К.

$$(\Delta G_{298}^0)_{реак} = (\Delta H_{298}^0)_{реак} - 298 (\Delta S_{298}^0)_{реак} -$$

це співвідношення є окремим випадком загального рівняння зміни енергії Гібса  $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$ .

$$\begin{aligned} (\Delta H_{298}^0)_{реак} &= \sum i((\Delta H_{298}^0)_{утв})_{кінц} - \sum j((\Delta H_{298}^0)_{утв})_{вих} \\ (\Delta S_{298}^0)_{реак} &= \sum i(\Delta S_{298}^0)_{кінц} - \sum j(\Delta S_{298}^0)_{вих} \end{aligned}$$

2. Розрахунок константи рівноваги для інтервалу температур, близьких до стандартної кімнатної температури:  $298-200 < T < 298+200$  К. Тоді вважають, що зміна енергії Гібса реакції

$$(\Delta G_T^0)_{реак} = (\Delta H_{298}^0)_{реак} - T(\Delta S_{298}^0)_{реак}.$$

Тобто значення зміни енергії Гібса реакції визначають при двох припущеннях:

$$(\Delta H_T^0)_{реак} \cong (\Delta H_{298}^0)_{реак}, (\Delta S_T^0)_{реак} \cong (\Delta S_{298}^0)_{реак}.$$

3. При обчисленні значення енергії Гібса для температур, які значно перевищують стандартну кімнатну  $T \gg 298$  К. Значення  $\Delta H_T^0$  обчислюють з застосуванням другої інтегральної форми закону Кірхгофа:

$$(\Delta H_T^0)_{реак} = (\Delta H_{298}^0)_{реак} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3),$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT.$$

Значення  $\Delta S_{298}^0$ , а також коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$  полінома температурної залежності ізобарної теплоємності реагенту знаходять в довіднику (значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$  повинні бути дійсними для всього інтервалу температур від 298 до  $T_{зад}$ ).

Потім обчислюють зміну ентропії хімічної реакції

$$(\Delta S_T^0)_{реак} = \sum i(\Delta S_T^0)_{кінц} - \sum j(\Delta S_T^0)_{вих}.$$



Далі  $(\Delta G_T^0)_{\text{реак}} = (\Delta H_T^0)_{\text{реак}} - T (\Delta S_T^0)_{\text{реак}}$ .

Треба відмітити, що будь-який варіант розрахунку константи рівноваги закінчується розв'язанням рівняння

$$\ln K_a = - \frac{(\Delta G_T^0)_{\text{реак}}}{RT}.$$

Для одержання значення  $K_a$  результат останнього обчислення потенціують.

## 4 ТЕОРІЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ

### 4.1 Основні поняття теорії фазових рівноваг (число фаз, компонентів, ступенів свободи)

Рівновага в системі, яка складається з декількох фаз, називається **гетерогенною або фазовою**.

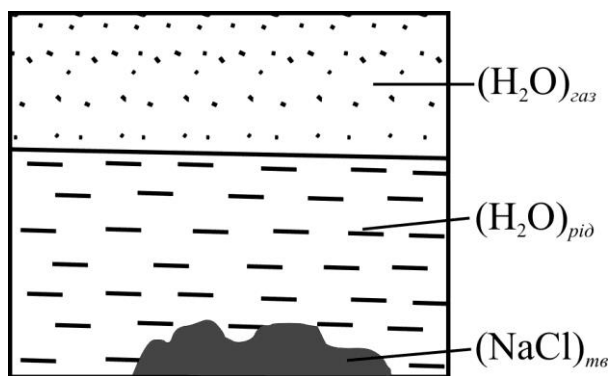
**Фазою** називається сукупність гомогенних частин системи, однакових за складом, хімічними та фізичними властивостями і відмежованих від інших частин поверхнею розділу.

Речовина, яка може бути виділена з системи і існувати поза її межами, називається **складовою частиною або компонентом системи**. Наприклад, в водному розчині хлориду натрію  $H_2O$  і  $NaCl$  являють собою компоненти.

Якщо в рівноважній системі протікають реакції, то кількості компонентів залежать одна від одної і склад фаз можна визначити за концентраціями не всіх, а тільки частини речовин. Найменше число компонентів, через яке виражається склад будь-якої фази, називається **числом незалежних компонентів** даної системи. Число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів рівноважної системи з відрахуванням числа рівнянь, якими пов'язані концентрації цих компонентів. Число незалежних компонентів позначається через  $K$ .

**Числом фаз** називається загальне число твердих, рідких та газоподібних фаз системи (позначається через  $\Phi$ ).

В системах, в яких взаємодія відсутня, число незалежних компонентів визначається загальним числом компонентів. Так для системи, зображеної на рисунку, число незалежних компонентів дорівнює двом ( $H_2O$  і  $NaCl$ ).



Для реагуючої системи, яка описується реакцією  $(CaCO_3)_{тв} \rightarrow (CaO)_{тв} + (CO_2)_{газ}$  число фаз дорівнює трьом, а число незалежних компонентів - двом ( $3-1=2$ ).

**Числом ступенів свободи системи** називається число незалежних параметрів, які можна змінювати в обумовлених межах, не змінюючи виду

та числа фаз системи (позначається через  $C$ ).

За числом фаз системи поділяються на гомогенні (однофазні) та гетерогенні (двох- та більш фазні).

За числом ступенів свободи системи класифікуються на:

$C = 0$  – система нонваріантна;

$C = 1$  – система моноваріантна;

$C = 2$  – система біваріантна;

$C = 3, 4, 5, \dots$  – система багатоваріантна.

Основною задачею теорії фазових рівноваг є систематизація та узагальнення величезного експериментального матеріалу, накопиченого при вивченні конкретних фазових рівноваг для конкретних систем в відповідності до певних правил. Найбільш загальним та універсальним правилом в теорії фазових рівноваг являється правило фаз Гіббса.

## 4.2 Правило фаз. Діаграми фазових рівноваг

Фундаментальною ознакою фазової рівноваги являється рівність термодинамічних активностей кожного з реагентів. Правило фаз дозволяє визначити число ступенів свободи для будь-яких багатофазних систем.

$$C = K + P - \Phi,$$

де  $C$  – число ступенів свободи;

$K$  – число незалежних компонентів;

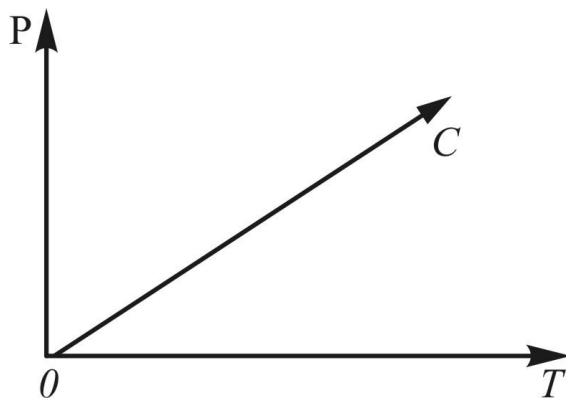
$\Phi$  – число фаз;

$P$  – число зовнішніх фізичних факторів, які впливають на характер фазових рівноваг даної системи. Звичайно  $P = 2$  (це  $P$  та  $T$ ). Тоді

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

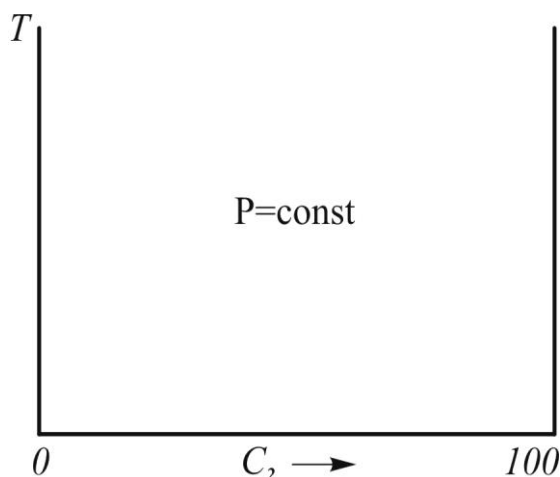
Якщо розглядаються фазові рівноваги систем, які складаються з нелетких компонентів, то впливом тиску на фазові рівноваги можна знехтувати і тоді

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



Діаграми фазових рівноваг – це діаграми, які пов'язують всі зовнішні параметри системи як умови існування окремих фаз системи. Найпростіший вигляд мають діаграми фазових рівноваг для однокомпонентних систем ( $K = 1$ ), зовнішні параметри  $P$  та  $T$ . Фазова діаграма може бути представлена плоскою діаграмою. Будь-яка точка на діаграмі називається фігуративною точкою.

Діаграми фазових рівноваг двокомпонентних систем мають параметри  $T$ ,  $P$ , концентрації компонентів  $C_1$  та  $C_2$ . Однак, оскільки  $C_1$  та  $C_2$  завжди пов'язані між собою, то число незалежних параметрів в цьому випадку дорівнює 3 ( $C$ ,  $T$ ,  $P$ ), а точно кажучи фізично зовнішніми параметрами є  $T$  та  $P$ . Діаграма фазових рівноваг може бути представлена в трьох вимірах. Часто двокомпонентні системи складаються з нелетких компонентів (металів, оксидів, солей). Для таких систем змінними параметрами є  $T$  та  $C_2$ . Діаграма фазових рівноваг може бути зображена на площині.



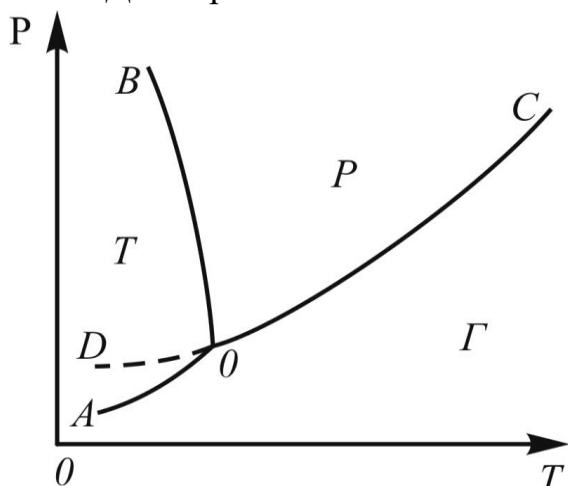
В багатокомпонентних системах фазові рівноваги також зображуються в вигляді плоских діаграм, які відповідають окремим розтинам систем. Задавши на діаграмі положення фігуративної точки за допомогою координат визначають природу (склад) та число співіснуючих в цій точці фаз, також можна визначити число ступенів свободи для системи, що знаходиться в рівновазі, яка характеризується заданою точкою.

### 4.3 Діаграма фазових рівноваг однокомпонентної системи

В однокомпонентній системі фази складаються з однієї речовини в різних агрегатних станах. Якщо речовина може перебувати в різних кристалічних модифікаціях, то кожна з них являє собою окрему фазу. Так вода має шість різних модифікацій льоду, сірка кристалізується в ромбічний та моноклінний формах, існує біле і сіре олово, відомий білий, фіолетовий та чорний фосфор. Кожна кристалічна модифікація стійка в певному інтервалі температури та тиску.

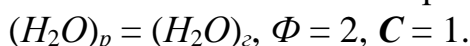
Згідно з правилом фаз при  $K = 1$  число ступенів свободи системи дорівнює  $C = 1 + 2 - \Phi$ . Таким чином, число рівноважних фаз не може бути більшим трьох, тобто можуть існувати системи одно-, дво- і трифазні.

Для практики найбільш важливою є однокомпонентна система  $H_2O$ .



Діаграма фазових рівноваг для води в інтервалі середніх значень тиску зображена на рисунку. Три криві розбивають діаграму на три поля, кожне з яких відповідає одному з агрегатних станів води: парі (Г), рідині (P) та льодові (Т). Криві відповідають рівновазі між двома сусідніми фазами.

Крива  $OC$  характеризує залежність тиску насиченої пари води від температури і відповідає всій сукупності можливих в системі моноваріантних рівноваг типу

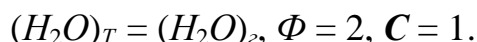


Це означає, що з двох параметрів системи ( $P$  та  $T$ ) незалежним може бути тільки один з них. В даному випадку зручніше незалежним параметром вважати  $T$ , тоді  $P$  буде залежним параметром. Аналітично крива  $OC$  описується рівнянням Клайперона-Клаузіуса:

$$P_{H_2O} = P_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{мпл}}}{RT}},$$

де  $P_0$  – передекспоненційний множник для  $(H_2O)_p$ ,  $\Delta H_{\text{вип}}$  – тепловий ефект для процесу переходу одного моля рідкої води в газоподібний стан. Такий перехід спостерігається при постійній температурі і називається кипінням. Температурою кипіння називається температура рідини, при якій рівноважний тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. Температура кипіння не являється фізичною константою речовини, оскільки вона постійна при умові  $P = 1$  фізична атмосфера. Ця температура називається точкою кипіння.

Лінія  $OA$  відображає сукупність термодинамічних рівноваг типу



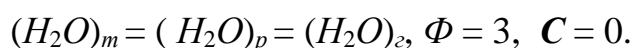
Процес випаровування твердої речовини називається сублімацією. Тиск насиченої пари над твердою речовиною також описується рівнянням Клайперона-Клаузіуса

$$P_{H_2O} = P'_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{суб}}}{RT}},$$

де  $P'_0$  – передекспоненційний множник для  $(H_2O)_T$ , який залежить від природи речовини і не залежить від температури;  $\Delta H_{\text{суб}}$  – тепловий ефект сублімації, тобто тепловий ефект випаровування моля твердої води.

Крива  $OB$  описує сукупність моноваріантних термодинамічних рівноваг типу  $(H_2O)_m = (H_2O)_p$ ,  $\Phi = 2, C = 1$ . В даному випадку зручніше незалежним параметром вважати тиск  $P$ , а залежним температуру  $T$ , тоді  $T_{\text{пл}} = f(P_{\text{зов}})$ . Нахил кривої  $OB$  вліво пов'язаний з тим, що густина води при плавленні збільшується (для помірних тисків). Крива  $OD$  описує переохолодження в системі (метастабільні стани рівноваги),  $P_{(H_2O)_p} > P_{(H_2O)_m}$ .

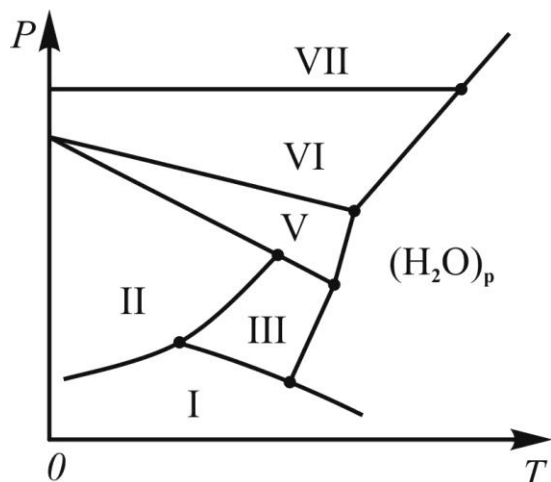
Точка  $O$  на діаграмі відображає стан системи при якому в термодинамічній рівновазі знаходяться три фази



В цій точці система нонваріантна. Потрійна точка має строго визначені координати, які для води дорівнюють  $T = 0,01^\circ\text{C}$ ,  $P = 4,58$  мм рт. ст. Якщо змінити один параметр, система перетворюється в однофазну.

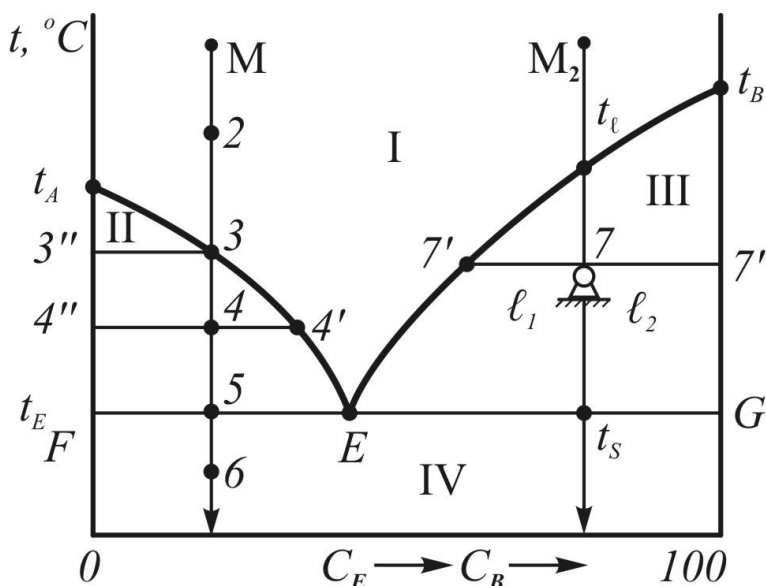
В області підвищених тисків вода має шість поліморфних кристалічних модифікацій (4 – не існує). Модифікації 3–7 мають густину вищу (приблизно в півтора рази) ніж густина води, тому їх криві плавлення нахилені вправо. Діаграма води має сім потрійних точок, які відповідають нонваріантним рівновагам.

#### 4.4 Фазова діаграма двокомпонентної системи з простою евтектикою



Нехай система, що розглядається, складається з двох нелетких компонентів  $A$  і  $B$ . Тоді тиск  $P$  практично не впливає на фазові рівноваги і тому виключається з параметрів системи. Таким чином параметрами системи залишаються температура  $T$  та концентрація  $C_B$ . Фазова діаграма з простою евтектикою описує рівноваги в системі, складеній з компонентів  $A$  і  $B$ , які в твердому стані не утворюють між собою хімічних сполук або твердих розчинів. Для такої системи характерно, що обидва компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, але обидва компоненти повністю нерозчинні в твердому стані.

Така діаграма зображується на площині (див. рис.)



Тут:  $t_A$  – температура плавлення чистої кристалічної речовини  $A$ ;  $t_B$  – температура плавлення чистої кристалічної речовини  $B$ ; лінія  $t_A E$  – лінія ліквідусу, яка прилягає до компонента  $A$ ; лінія  $t_B E$  – лінія ліквідусу, яка прилягає до компонента  $B$ . Лінією ліквідусу називається геометричне місце точок на фазовій діаграмі, яке відповідає температурам початку

кристалізації відповідних сплавів при їх охолодженні.

Точка  $E$  – точка перетину кривих  $t_A E$  та  $t_B E$  показує температуру та склад сплаву, який одночасно знаходиться в рівновазі з кристалами речовини  $A$  та речовини  $B$ . Точка  $E$  називається *евтектичною точкою*. Розплав, який відповідає точці  $E$ , називається *евтектичним розплавом*, а температура  $t_E$  – *евтектичною температурою*.

Лінія  $FG$  називається лінією солідусу – це лінія, яка відповідає температурам кінця кристалізації відповідних сплавів при їх охолодженні. Процес кристалізації сплавів починається при температурі  $t_l$  і закінчується при температурі  $t_s$ ,  $t_l$  завжди більша ніж  $t_s$ ,  $\Delta t_{kp} = t_l - t_s$ . Для того ж сплаву  $M$  процес

плавлення починається при температурі  $t_s$  і закінчується при температурі  $t_l$ . Для рівноважного процесу  $\Delta t_{кр} = \Delta t_{пл}$ .

Розглянутими лініями фазова діаграма поділяється на чотири поля.

*I фазове поле рідини.* Система однофазна. Склад двохкомпонентної рідини співпадає з заданим складом і визначається фігуративною точкою. Згідно з правилом фаз  $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 1 = 2$ , тобто можна змінювати довільно температуру  $T$  і склад  $C_B$  системи (в певних межах), не змінюючи числа фаз.

*II фазове поле.* Система двофазна, складається з кристалів компонента  $A$  та рідкої фази, склад якої визначається температурою (а точніше – точкою перетину горизонталі, яка відповідає заданій температурі, з лінією ліквідусу).

*III фазове поле* аналогічне фазовому полю 2. В полях 2 і 3 система моноваріантна.  $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1$ . Це означає, що з двох параметрів довільно можна задавати тільки один.

а) Нехай довільно задається температура  $t$ . В цьому випадку залежним виявляється склад рідкої фази. Для його знаходження через задану точку  $t$  проводять горизонталь. Перетин її з лінією ліквідусу визначає склад рідини.

б) Нехай незалежним параметром є склад рідини. Залежний параметр – температура. Для її знаходження вибраний склад рідини задається точкою  $C_B$  на осі абсцис, з якої проводять перпендикуляр до перетину його з лінією ліквідусу. Потім проводять горизонталь до відповідної ординати. Знайдена точка відповідає температурі, при якій кристали компоненту  $A$  можуть знаходитись в стані термодинамічної рівноваги з рідиною вибраного складу.

В області III з рідиною співіснують кристали чистого компоненту  $B$ .

*IV фазове поле.* Система двофазна і моноваріантна. В цьому полі рідка фаза відсутня.

Розглянемо процес охолодження розплаву, заданого фігуративною точкою  $M$  (охолодження доевтектичних розплавів з поля I в поле IV). В точці  $M$  заданому складові сплаву відповідає певна температура рідини.  $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 1 = 2$ . Це означає, що не змінюючи природи та числа фаз поблизу точки  $M$  можна довільно змінювати як температуру  $t$ , так і склад системи  $C_B$ . В точці 2 – те ж, але температура вже нижча,  $C = 2$ .

В точці 3 фігуративна точка системи знаходиться на лінії ліквідусу. Система двофазна, моноваріантна:  $C = 2 + 1 - 2 = 1$ . Склад кожної фази може бути визначеним згідно з загальним правилом горизонталі.

В точці 4 при зниженні температури відбувається виділення кристалів компоненту  $A$ . В результаті склад рідкої фази збагачується компонентом  $B$ . Система продовжує бути двофазною, моноваріантною. Абсциса 4' показує склад рідкої фази в точці 4. Абсциса 4'' – склад твердої фази кристалів чистого компоненту  $A$ .

В точці 5 фігуративна точка системи знаходиться на евтектичній лінії (лінії солідусу) діаграми. В будь-якій точці лінії солідусу система знаходиться в стані евтектичної рівноваги. Система трифазна, складається з кристалів

компонентів  $A$  та  $B$  та рідкої фази евтектичного складу. Згідно з правилом фаз  $C = 2 + 1 - 3 = 0$  – система нонваріантна. Це означає, що ні один з параметрів системи не може змінюватись без порушення фазового стану системи.

В точці 6 система двофазна, складається з кристалів  $A$  і  $B$ , які можуть бути в вигляді суміші і в вигляді єдиного кристалу.  $C = 2 + 1 - 2 = 1$ . Система моноваріантна.

Аналогічні зміни фазових рівноваг при охолодженні заевтектичного сплаву з рідкого стану (поле I). В усіх фазових рівновагах в межах фазового поля III з рідиною співіснують кристали чистого компоненту  $B$ .

Для областей II та III правило важеля дозволяє визначити кількісно співвідношення фаз для конкретно заданої точки.

**Правило важеля:** в точці 7 система складається з двох фаз, з рідини складу  $7'$  та з кристалів чистого компоненту  $B$  ( $7''$ ). Загальна маса системи відома ( $m_{заг}$ ), тоді:  $m_p + m_{кр} = m_{заг}$ . Правило зводиться до того, що моменти, які повертають важіль, врівноважені. Довжини плечей важеля можуть бути виражені в будь-яких одиницях. За цих умов (див. рис. на стор. 65) складаємо систему рівнянь:

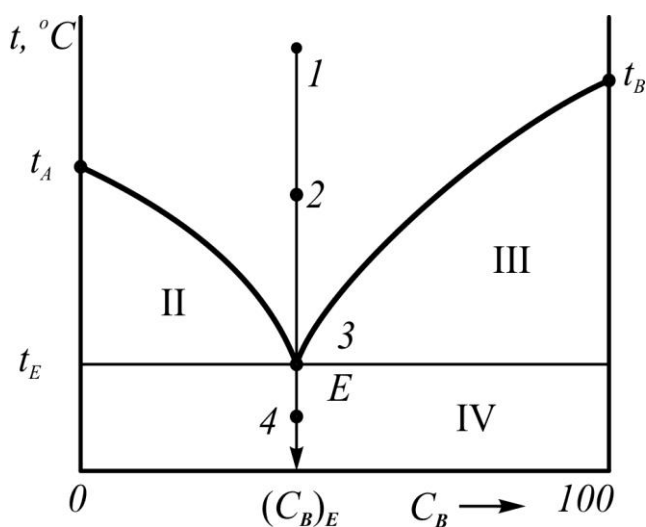
$$\begin{cases} m_p \cdot l_1 = m_{кр} \cdot l_2 \\ m_p + m_{кр} = m_{заг} \end{cases}$$

і розв'язуємо її:

$$\begin{aligned} m_p &= m_{заг} - m_{кр}; \\ (m_{заг} - m_{кр}) \cdot l_1 &= m_{кр} \cdot l_2; \\ m_{заг} \cdot l_1 + m_{кр}(l_2 + l_1) &= 0; \\ m_{кр} &= \frac{m_{заг} \cdot l_1}{l_1 + l_2}. \end{aligned}$$

Подібним чином можна обчислити маси кристалічної та рідкої фаз для будь-якої фазової рівноваги в межах полів II та III.

Особливості охолодження системи з області I зі складом, який відповідає евтектичній точці діаграми (див. рис.).



В точці 1 система являє собою двокомпонентну рідину з вмістом компоненту  $B$ , рівним  $(C_B)_E$ . Система однофазна  $C = 2 + 1 - 1 = 2$ .

В точці 2 такий же стан, але за більш низької температури.

Точка 3 знаходиться в точці евтектики системи. Система знаходиться в стані евтектичної рівноваги. Система трифазна: рідина складу  $(C_B)_E$ , кристали компонентів  $A$  та  $B$ .  $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$  –

система нонваріантна. Рідина складу  $(C_B)_E$  в точці  $E$  починає кристалізуватись з



одночасним виділенням з неї як кристалів компоненту  $A$ , так і кристалів компоненту  $B$ . Рідина складу  $(C_B)_E$  називається рідкою евтектикою. Рідини такого типу широко використовуються в техніці паяння металів.

В точці 4 система двофазна. Вона складається з кристалів чистого компоненту  $A$  та кристалів чистого компоненту  $B$ .  $C = 2 + 1 - 2 = 1$ .

Сплави евтектичного складу називаються **евтектичними сплавами**. Вони плавляться та кристалізуються подібно до чистих компонентів (ізотермічно). Особливості евтектичних сплавів: вони легкоплавкі, мають підвищену міцність завдяки своїй кристалічній структурі, мають максимальний відносний електричний опір.

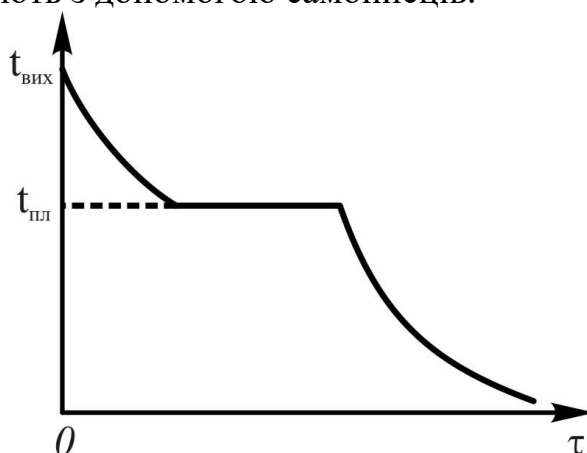
Сучасні технології дозволяють одержувати металеві склоподібні (аморфні) сплави, які характеризуються високою міцністю, зносостійкістю, мають незвичайні електричні властивості та низьку реакційну здатність.

#### 4.5 Принципи побудови діаграм фазових рівноваг

Основними способами побудови фазових діаграм на сьогодні залишаються емпіричні методи, основу яких складає метод термічного аналізу. За цим методом за температури системи, яка безперервно змінюється, спостерігають за якою-небудь властивістю системи.

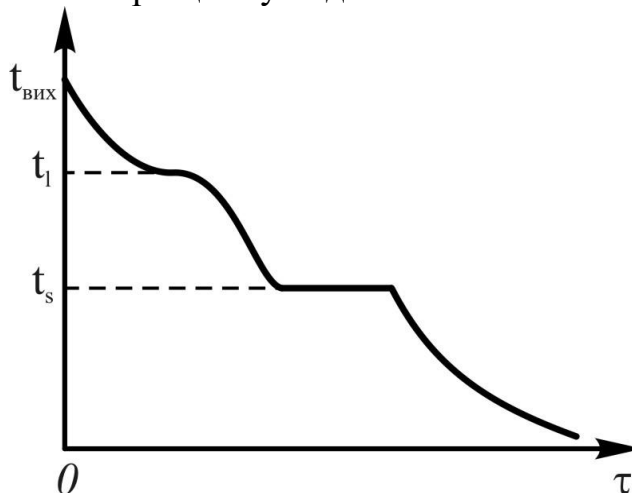
**Метод кривих охолодження.** В цьому методі за вимірюваний параметр вибирають температуру системи. Змінюваним параметром служить час від початку охолодження системи. Початковим станом системи завжди вибирають стан в області гомогенної рідини (фазове поле I). Емпірично одержують криві охолодження сплавів, які мають ряд особливостей.

а) Крива охолодження для чистих компонентів. Початкова температура звичайно вибирається вищою, ніж очікувана температура плавлення. Криві охолодження одержують з допомогою самописців.



За температури плавлення  $t_{\text{пл}}$  виділяється теплота кристалізації і температура залишається постійною та дорівнює температурі плавлення до закінчення процесу кристалізації (горизонтальна ділянка кривої). Подальше охолодження твердого компонента описується плавною кривою.

б) Криві охолодження доєвтектичних та заєвтектичних сплавів. Під час охолодження сплаву до температури ліквідусу  $t_l$  з нього починають виділятися кристали чистого компоненту ( $A$  або  $B$ ). Процес охолодження уповільнюється (злом на кривій), оскільки при цьому виділяється теплота кристалізації.

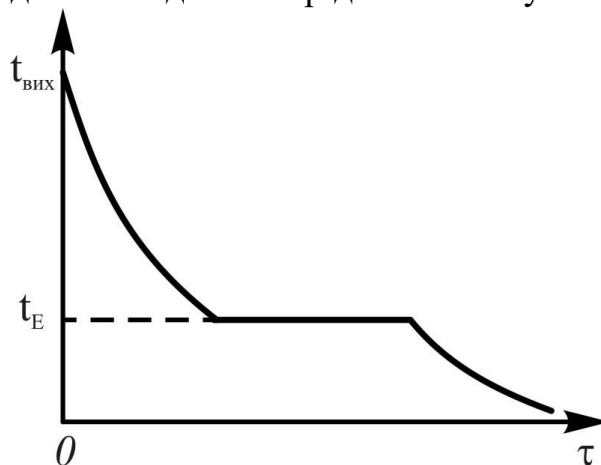


На відміну від попереднього випадку тут не спостерігається постійності температури, тому що внаслідок виділення кристалів чистого компоненту  $A$  розплав безперервно стає все більш концентрованим відносно компоненту  $B$ , і тому температура його кристалізації знижується.

За температури  $t_s$  ( $t_E$ ) обидва компоненти  $A$  і  $B$  одночасно виділяються в вигляді твердих фаз з розплаву таким чином, що останній не змінює свого складу і температура його залишається постійною. Розплав такого складу називається евтектичним. Рівновага при цьому – нонваріантна.

Під час охолодження заєвтектичного розплаву до температури  $t_l$  починається кристалізація чистого компонента  $B$ . По мірі того, як виділяються з розплаву кристали компонента  $B$ , відбувається подальше зниження температури, а рідка фаза збагачується компонентом  $A$ . За температури  $t_s$  ( $t_E$ ) концентрація розплаву відповідає точці  $E$ , протікає кристалізація евтектики.

в) Крива охолодження для евтектичного сплаву. Ділянка кривої сплаву від  $t_{вих}$  до  $t_E$  відповідає охолодженню рідкого сплаву без зміни фазового стану.

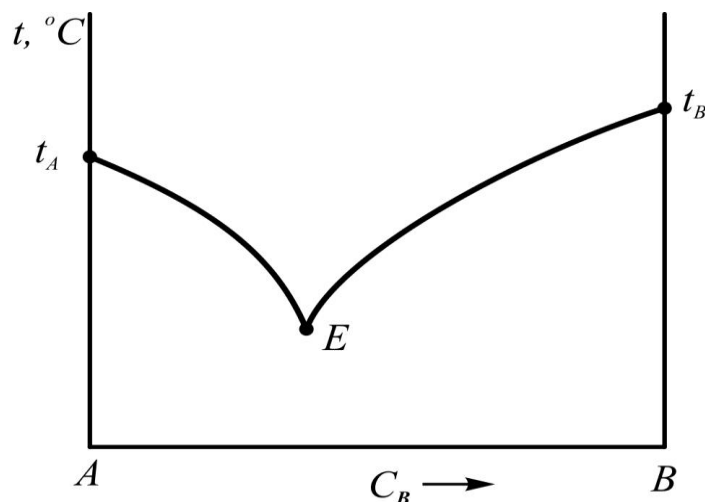


Горизонтальна ділянка кривої охолодження відповідає процесові кристалізації сплаву при постійній температурі. На протязі усієї цієї ділянки з

системи, що кристалізується, виділяється тепло. Крива охолодження для евтектичних сплавів подібна до кривих охолодження чистих компонентів.

Діаграми, на яких нанесені тільки лінії ліквідусу, називаються діаграмами плавкості.

Така діаграма дозволяє визначити температуру повного розплавлення, склад евтектичного сплаву.



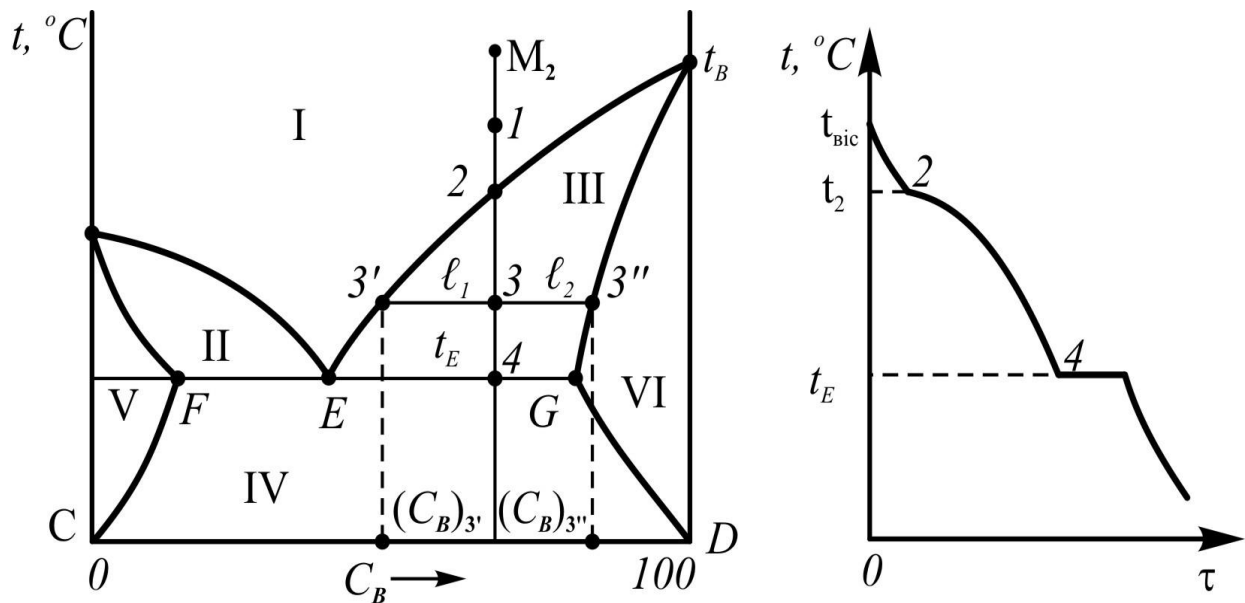
#### 4.6 Фазова діаграма двокомпонентної евтектичної системи з утворенням обмежених розчинів в твердих фазах

Твердим розчином називається гомогенна кристалічна фаза, яка складається з двох або більшого числа компонентів. Розрізняють дво-, три- та багатокомпонентні тверді розчини. Тверді розчини поділяють на два типи: включення та заміщення. В твердих розчинах включення частки (атоми, молекули або іони) одного компоненту розміщуються між вузлами кристалічної решітки компоненту. Розчини включення утворюються, наприклад, під час розчинення в металах неметалів – бору, вуглецю, водню, азоту.

В твердих розчинах заміщення частки одного компоненту заміщують в вузлах кристалічної решітки частки другого компоненту. В твердих розчинах заміщення тип решітки і число атомів зберігаються, але змінюється об'єм і густина. Для утворення твердих розчинів заміщення необхідне виконання ряду умов. Наприклад, для сполук з іонними кристалічними решітками необхідна аналогія хімічної будови компонентів, рівність зарядів іонів, можлива близькість радіусів іонів, подібність симетрії та розмірів кристалічних осередків. Частинки двох ізоморфних (тобто здатних заміщувати одна одну в кристалічних решітках) компонентів заміщують одна одну в вузлах кристалічної решітки цілком хаотично.

Тверді розчини можуть утворюватись як з хімічних сполук (наприклад,  $KCl$  в  $NaCl$ ), так і з простих речовин (наприклад,  $Cu$  і  $Au$ ,  $Ag$  і  $Pt$ ).

Фазова діаграма двокомпонентної евтектичної системи з утворенням обмежених твердих розчинів зображена на рис.



Криві  $t_{AE}$  та  $t_{BE}$  (лінії ліквідусу) зображують склад розплавів, який знаходиться в рівновазі з твердими розчинами. Лінії  $t_{AF}$  та  $t_{BG}$  (лінії солідусу) показують склад твердих розчинів, які знаходяться в рівновазі з відповідними розплавами. Площина  $t_{AFG}$  відповідає твердому розчинові  $\alpha$ , а площина  $t_{BGD}$  – твердому розчинові  $\beta$ . Криві  $CF$  та  $DG$  показують склади двох рівноважних твердих розчинів.

Розглянемо процес охолодження розплаву, який характеризується фігуративною точкою  $M$ . В інтервалі температур від  $t_1$  до  $t_E$  (від точки 2 до точки 4) система двофазна та моноваріантна  $C = 2 + 1 - 2 = 1$ . Наприклад, в фігуративній точці 3 в рівновазі перебувають розплав складу  $(C_B)_{3'}$  та твердий розчин  $\beta$  складу  $(C_B)_{3''}$ . При температурі  $t_E$  в фігуративній точці 4 починається і продовжується кристалізація з розплаву кристалів складу  $(C_B)_E$  евтектичної суміші з двох твердих розчинів  $\alpha$  та  $\beta$  складу  $(C_B)_F$  та  $(C_B)_G$ . Число ступенів свободи в цій точці  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ . Тому всі умови (температура та склади фаз) залишаються незмінними поки в рівновазі перебувають три фази – розплав складу  $(C_B)_E$ , твердий розчин  $\alpha$  складу  $(C_B)_F$  та твердий розчин  $\beta$  складу  $(C_B)_G$ . Крива охолодження цього сплаву буде мати такий вигляд (див. мал.).

Тут треба відмітити, що при охолодженні твердих сплавів нижче від лінії солідусу  $FG$  відбувається зміна концентрації твердих розчинів  $\alpha$  та  $\beta$  відповідно за лініями  $FC$  та  $GD$ , які дають температурну залежність розчинностей  $B$  в  $A$  та  $A$  в  $B$  в твердому стані. Теплота, яка виділяється при розпаді твердих розчинів невелика і рідко виявляється на кривих охолодження.

Кількісно визначити маси розплаву та рівноважного з них твердого розчину можна в фазових полях II і III за допомогою правила важеля:

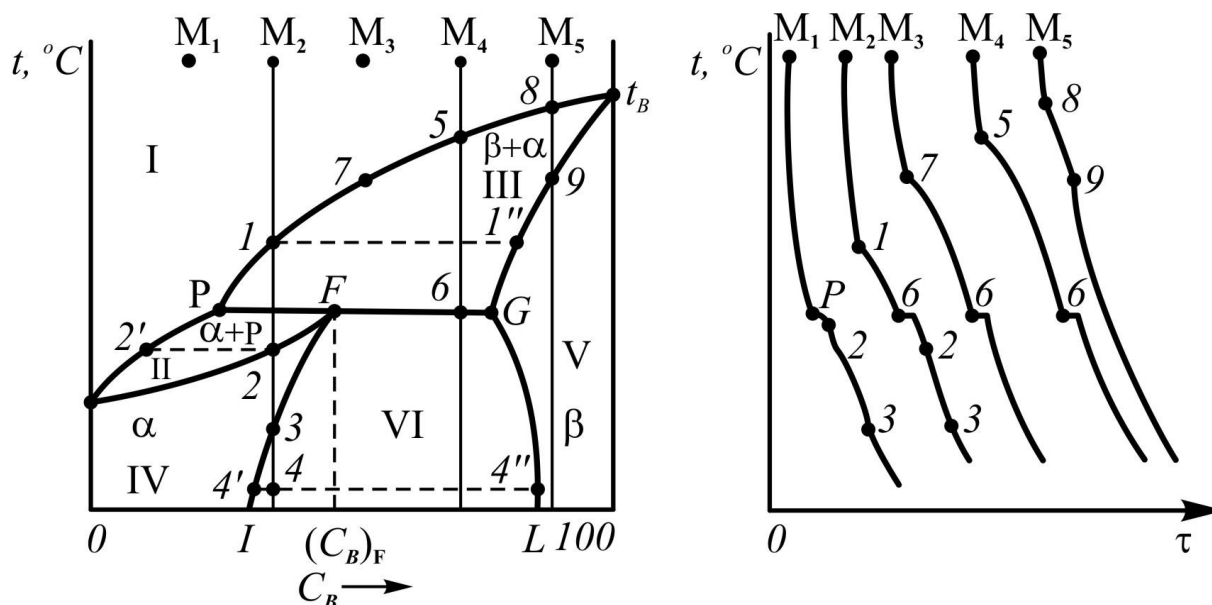
$$\begin{cases} m_{\text{мв.р}} \cdot l_2 = m_p \cdot l_1 \\ m_{\text{мв.р}} + m_p = m_{\text{заг}} \end{cases}$$

#### 4.7 Фазова діаграма двокомпонентної системи з перитектикою та з утворенням обмежених розчинів в твердих фазах

Як і в попередньому випадку, тут з розплаву кристалізуються два твердих розчини (див. рис. стор.71). Поле I – поле гомогенної рідкої фази. В полі II – існують рідина та твердий розчин  $\alpha$ , в полі III – рідина та твердий розчин  $\beta$ , в полі IV – однорідний  $\alpha$ -розчин, в полі V – однорідний  $\beta$ - розчин, в полі VI – суміш двох твердих розчинів  $\alpha + \beta$ .

Як видно з кривих охолодження, сплави, які відповідають фігуративним точкам  $M_1$  та  $M_5$  твердіють так, як і сплав, розглянутий на попередній діаграмі, тобто тверді розчини  $\alpha$  та  $\beta$  кристалізуються в певному інтервалі температур.

Найбільш цікавими є криві охолодження сплавів, які характеризуються фігуративними точками  $M_2$  та  $M_4$ . При охолодженні сплаву, який характеризується фігуративною точкою  $M_2$ , до температури  $t_l$  (точка l) з нього починають виділятися кристали твердого розчину  $\beta$  складу  $l''$ . При подальшому охолодженні системи склад твердого розчину змінюється за кривою  $t_B G$ , а склад розплаву – за кривою  $t_B P$ . За температури  $t_P$  та нижчій твердий розчин  $\alpha$  складу  $(C_B)_F$  стає стійким (точка F). Тому при охолодженні до температури  $t_P$  починають випадати кристали твердого розчину  $\alpha$ . Число ступенів свободи системи при цій температурі  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ , температура і склад трьох фаз (рідкої  $(C_B)_P$ , твердого розчину  $\beta$   $(C_B)_G$  та твердого розчину  $\alpha$   $(C_B)_F$ ) повинні залишатись постійними. Для забезпечення постійного складу розплаву  $(C_B)_P$  в процесі кристалізації твердого розчину  $\alpha$   $(C_B)_F$  кристали, що раніше випадали, твердого розчину  $\beta$   $(C_B)_G$  повинні розчинятись. Пряма  $PG$  – перитектична пряма, температура  $t_P$  – перитектична температура. Наведений процес перитектичного перетворення закінчується зникненням  $\beta$ -кристалів. Під час подальшого охолодження двофазної системи ( $\Phi = 2$ ,  $C = 1$ ) продовжується зниження температури та кристалізація твердого розчину  $\alpha$ . Склад розплаву змінюється за кривою  $Pt_A$ , а склад твердого розчину  $\alpha$  – за кривою  $Ft_A$ . В точці 2 увесь розплав закристалізовується. Далі від точки 2 до точки 3 відбувається охолодження твердого розчину  $\alpha$  ( $\Phi = 1$ ,  $C = 2$ ). Будь-яка фігуративна точка в фазовому полі 6 характеризує існування двох рівноважних твердих розчинів. Наприклад, точка 4 за температури  $t_4$  відповідає системі, яка складається з твердого розчину  $\alpha$  складу  $(C_B)_4'$  та твердого розчину  $\beta$  складу  $(C_B)_4''$ . Зі зниженням температури склад двох рівноважних твердих розчинів змінюються за кривими  $FI$  та  $GL$ .



Якщо охолоджувати розплав, який відповідає фігуративній точці  $M_4$ , то за температури  $t_P$  (точка б) кристали твердого  $\beta$ -розчину перетворюються в кристали твердого  $\alpha$ -розчину ( $\Phi = 3$ ,  $C = 0$ ) так же, як і за температури  $t_P$  розплав  $M_2$ , але в останньому випадку рідка фаза зникне раніше, ніж розчиняться кристали  $\beta$ -розчину. За температури нижче від  $t_P$  система складається з двох рівноважних твердих розчинів.

#### 4.8. Фазові діаграми двокомпонентних систем з сполуками, які плавляться конгруентно

Досить часто в багатокомпонентних системах між компонентами утворюються хімічні сполуки. Ці сполуки характеризуються різною стабільністю і за цією ознакою поділяються на сполуки, які плавляться конгруентно, і сполуки, які плавляться інконгруентно. Сполуки, які плавляться конгруентно, термічно стійкі, вони не розкладаються аж до температури плавлення.

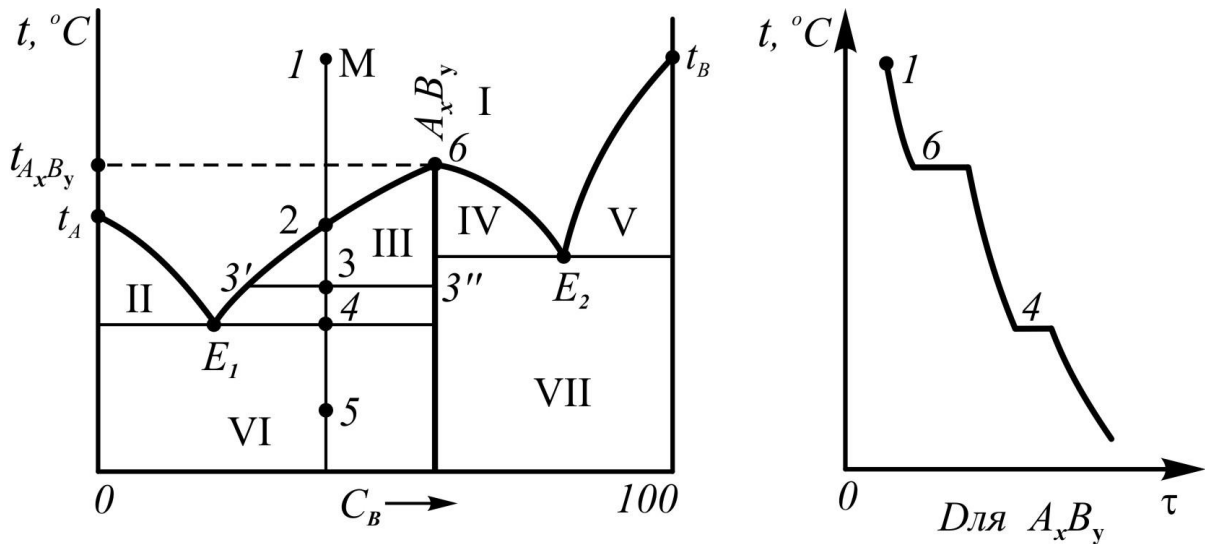
Розглянемо двокомпонентну систему  $A - B$ , в якій утворюється одна сполука, яка конгруентно плавиться. Компоненти системи необмежено розчинені в рідкій фазі і не утворюють твердих розчинів. Фазові рівноваги, які виникають в системі, описуються діаграмою, зображеною на рис.

Вертикаль, що відповідає сполуці,  $A_xB_y$ , яка плавиться конгруентно, поділяє поле фазової діаграми на дві окремі діаграми:

перша – діаграма системи  $A - A_xB_y$ ;

друга – діаграма системи  $A_xB_y - B$ .

Обидві системи евтектичні, їх компоненти не утворюють твердих розчинів, а в рідкому стані необмежено розчинні один в одному. Кожна діаграма має лінії ліквідусу, евтектичні точки, лінії евтектичних рівноваг. Правило фаз для обох систем має вигляд  $C = 2 + 1 - \Phi$ .

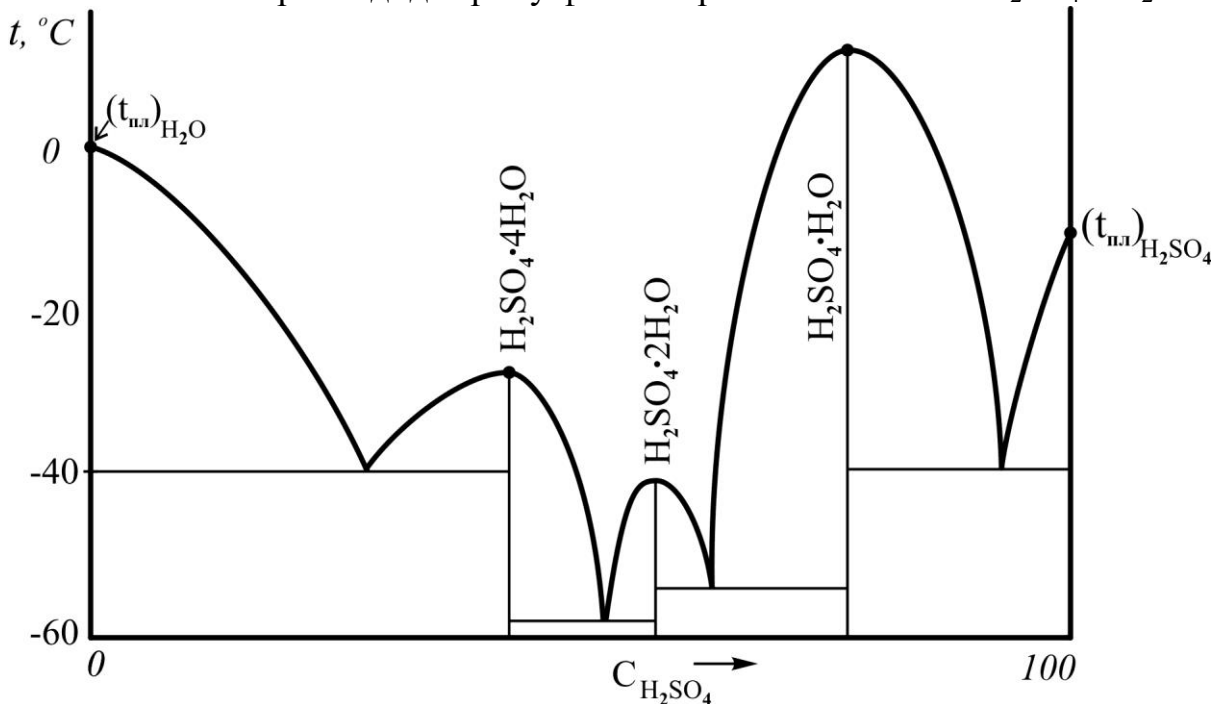


При аналізі таких діаграм слід пам'ятати, що фазове поле гомогенної рідини I – спільне для обох систем.

Розглянемо процес охолодження сплаву, зображеного на діаграмі фігуративною точкою  $M$ . В точці  $M$  система однофазна, являє собою двокомпонентну гомогенну рідину:  $\Phi = 1$ ,  $C = 2$ . В точці 2 сплав починає кристалізуватись, вона двофазна ( $\Phi = 2$ ,  $C = 1$ ). В рівновазі співіснують рідина складу  $(C_B)_2$  та кристали чистої хімічної сполуки  $A_xB_y$ . В точці 3 система двофазна і складається з рідини зі складом  $(C_B)_3$  та кристалів хімічної сполуки  $A_xB_y$ . В точці 4 система трифазна. В нонваріантній рівновазі знаходяться рідина зі складом  $(C_B)_{E_1}$ , кристали чистого компоненту  $A$  та кристали чистої хімічної сполуки  $A_xB_y$ .

В точці 5 система двофазна та монотваріантна. Складається з кристалів чистого компоненту  $A$  та кристалів чистої хімічної сполуки  $A_xB_y$ .

Розглянемо приклад: діаграму фазових рівноваг системи  $H_2SO_4 - H_2O$ .

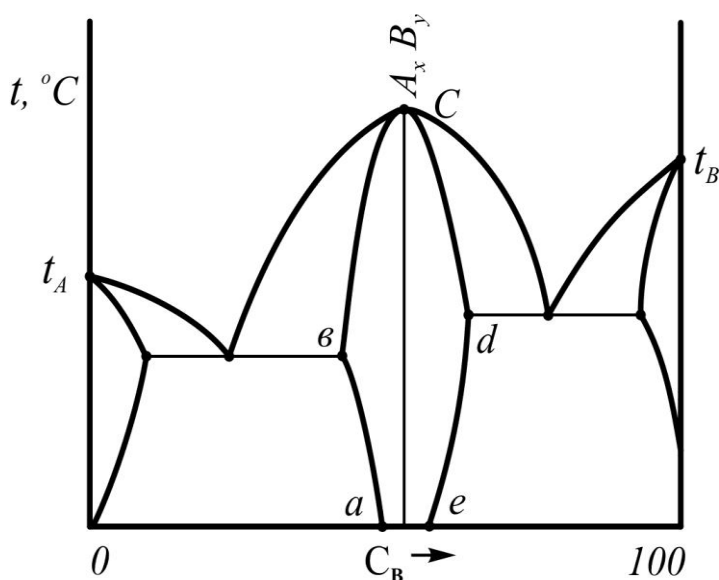


Найбільш характерні точки системи:

Сполука	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
$H_2O$	0,0
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	8,0
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	-43,0
$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	-25,0
$H_2SO_4$	-10,0

Загальна фазова діаграма  $H_2SO_4-H_2O$  розпадається чотири окремі фазові діаграми. Одержані таким чином окремі діаграми описують прості евтектичні системи без взаємної розчинності компонентів в твердому стані та з необмеженою розчинністю компонентів в рідкому стані.

#### 4.9 Фазові діаграми двокомпонентних систем, які плавляться конгруентно, з обмеженою розчинністю в твердому стані



З наведеної діаграми видно, що хімічна сполука, яка утворена компонентами  $A$  і  $B$ , може містити в собі ці компоненти в співвідношеннях, які трохи відрізняються від тих, що відповідають  $A_x B_y$ , тобто що на діаграмі є більш-менш широка область існування фази на основі цієї сполуки. Ця область обмежена кривими  $ab$ ,  $bc$ ,  $cd$ ,  $de$  – область гомогенності. Зліва від вертикальної пунктирної лінії в хімічній сполуці є дефіцит атомів  $B$ , а справа – атомів  $A$ . Такі сполуки називаються бертолідами. Відомо, що французький хімік Бертоле вважав, що хімічні сполуки можуть мати змінний склад, на відміну від дальтонідів, сполук із строгим співвідношенням  $A_x B_y$ , названих так в честь хіміка Дальтона, що відкрив закон кратних відношень. Останнім часом бертоліди знайшли широке застосування в радіоелектроніці (напівпровідники). Бертоліди ще називають нестехіометричними сполуками.

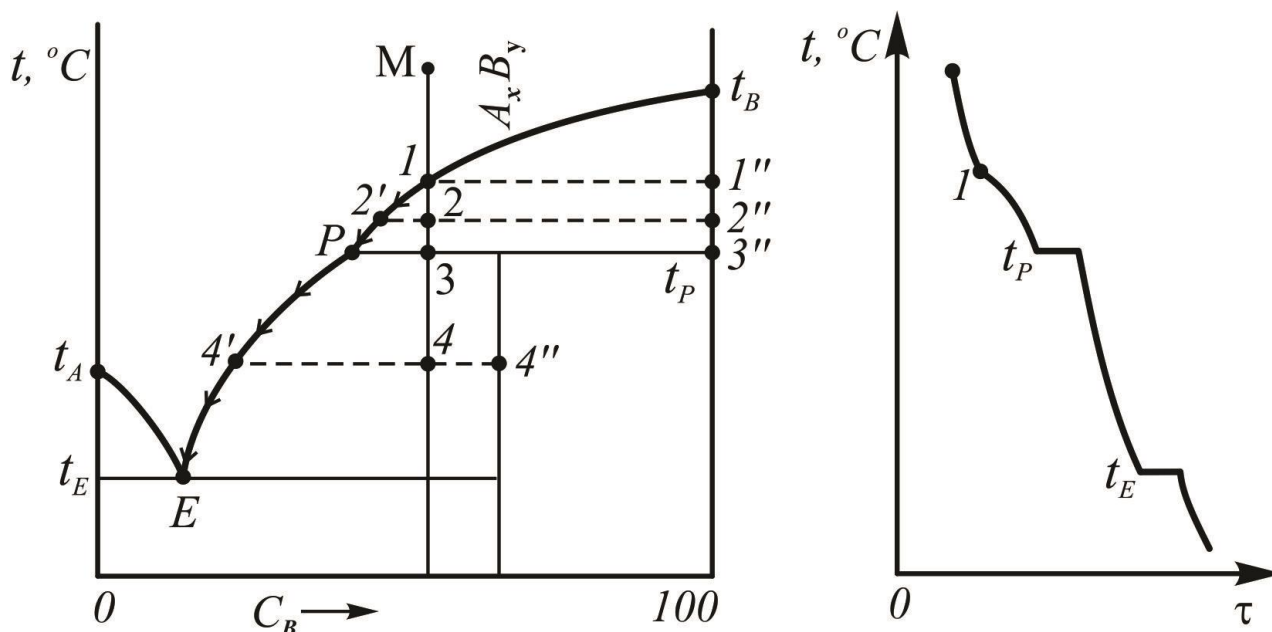
#### 4.10 Фазові діаграми систем, які плавляться інконгруентно

Компоненти  $A$  і  $B$  утворюють нестійку хімічну сполуку, яка розкладається за температури  $t_P$  нижчій від температури плавлення  $t_{пл}$ .

За найменшого підвищення температури вище температури  $t_P$  тверда сполука  $A_x B_y$  розпадається і утворює дві фази: кристали компонента  $B$  та розплав, склад якого відповідає точці  $P$  (рис. на стор. 77).



За охолодження розплаву, який відповідає точці  $M$ , до точки  $1$  починається виділення кристалів компонента  $B$ .



В інтервалі температур від  $t_1$  до  $t_P$  система двофазна і моноваріантна. В точці  $3$  за температури  $t_P$  починається і продовжується кристалізація сполуки  $A_xB_y$ . При цьому в рівновазі знаходяться три фази: розплав складу, який відповідає точці  $P$ , кристали  $A_xB_y$  та  $B$ . Число ступенів свободи дорівнює нулю ( $C = 2 + 1 - 3 = 0$ ), що вказує на постійність температури  $t_P$ , складу розплаву та складу хімічної сполуки  $A_xB_y$ . За даних умов рівноваги одночасно з кристалізацією  $A_xB_y$  повинні розчинятись кристали  $B$ , що раніше випали, щоб підтримати постійним вміст компонента  $B$  в розплаві. Точка  $P$  називається перитектикою, температура  $t_P$  – перитектичною, а розплав – перитектичним.

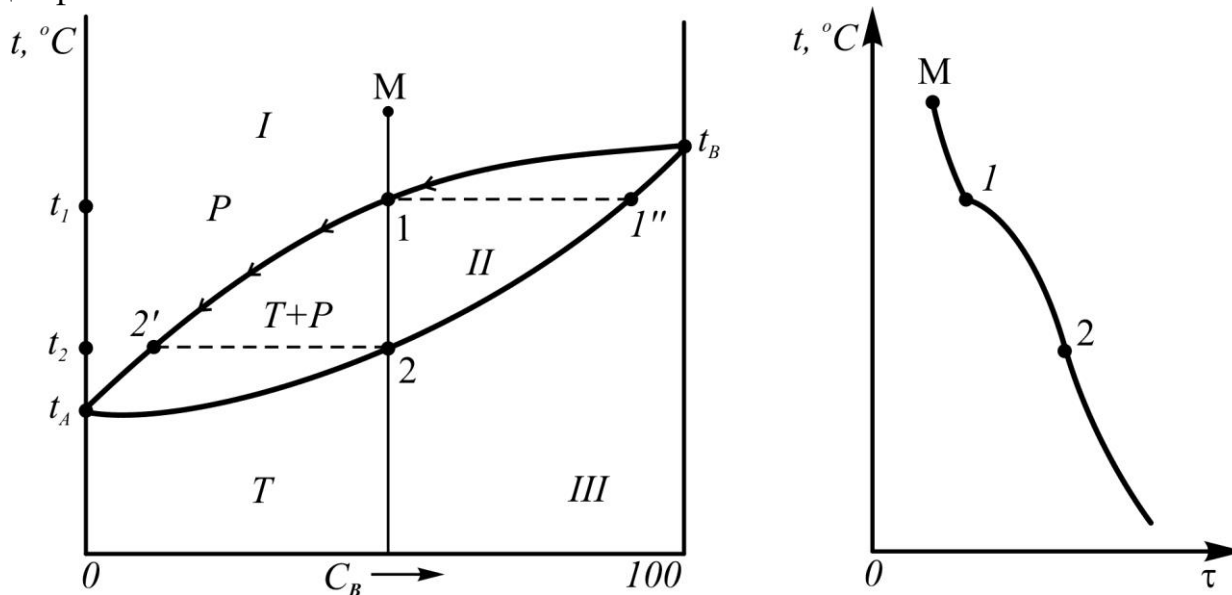
Перитектичний процес в точці  $3$  закінчується повним розчиненням кристалів компонента  $B$ . При подальшому охолодженні система являється двофазною (розплав, склад якого при охолодженні змінюється в напрямку до точки  $E$ , та кристали сполуки  $A_xB_y$ ) і моноваріантною. Подальше охолодження розплаву описується фазовою діаграмою системи  $A - A_xB_y$  з евтектикою. Тому на кривій охолодження є дві ізотермічні ділянки:  $t_P$  – перитектичне перетворення,  $t_E$  – евтектичне перетворення.

#### 4.11. Фазові діаграми систем з необмеженою розчинністю компонентів як в рідкому, так і в твердому стані

Фазова діаграма такої системи зображена на рис. (стор. 77).

Фазове поле I – поле гомогенної двокомпонентної рідини. Фазове поле II – поле, яке описує двофазну систему, що складається з рідини та твердого розчину, склад яких визначається правилом горизонталі. Фазове поле III – поле гомогенного твердого розчину.

Розглянемо охолодження розплаву, позначеного фігуративною точкою  $M$ . За температури  $t_1$  починається кристалізація твердого розчину і утворюється двофазна система.



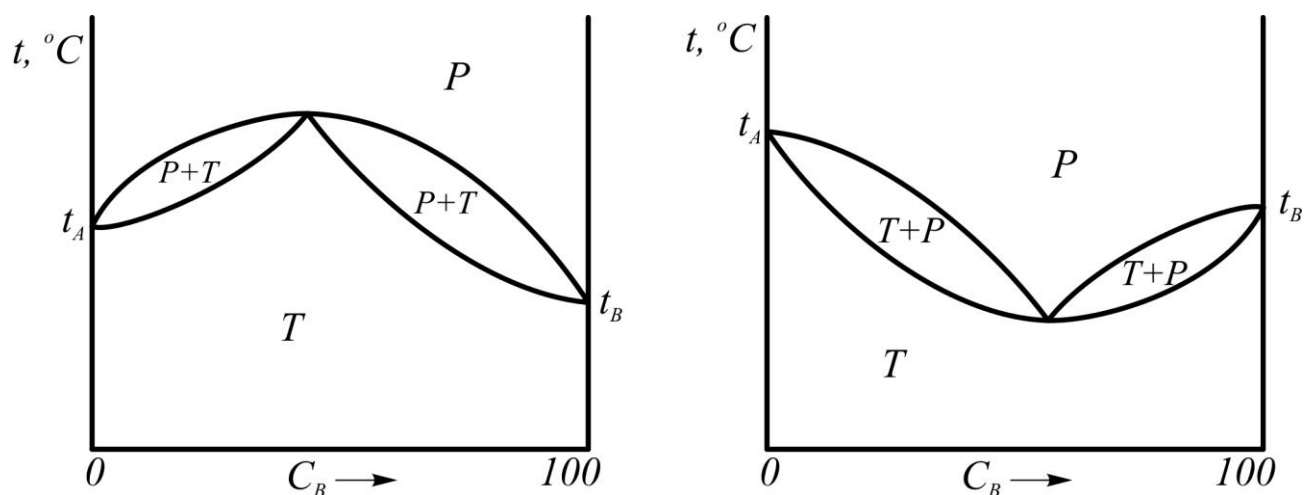
Склади рівноважних фаз в двофазній області визначаються за правилом горизонталі. Таким чином, під час охолодження системи в температурному інтервалі від  $t_1$  до  $t_2$  склад рідкої фази змінюється вздовж лінії ліквідусу від точки 1 до точки 2', а рівноважний склад кристалів твердого розчину від точки 1'' до 2. Останні краплі розплаву мають склад, що відповідає точці 2', а склад рівноважних кристалів твердого розчину – точці 2.

В інтервалі температур від  $t_1$  до  $t_2$  склади твердої та рідкої фаз значно відрізняються один від одного. Це дає змогу в випадку таких сплавів здійснювати подрібну кристалізацію, тобто виділяти один з компонентів майже в чистому стані.

Процес охолодження системи в двофазному полі діаграми на кривій охолодження характеризується випуклістю. Така форма кривої охолодження пояснюється виділенням теплоти кристалізації твердого розчину під час охолодження системи.

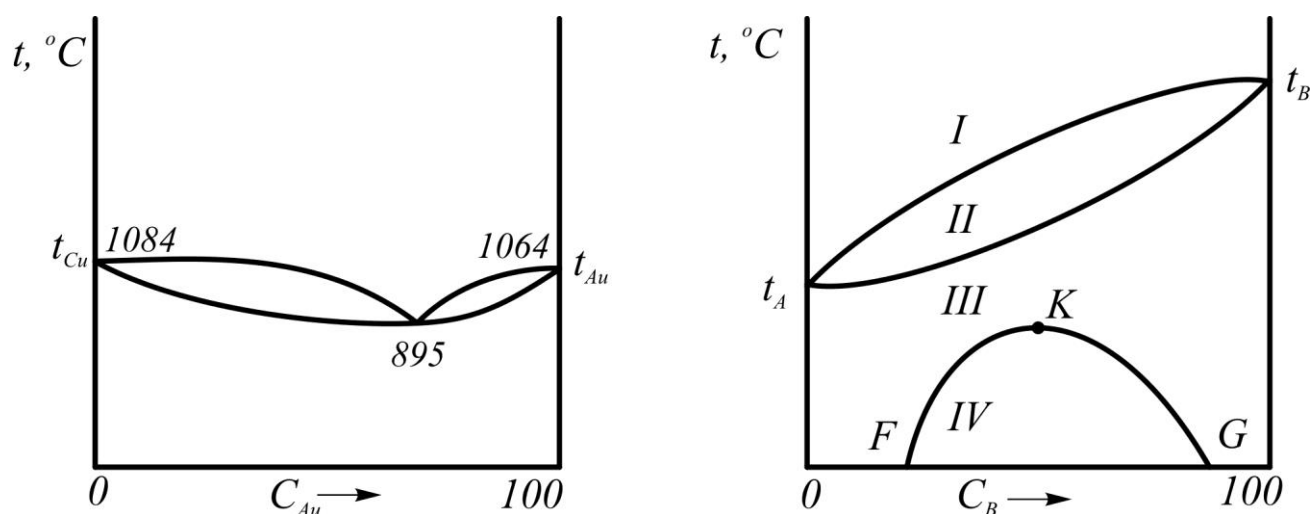
Лінії ліквідусу та солідусу фазових діаграм з необмеженою розчинністю компонентів в рідкому та твердому станах можуть мати різну форму. Відмітимо фазові діаграми з екстремальними точками, в яких склад розплаву та твердого розчину співпадають.

Слід підкреслити, що в звичайних умовах кристалізації не може бути досягнутим стан рівноваги, а тому тверді розчини, що виділяються, не мають абсолютно однорідної структури. Очевидно, наблизитись до такої структури можливо лише при надзвичайно повільному охолодженні, коли за кожної температури встигає встановитись рівновага, для досягнення якої повинна відбутись зміна складу кристалів твердого розчину, які виділились раніше. Швидкість останнього процесу визначається дифузією компонентів в твердому стані, яка протікає вельми повільно.



Цим пояснюється той факт, що за практичних умов під час кристалізації розплавів спостерігається явище ліквідації, яке полягає в тому, що зовнішні і внутрішні області кристалів твердих розчинів в більшій або меншій мірі відрізняються одна від одної за складом. В деяких випадках ліквідацію усувають шляхом тривалого утримання при високих температурах, які, звісно, нижче температури солідусу.

Приклад фазової діаграми з екстремальною точкою – фазова діаграма системи  $\text{Cu} - \text{Au}$ .

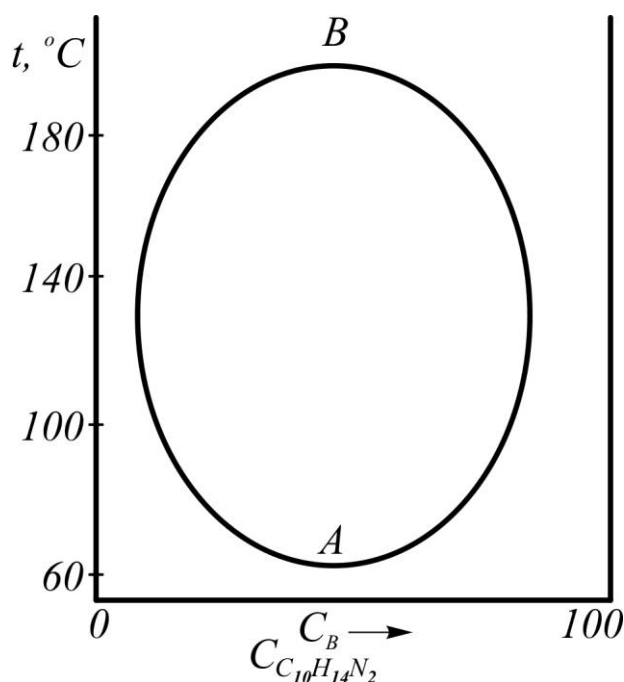


Багато розчинів, як рідких так і твердих, мають обмежену розчинність компонентів і в деякому інтервалі температур і складу такі системи стають двофазними (див. рис.). Фазове поле IV – поле співіснування двох твердих розчинів.

Криві  $FK$  та  $GK$  показують залежність розчинності компонентів від температури. З ростом температури збільшується взаємна розчинність компонентів. Коли обидва розчини стають однаковими за складом, криві зливаються в точці  $K$ . Температура, вище якої обидва компоненти змішуються в будь-яких співвідношеннях, називається верхньою критичною температурою

розчинності. Склади рівноважних твердих (або рідких) розчинів в фазовому полі IV визначаються за правилом важеля.

Відомі системи, які мають верхню та нижню критичні точки розчинності. Розглянемо фазову діаграму системи нікотин – вода. Обмежена розчинність компонентів спостерігається в інтервалі температур від 60 до 208°C. Існування верхньої та нижньої критичних температур розчинності визначається за допомогою принципу рухомої рівноваги Ле Шательє–Брауна. Якщо рідка двофазна система нагрівається і взаємна розчинність фаз супроводжується поглинанням тепла, то з підвищенням температури розчинність збільшується і повинна існувати верхня критична температура розчинності (точка *B*).



Якщо, навпаки, розчинення супроводжується виділенням тепла, то це свідчить про існування нижньої критичної температури розчинності (точка *A*). Якщо при зміні температури теплота розчинності змінює знак, це свідчить про існування верхньої та нижньої критичних температур розчинності.

Багато двокомпонентних систем мають складні діаграми фазових рівноваг, які являють собою комбінацію кількох простих розглянутих нами діаграм.

## 5 ЗАГАЛЬНА ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ

### 5.1 Загальна характеристика розчинів. Способи вираження концентрації компонентів

У більшості випадків у хімічній технології вихідні речовини і продукти реакції виявляються в одному, або двох розчинах. Чи змінюються і, якщо змінюються, то за якими законами, властивості речовин при переході їх з чистого стану в розчин заданої концентрації – це дуже важлива проблема для хімічних технологій.

З досвіду відомо, що термодинамічні властивості, а також реакційна спроможність речовини у великій мірі змінюються при переході її в той або інший розчин. У загальній теорії розчинів розглядається в основному зміна термодинамічних властивостей речовини при переході її з чистого стану в даний розчин.

**Розчином** називається гомогенна фаза, що складається з двох, або більшого числа компонентів, склад якої в певних межах може змінюватися безупинно.

Таким чином, розчини відрізняються від хімічних сполук, котрі також гомогенні і складаються з двох, або більшого числа компонентів. Проте, на відміну від розчинів склад сполук є фіксованим. У дійсності, між ними немає різкої межі, оскільки на основі хімічних сполук можливе утворення досить широких областей гомогенності твердих розчинів. З іншого боку, розчини, що називаються істинними (молекулярними) розчинами, відрізняються від багатофазних дисперсних систем, наприклад, від колоїдних розчинів.

У теорії розчинів розглядаються тільки істинні (молекулярні) розчини. Надалі під словом “розчини” умовимося розуміти істинні молекулярні розчини. Розчини – термодинамічно стабільні системи, тому властивості їх не залежать від способу їхнього одержання.

Утворення розчинів – самочинний процес, тому такий процес завжди супроводжується зменшенням енергії Гіббса системи ( $\Delta G_{сум}$ ).

Розчини насамперед класифікують за їхнім фазовим станом. Вони можуть бути газоподібними, рідкими і твердими. Проте, у загальній теорії розчинів газоподібні розчини звичайно не розглядаються, оскільки вони являють собою звичайні газові суміші, властивості яких добре описані в рамках молекулярно-кінетичної теорії газів (цей розділ достатньо повно описаний у курсі фізики). Тому всі подальші закономірності будуть відноситись тільки до рідких і твердих розчинів.

Розчини далі класифікують за числом компонентів, які їх складають:

1. двокомпонентні розчини;
2. трикомпонентні розчини;
3. багатокомпонентні розчини (із чотирьох і більше компонентів).

У розчинах звичайно розрізняють розчинник і розчинені речовини (або розчинену речовину).

**Розчинником** називають переважний компонент розчину.

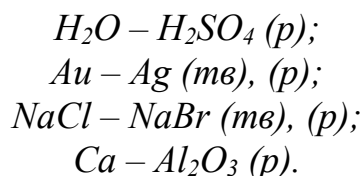
У тих випадках, коли з усіх компонентів, що складають розчин при даній температурі, лише один із них є рідким, а інші тверді, розчинником називають рідкий компонент, незалежно від його концентрації в розчині.

Основною характеристикою розчину є його склад. Склад розчину може задаватися подвійно:

- якісно, тобто тільки з указівкою природи його компонентів;
- кількісно, тобто з указівкою як природи компонентів, так і відносних співвідношень їх при утворенні розчину (у тих або інших одиницях).

У загальному випадку властивості розчину залежать ще від температури  $T$  і тиску  $P$ . Вплив тиску на властивості рідких і твердих розчинів виявляється в випадку дуже великих його значеннях (більших, ніж 100 МПа).

Задати склад розчину якісно – це значить зазначити лише складаючі його компоненти. Наприклад, система:



Задати склад розчину кількісно – це значить визначити тим чи іншим способом відносне співвідношення компонентів у розчині. У кожній області науки або техніки застосовують свої специфічні, найбільш зручні способи вираження концентрацій компонентів розчину.

1. На практиці найбільш поширеним способом вираження концентрації компонентів розчину є **масова частка**, розмірність її –  $[C_i] = \%$  (за Інтернаціональною системою вимірювань). Тут  $C_i$  – концентрація  $i$ -того компонента в розчині. Концентрація  $C_i$  у  $\%$  показує, скільки грамів даного ( $i$ -того) компонента міститься в 100 г маси даного розчину. Масова частка  $C_i$  може бути розрахована зі співвідношення

$$C_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100 \text{ мас.}\%,$$

тут відношення  $m_i/\sum m_i$  зветься масовою часткою даного компонента в розчині. Сума масових часток усіх компонентів у розчині дорівнює одиниці.

$$\sum C_i = 100 \text{ мас (ваг) } \% .$$

2. Основний спосіб вираження концентрації  $C_i$  у теоретичних роботах – через **мольні частки** компонентів. Розрахунковим рівнянням для розрахунку мольних часток є співвідношення:

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

$n_i$  – число молів даного компонента в розчині;  $\sum n_i$  – загальне число молів всіх компонентів в розчині;  $N_i$  – мольна частка (в долях одиниці).

$$\sum N_i = 1.$$

Застосування  $N_i$  зручне, оскільки співвідношення мольних часток двох компонентів безпосередньо визначає величину атомного співвідношення цих двох компонентів:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{Z_i}{Z_j},$$

де  $Z_i$  – число часток (атомів, молекул, іонів)  $i$ -того компонента в розчині;  $Z_j$  – число часток (атомів, молекул, іонів)  $j$ -того компонента в розчині.

Використання мольної частки при приготуванні розчину у великій мірі полегшує вибір необхідного стехіометричного співвідношення різноманітних компонентів у розчині. Наприклад, у теорії часто розглядаються бінарні розчини (число компонентів  $K = 2$ ):

$$N_1 = N_2 \text{ – еквімолекулярний розчин.}$$

$$N_2 = 2N_1.$$

Похідною величиною від  $N_i$  є концентрація, що виражається в мольних відсотках  $N_i^1$ .

$$[N_i^1] = \text{мол } \%$$

$$N_i^1 = N_i \cdot 100 \text{ мол.} \%$$

$N_i^1$  – концентрація  $i$ -того компонента в розчині, що виражається через *мол %*.

$$\sum N_i^1 = 100 \text{ мол } \%$$

У Системі Інтернаціональній (SI) спосіб вираження концентрації компонентів через  $N_i^1$  і через  $N_i$  є універсальним способом, застосовуваним як до молекулярних, так і до атомних і іонних розчинів. Проте в літературі поряд із цим застосовують і інші способи вираження концентрації компонентів, як-от: атомна й іонна частки.

У водних розчинах широке поширення на практиці набуло застосування вираження концентрації розчиненого компонента в **молярностях**, у **нормальностях** і **моляльностях**.

Стосовно до електрохімічних задач використовують ще вираження концентрації іонів у розчині в **грам-іонах на літр**.

3. **Молярністю** даного компонента в розчині називають число молів даного компонента, що містяться в одному літрі розчину .

4. **Нормальністю** називають число грам-еквівалентів даного компонента, що містяться в одному літрі розчину.

5. **Моляльністю** називають число молів даного компонента, розчинених у тисячі грамів розчинника.

Всі три останні наведені способи вираження концентрації можуть бути застосовані і до неводних рідких розчинів.

Для молярності існують два способи вираження концентрації:

$$C_i = 3.5 \text{ M,}$$

$$M_i = 3.5 \text{ моль/л,}$$

Для моляльності:

$$M_j^1 = 1.6 \text{ моль /1000 г.}$$

Для нормальності:  $C_i = 0.8$  з-екв/л,  
або  $C_i = 0.8$  Н.

6. У технології виробництва особливо чистих речовин останнім часом застосовують для домішкового компонента спосіб вираження його концентрації в даній речовині в одиницях:

$$[C_i] = \text{ppm},$$

$$1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ мас } \%.$$

За фізичним смислом 1 ppm відповідає вмісту домішки масою в один грам у одному мільйоні грамів даного розчину.

## 5.2 Парціально-молярні величини для компонентів розчину

Властивості компонентів (речовин), що знаходяться у розчині в загальному випадку завжди відрізняються від властивостей цих же речовин, що знаходяться в чистому стані за умов тих же параметрах тиску (P) і температури (T). Наприклад, при змішуванні різноманітних речовин сумарний об'єм отриманого розчину в більшості випадків не збігається із сумою об'ємів вихідних речовин. Так, при змішуванні одного літра води з одним літром сірчаної кислоти об'єм розчину виявляється на  $18 \text{ см}^3$  меншим в порівнянні з їхнім сумарним об'ємом (2 л).

Досить часто об'єм отриманого розчину виявляється меншим або більшим у порівнянні з вихідним об'ємом компонентів на  $10 \div 30$  %. При утворенні розчинів речовини можуть як ущільнюватися, так і розпушуватися. Подібна розбіжність властивостей для речовин у розчині й у чистому стані спостерігається і для всіх інших характеристик (теплоємності, електропровідності, в'язкості, дифузійної рухливості і т.д.).

Для вираження властивостей компонентів у розчині застосовується спеціальне поняття про **парціально-молярні властивості**. “Парціально” означає, що це окрема властивість компонента в розчині. “Молярна” означає, що ця властивість віднесена до одного молю даного компонента в розчині.

У загальному випадку означальним рівнянням парціально-молярної властивості є таке рівняння:

$$\bar{C}_i = \left( \frac{\partial C}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_k \text{ (крім } n_i)}$$

де  $\bar{C}_i$  – будь-яка парціально-молярна властивість  $i$ -того компонента у розчині при заданих T і P та заданих числах молів ( $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k$ ) всіх інших компонентів у розчині. Розмірність парціально-молярних властивостей компонентів у розчині підлягає такому правилу:

$$[\bar{C}_i] = \frac{\dots}{\text{моль}},$$

де C – будь-яка властивість розчину.



Якщо ми виберемо в якості властивості даного розчину енергію Гібса розчину, то  $\bar{G}_i$  в цьому випадку – парціально-молярна енергія Гібса  $i$ -того компонента:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \dots$$

У хімічній термодинаміці й у теоретичній фізиці ця величина зветься хімічним потенціалом.

$$G_i = \mu_i.$$

Якщо відомі усі парціально-молярні властивості всіх компонентів розчину заданого складу, то відповідні властивості будь-якої кількості розчину можуть бути розраховані за допомогою рівняння:

$$C = n_1 \bar{C}_1 + n_2 \bar{C}_2 + n_3 \bar{C}_3 + \dots + n_k \bar{C}_k,$$

де  $C$  – властивість обраної кількості розчину. Кількість розчину при цьому дорівнює в числах молів:  $(n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)$  моль.

У теорії розчинів широко застосовують поняття про один **моль розчину**. Це така кількість розчину, у котрій кожний компонент узятий у кількості молів, що дорівнює його мольній частці ( $n_1 = N_1$ ;  $n_2 = N_2$  ...), тоді  $\sum n_i = 1$  моль.

Відповідно до цього будь-яка властивість 1 моля розчину визначиться таким рівнянням:

$$C = N_1 \bar{C}_1 + N_2 \bar{C}_2 + N_3 \bar{C}_3 + \dots + N_k \bar{C}_k.$$

Якщо розчин є ідеальним, то будь-яка властивість його може бути розрахована за правилом адитивності з використанням властивостей чистих компонентів. Це правило відносно до довільної кількості розчину може бути записане так:

$$C = n_1 C_1^0 + n_2 C_2^0 + n_3 C_3^0 + \dots + n_k C_k^0.$$

У останньому співвідношенні  $C_1^0, C_2^0, \dots$  – властивості відповідно чистих компонентів за заданих  $P$  і  $T$ .

Якщо взяти 1 моль розчину, то будь-яка його властивість також може бути обчислена за правилом адитивності.

На практиці останні два співвідношення широко застосовують для наближеної оцінки властивостей ще не вивчених розчинів, для яких відсутні дані про парціально-молярні властивості окремих компонентів. Застосування правила адитивності до реального розчину означає допущення, що він є ідеальним розчином. Правило адитивності може бути застосовано лише до ідеальних розчинів при розрахунку будь-яких фізичних властивостей. Виняток складають лише деякі термодинамічні властивості (із відомих нам тільки ентропія  $S$  і енергія Гіббса  $G$ ).

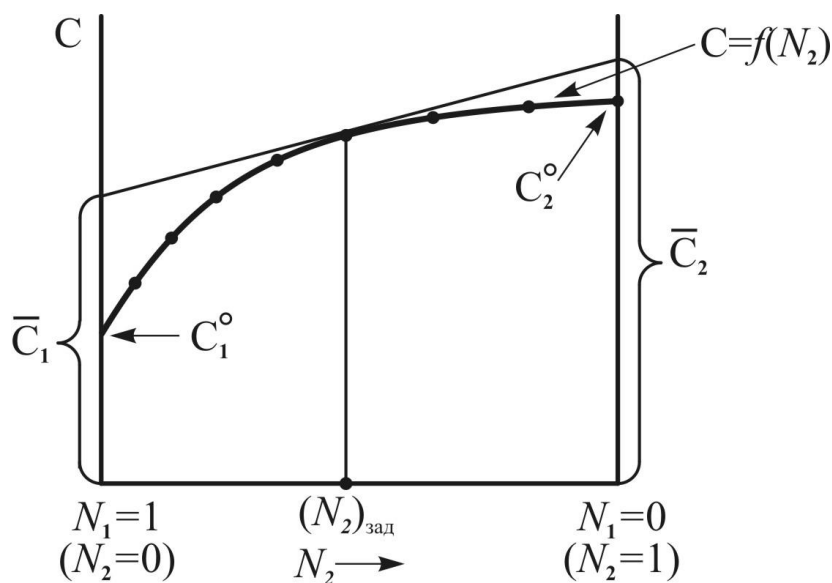
Парціально-молярні властивості компонентів розчину в виключному випадку можуть бути розраховані, у більшості випадків вони визначаються експериментально й узагальнюються у відповідних довідниках. Стосовно до бінарних розчинів визначення парціально-молярних величин будь-яких властивостей експериментальним шляхом є найбільш простим.

Найбільш поширеним методом вирішення такої задачі є **метод зарубок**.

Застосування метода передбачає виконання таких умов:

1. В усіх дослідах кількість розчину завжди дорівнює постійній величині, найчастіше застосовують  $n_{роз} = 1$  моль.
2. Склад розчину з визначеним інтервалом змінюється від  $N_1 = 1$  до  $N_1 = 0$  ( $N_2 = 0$ ;  $N_2 = 1$ ). Це означає, що склад розчину змінюється від чистого першого компонента до чистого другого.
3. Вивчається (дослідним шляхом) у заданому інтервалі концентрацій концентраційна залежність будь-якої властивості розчину  $C = f(N_2)$ .

Отримані дослідним шляхом дані для залежності  $C = f(N_2)$  узагальнюють графіком у координатах  $C - N_2$ .



Крива, що описує функцію  $C = f(N_2)$  може бути опуклістю звернена й униз, і нагору.  $C$  - будь-яка властивість розчину.

Оскільки парціально-молярні властивості компонентів залежать від складу розчину, то для їхнього визначення склад розчину повинен бути заданий. Нехай концентрація бінарного розчину така, що  $N_2 = 0,5$ . Потрібно визначити величини парціально-молярних властивостей його компонентів, тобто  $\bar{C}_1$ ,  $\bar{C}_2$ .

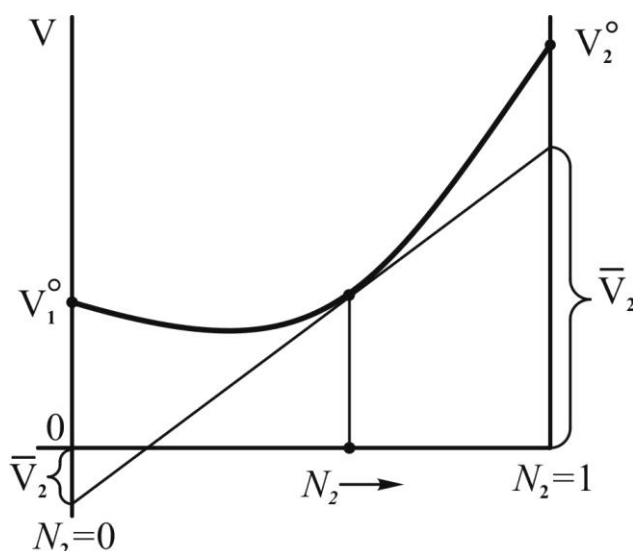
Для вирішення такої задачі необхідно провести перпендикуляр до осі абсцис в точці  $N_1 = 0,5$  і продовжити його до перетинання з кривою графіка  $C = f(N_2)$ . У точці перетину перпендикуляра з кривою  $C = f(N_2)$  проводиться дотична, що продовжується до перетинання з обома ординатами графіка. Дотична відтинає на осях графіка шукані величини. Таким чином, в обраній точці графіка з концентрацією  $N_2 = 0,5$  виконується загальна умова:

$$C_{N_1} = N_1 (\bar{C}_1)_{N_1} + N_2 (\bar{C}_2)_{N_2}$$

Це означає, що властивості даного розчину при заданій концентрації  $N_1$  задаються парціально-молярними властивостями обох компонентів розчину, визначеними для заданої концентрації розчину.

Метод зарубок у наведеній формі може бути застосований до будь-якої властивості розчину. Суть методу зарубок показує, що парціально-молярні властивості є лише уявними властивостями компонентів у розчині.

Останнє положення можна довести також графічно. Припустимо, що нас цікавить парціально-молярний об'єм компонентів у будь-якому бінарному розчині, для якого з дослідних даних концентраційна залежність молярного об'єму розчину подана кривою виду (див. рис.). Концентрація компонентів у розчині така, що  $N_2 = 0,65$



$V_1^0$  – об'єм одного моля чистого першого компонента;  $V_2^0$  – об'єм одного моля чистого другого компонента. Метод зарубок і в цьому випадку дає досить однозначну відповідь, хоча парціально-молярний об'єм першого компонента  $\bar{V}_1$  є величиною негативною і позбавленою фізичного змісту.

Таким чином, розглянутий приклад показує, що парціально-молярні властивості визначені таким методом, не відбивають істинні властивості компонентів у розчині. Отже, парціально-молярні властивості – це уявні (ефективні) властивості компонентів у розчині.

Отриманий результат є наслідком застосування до фізичних явищ методів математичного їх моделювання шляхом введення рівняння типу:

$$V_{N_i} = N_1(\bar{V}_1)_{N_i} + N_2(\bar{V}_2)_{N_i},$$

написаного за аналогією з правилом адитивності для даної властивості:

$$V_{N_i} = N_1 V_1^0 + N_2 V_2^0.$$

Проте поняття про парціально-молярні властивості компонентів у розчині дуже зручне і набагато скорочує трудомісткість практичних розрахунків. Для деяких добре вивчених розчинів парціально-молярні властивості їхніх компонентів у залежності від складу розчину наводять у спеціальних довідниках.

### 5.3 Теплові ефекти при утворенні розчинів

Поняття про парціально-молярну властивість може бути поширене і на молярну ентальпію даного компонента в обраному розчині за заданих умов ( $T$  і  $P$ ). Тоді для будь-якого  $i$ -того компонента величину  $\bar{H}_i$  називають парціально-молярною ентальпією  $i$ -того компонента в розчині. З іншого боку, для цього ж компонента, що знаходиться за заданих тиску і температурі в чистому стані, молярна ентальпія являє собою величину  $H_i^0$ . У цьому випадку перехід 1 моля чистого компонента в обраний розчин буде супроводжуватися тепловим ефектом, який дорівнює  $\bar{H}_i - H_i^0 = \Delta\bar{H}_i$ .

Величину  $\Delta\bar{H}_i$  називають: а) тепловим ефектом розчинення  $i$ -того компонента в обраному розчині; б) теплотою розчинення  $i$ -того компонента в розчині; в) теплотою змішування компонентів під час утворення обраного розчину.

Величина  $\Delta\bar{H}_i$  в хімічній термодинаміці, а також у загальній теорії розчинів в основному використовується у двох формах. Це пов'язано з тим, що величина  $\Delta\bar{H}_i$  залежить від концентрації розчину. Вона виявляється і максимальною для перших порцій розчинюваної речовини і мінімальною для останніх.

Якщо в будь-якій кількості розчинника відразу розчинити 1 моль  $i$ -того компонента, то величина  $\Delta\bar{H}_i$  в цьому випадку виявиться **середньою величиною теплоти розчинення**. У цьому випадку  $\Delta\bar{H}_i$  називається інтегральною теплотою розчинення даного компонента в обраній кількості розчинника.

Інтегральна теплота розчинення речовин у воді наведена в довідниках, вона відноситься до 1000 г води.

У випадку, коли в розчині даної концентрації розчиняється незначна кількість  $i$ -того компонента, то отриманий тепловий ефект може бути перерахований також на 1 моль розчинюваної речовини. Розрахований у такий спосіб тепловий ефект називається **диференціальною теплотою розчинення**:

$$\Delta\bar{H}_i = \frac{\delta Q_p}{dn},$$

де  $\delta Q_p$  – тепловий ефект процесу розчинення в розчині заданої концентрації  $i$ -того компонента;  $dn$  – число молів  $i$ -того компонента.

Таким чином, за означенням: диференціальна теплота розчинення залежить від складу розчину. І інтегральна, і диференціальна теплоти розчинення мають розмірність, що виражається через відношення *Дж/моль* (*кал/моль*).

Всі види теплот розчинення на практиці визначають калориметрично. На даний час усі види теплот розчинення визначають дослідним шляхом.

#### 5.4 Термодинамічна активність компонентів у розчині. Коефіцієнт активності.

Утворення розчинів – процес самочинний і тому він супроводжується зменшенням величини енергії Гібса  $G$  в системі. Наприклад, для утворення розчину з  $m$  молів  $H_2O$  і  $n$  молів  $NaCl$ , за заданих  $T$  і  $P$ :

$$m_{H_2O} \cdot G_{H_2O}^0 + n_{NaCl} \cdot G_{NaCl}^0 = (G_{сист})_{вих},$$

де  $G_{H_2O}^0$ ,  $G_{NaCl}^0$  – молярні енергії Гібса води і солі в чистому стані за заданих температурі  $T$  і тиску  $P$ .

Після змішування води і солі  $G_{сист}$  складе:

$$(G_{сист})_{р-н} = m_{H_2O} \cdot \bar{G}_{H_2O} + n_{NaCl} \cdot \bar{G}_{NaCl},$$

де  $\bar{G}_{H_2O}$ ,  $\bar{G}_{NaCl}$  – парціально-молярні енергії Гібса в обраному розчині отриманої концентрації відповідно для води і солі.

Для процесу одержання розчину величини енергій Гібса  $G_{сист}$  співвідносяться між собою таким чином:

$$(G_{сист})_{вих} > (G_{сист})_{р-н}.$$

Опишемо процес зміни енергії Гібса будь якого компонента при переведенні його з чистого стану в розчин. Нехай  $G_{NaCl}^0$  – молярна енергія Гібса солі в чистому стані (за заданих  $T$  і  $P$ ),  $\bar{G}_{NaCl}$  – молярна енергія Гібса в розчині. З теми "Хімічна термодинаміка" відомо, що залежність енергії Гібса  $G$  від тиску  $P$  виражається таким рівнянням:

$$dG_i = RT d \ln f_i,$$

де  $f_i$  – леткість  $i$ -того компонента в будь-якому фактичному його стані. Застосуємо це співвідношення для визначення величини зміни енергії Гібса в наслідок переведення одного моля солі з чистого стану в розчин. Для цього необхідно проінтегрувати обидві частини обраного співвідношення в межах:

$$\int_{G_{NaCl}^0}^{\bar{G}_{NaCl}} dG_{NaCl} = \int_{f_{NaCl}^0}^{\bar{f}_{NaCl}} RT d \ln f_{NaCl}.$$

Після інтегрування одержимо:

$$\bar{G}_{NaCl} - G_{NaCl}^0 = RT \ln \frac{\bar{f}_{NaCl}}{f_{NaCl}^0}.$$

Отримане співвідношення може бути перетворене з урахуванням таких спрощень:

$$\frac{\bar{f}_{NaCl}}{f_{NaCl}^0} = a_{NaCl}; \quad (1)$$

$$\bar{G}_{NaCl} - G_{NaCl}^0 = \Delta \bar{G}_{NaCl}.$$

У співвідношенні (1):  $\bar{f}_{NaCl}$  – фугітивність солі, що знаходиться в обраному розчині за заданої концентрації солі;  $f_{NaCl}^0$  – фугітивність для чистої солі;  $a_{NaCl}$  – **термодинамічна активність** солі в аналізованому розчині. Значення  $a_{NaCl} < 1$ ,

оскільки величина  $\Delta \bar{G}_{NaCl}$  негативна (процес утворення розчину протікає самочинно).

Термодинамічна активність будь-якого компонента в розчині пов'язана з його концентрацією таким співвідношенням:

$$a_i = \gamma_i \cdot N_i. \quad (2)$$

Для загального випадку маємо:

$$\begin{aligned} (\Delta \bar{G}_T)_i &= RT \ln a_i; \\ (\Delta \bar{G}_T)_i &= (\bar{G}_i)_T - (G_i^0)_T. \end{aligned}$$

У рівнянні (2)  $\gamma_i$  – коефіцієнт активності. Коефіцієнт активності  $\gamma_i$  залежить від природи розчину (тобто від природи розчинника і розчинених речовин), від складу розчину взагалі і, зокрема, від концентрації  $i$ -того компонента, від температури розчину і тиску, при якому він знаходиться. Коефіцієнт активності  $\gamma_i$  – безрозмірна величина.

Для розрахунків  $\gamma_i$  вибирають стандартний стан  $i$ -того компонента. За стандартний стан  $i$ -того компонента в розчині приймають стан його в чистому вигляді за заданих тиску  $P$  і температурі  $T$ . Термодинамічна активність  $a$  для речовини в стандартному стані завжди дорівнює 1:  $a = 1$  – для чистих речовин завжди!

Саме стосовно до стандартного стану речовини спеціальними методами для даного розчину визначається величина  $a_i$ , а потім із співвідношення

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$$

обчислюють коефіцієнт активності. У більшості випадків  $\gamma_i$  емпірично визначується величина

$$\gamma_i = f(N_i).$$

Коефіцієнт активності  $\gamma_i$  для заданої природи розчину і заданих  $P$  і  $T$  є функцією тільки концентрації даного компонента в розчині. Залежність  $\gamma_i = f(N_i)$  дуже складна й у загальному випадку ще не відома. Тому всі дослідні дані з концентраційної залежності  $\gamma_i$  узагальнюються з допомогою степінного полінома виду:

$$\gamma_i = a + bN_i + cN_i^2 + dN_i^3 + eN_i^4.$$

При цьому коефіцієнти  $a, b, c, d, e$  визначаються експериментально, не залежать від  $N_i$ , а тільки від природи розчину, тиску і температури.

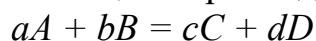
Практично, вирішуючи такого роду задачі, дослідним шляхом знаходять залежність  $a_i = f(N_i)$ , а потім для п'яти довільно обраних складів розраховують п'ять значень  $\gamma_i$  і складають систему з п'яти рівнянь на основі наведеного вище степінного полінома концентраційної залежності  $\gamma_i$ . Вирішуючи систему рівнянь, обчислюють коефіцієнти  $a, b, c, d, e$ . Методи визначення термодинамічної активності  $a_i$  будуть розглядатися в окремій темі.

## 5.5 Ідеальні розчини. Закон Рауля

Введення абстрактного поняття про ідеальний розчин має важливе значення для термодинаміки розчинів. В основному, кількісний апарат термодинаміки розчинів описує властивості даного розчину у величинах, що передають відхилення властивостей реального розчину від ідеального.

Основною кількісною характеристикою, що описує термодинамічне поведіння даного компонента в обраному розчині є його термодинамічна активність у цьому розчині. Термодинамічна активність широко застосовується в багатьох термодинамічних розрахунках, зокрема, і в розрахунках, пов'язаних із хімічними рівновагами .

Найзагальніша і строга форма закону діючих мас для обчислення константи рівноваги, як відомо, виражена не через концентрації реагентів, а через їх термодинамічні активності  $a_i$ . Наприклад для реакції:



константа рівноваги виражається таким рівнянням:

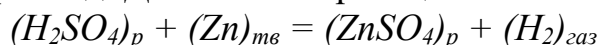
$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Термодинамічна активність  $a_i$  – з іншого боку – є кількісною мірою термодинамічної реакційної спроможності даної речовини (реагенту) у розчині.

Більш того, у строгій теорії хімічної кінетики основне кінетичне рівняння хімічної реакції також виражається через термодинамічні активності відповідних реагентів реакції (для швидкості прямого процесу розглянутої реакції)

$$v = K \cdot a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}.$$

Проте термодинамічна активність у кінетиці не є вичерпною характеристикою реакційної спроможності речовини. Остання в кінетиці залежить також від будови молекули даного реагенту і від механізму протікання реакції. Наприклад: Для хімічної реакції



константа рівноваги дорівнює

$$K_a = \frac{a_{ZnSO_4} \cdot a_{H_2}}{a_{H_2SO_4} \cdot a_{Zn}}.$$

Відомо, що термодинамічна активність чистої речовини, якщо вона є окремою бездомішковою фазою, дорівнює одиниці, тобто  $a_{Zn} = 1$ . Якщо тиск водню виражати в атмосферах, то  $a_{H_2} = p_{H_2}$ , і тоді константа рівноваги виражається рівнянням

$$K_a = \frac{a_{ZnSO_4} \cdot p_{H_2}}{a_{H_2SO_4}},$$

з якого легко можна обчислити величину парціального тиску водню:

$$p_{H_2} = \frac{a_{H_2SO_4} \cdot K_a}{a_{ZnSO_4}}$$

У останньому виразі  $K_a$  визначається за довідниковими даними для обраної температури процесу.

**Ідеальним розчином** називають такий розчин, у якому для всіх можливих його складах термодинамічна активність усіх його компонентів завжди дорівнює їхнім мольним часткам. Отже, для будь-якого компонента ідеального розчину виконується така закономірність:

$$a_i = N_i$$

Ця закономірність є математичним виразом **закону Рауля**. Це найбільш загальна форма закону Рауля (закону ідеальних розчинів).

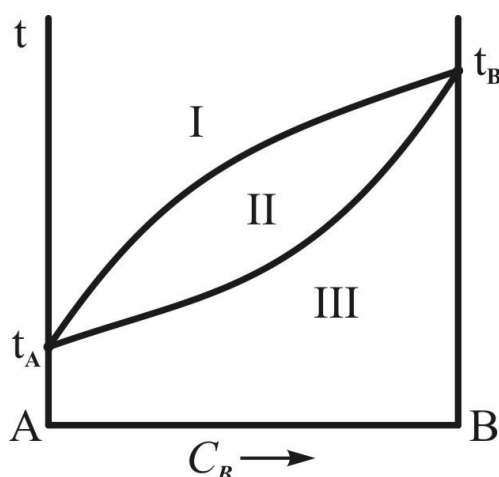
З виразу для закону Рауля безпосередньо випливає, що для ідеальних розчинів для будь-якого їхнього компонента завжди виконується умова  $\gamma_i = 1$ . Деяка частина реальних розчинів у достатньому наближенні підлягає законам ідеальних розчинів. У загальному випадку розчини, наближені до ідеального, утворюють:

- а) газові суміші з реальних газів при загальному тиску  $P \leq 1$  Мпа;
- б) рідкі і тверді розчини, утворені з речовин із близькими хімічними і фізичними властивостями.

Як правило, ідеальні розчини в рідкому і твердому стані можуть бути отримані на основі бінарних систем, що мають діаграму фазових рівноваг, подібну до зображеної на рисунку.

Подібна діаграма властива компонентам, що характеризуються необмеженою взаємною розчинністю як у рідкому, так і у твердому стані.

Рідким розчинам відповідає область I, а твердим (гомогенним, однофазним) розчинам – область III.



Термодинамічні властивості деяких розчинів, утворених з реальних компонентів, близько наближаються до термодинамічних властивостей ідеальних розчинів. Наприклад, подібний тип діаграми має система Ag – Au.



З рідких розчинів прикладом реального розчину з майже “ідеальним” поведінням компонентів може служити система бензол – толуол.

При утворенні ідеальних розчинів, відповідно до теорії, відсутні теплові ефекти:

Для 1 моля розчину (двокомпонентного розчину, тобто розчину, для якого число незалежних компонентів  $K = 2$ ) маємо:

$$\Delta \bar{H}_{\text{суміші}} = 0.$$

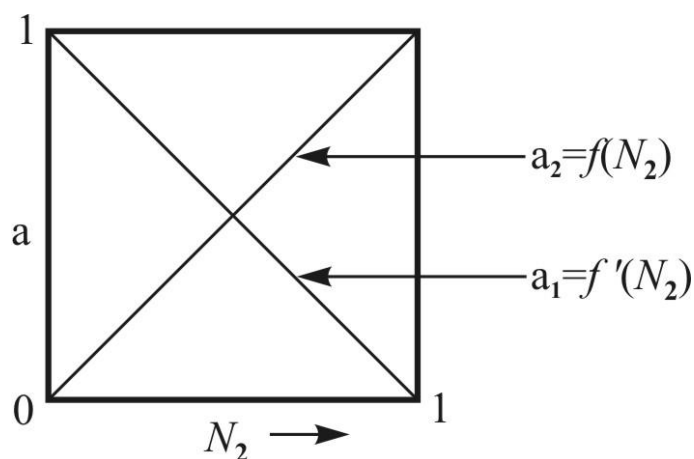
$$\Delta \bar{S}_{\text{суміші}} = -R(N_1 \cdot \ln N_1 + N_2 \cdot \ln N_2).$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{суміші}} = RT(N_1 \cdot \ln N_1 + N_2 \cdot \ln N_2).$$

Останнє рівняння отримане на основі відомого в класичній термодинаміці співвідношення:

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

Розглянемо загальний вигляд концентраційної залежності термодинамічної активності компонентів у бінарному ідеальному розчині, що представлено на рисунку.



Аналітично концентраційна залежність термодинамічної активності компонентів  $a_i$  виражається такими рівняннями:

$$a_1 = N_1 = 1 - N_2;$$

$$a_2 = N_2.$$

Закон Рауля стосовно до двокомпонентного ідеального розчину дає таке співвідношення для концентраційних залежностей термодинамічних активностей компонентів:

$$a_1 = (1 - N_2);$$

$$a_2 = N_2.$$

Склад бінарного розчину однозначно задається концентрацією другого компонента:

$$N_1 = 1 - N_2;$$

$$N_2 = N_2.$$

## 5.6 Нескінченно розведені розчини. Закон Генрі

Поняття про нескінченно розведений розчин завжди відноситься до розчиненого компонента. Для бінарного нескінченно розведеного розчину введемо таку систему позначень:  $N_1$  – концентрація розчинника,  $N_2$  – концентрація розчиненого компонента.

Відповідно до формального визначення для нескінченно розведеного розчину:

$$\begin{aligned} N_1 &\rightarrow 1; \\ N_2 &\rightarrow 0. \end{aligned}$$

Для розчиненого компонента, що знаходиться в нескінченно розведеному розчині, коефіцієнт активності  $\gamma_2$  є постійною величиною, отже, для розчиненого компонента  $\gamma_2$  не залежить від його концентрації:

$$\gamma_2 \neq f(N_2).$$

Далі, справедливими являються такі співвідношення:

$$a_2 = \gamma_2 \cdot N_2; \quad \gamma_2 = \text{const}; \quad \gamma_2 = K_2.$$

Величина  $\gamma_2$  – залежить від природи розчинника, розчиненої речовини і від зовнішніх фізичних параметрів ( $P$  і  $T$ ). Тоді:

$$a_2 = K_2 \cdot N_2.$$

Останнє співвідношення являється математичним виразом закону Генрі, який може бути виражений і так:

$$a_2 = K'_2 \cdot C_2,$$

де  $C_2$  – будь-яка інша форма вираження концентрації.

$$K_2 = \text{const} - \text{коефіцієнти Генрі}$$

Величина  $K'_2 = \text{const}'$  – також коефіцієнт Генрі для конкретного способу вираження концентрації.

Для будь-якого бінарного розчину завжди існує дві концентраційні області, у яких виконується закон Генрі відповідно для першого і для другого компонентів. В цих областях для коефіцієнта Генрі можливі два варіанти:

$$\begin{aligned} K_i &> 1; \\ K_i &< 1. \end{aligned}$$

Докладно розглянемо спочатку такий випадок: нехай коефіцієнт Генрі для розчинених речовин в обох концентраційних областях буде більшим від одиниці, тобто  $K_2 > 1$ ;  $K_1 > 1$ . Виконання закону Генрі в першій області лежить у межах  $0 \div N'_2$ . Звичайно верхня межа виконаності закону знаходиться в межах  $1 \div 5$  мол %.

Концентраційні залежності активності компонентів в області виконаності закону Генрі для другого компонента (першій області) описується такими рівняннями:

$$\begin{aligned} a_2 &= K_2 \cdot N_2 \\ a_1 &= N_1 = 1 - N_2. \end{aligned}$$

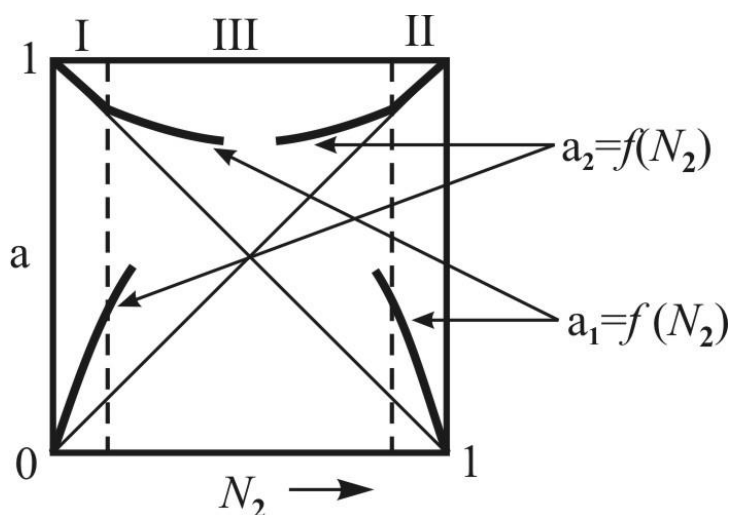
З них випливає, що в нескінченно розведених розчинах для розчиненої речовини виконується закон Генрі, а для розчинника – закон Рауля.

Графічно ці залежності можуть бути подані двома варіантами.

Для бінарного розчину, як уже відзначено вище, існує дві області виконаності закону Генрі (див. рис.):

I – на основі першого компонента (як розчинника)

II – на основі другого компонента (як розчинника)



Розглянемо термодинамічне поведіння компонентів в області I (області виконаності закону Генрі для другого компонента). Для першого компонента, як для розчинника, виконується закон Рауля, отже:

$$a_1 = N_1 = 1 - N_2;$$

$$a_2 = K_2 \cdot N_2;$$

$$K_2 = \text{const} \neq f(N_2).$$

Розглянемо подібні залежності для області II. У області II другий компонент є розчинником, для нього виконується закон Рауля, отже маємо:

$$a_2 = N_2.$$

Перший компонент в області II є розчиненою речовиною, отже, для нього виконується закон Генрі у вигляді:

$$a_1 = K_1 \cdot N_1 = K_1(1 - N_2);$$

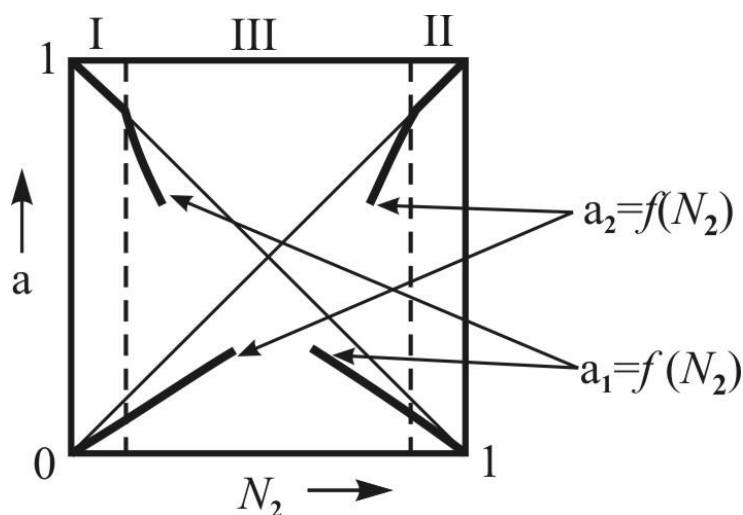
$$K_1 = \text{const}; K_1 \neq f(N_2).$$

$$K_1 > 1$$

Тепер розглянемо інший випадок, нехай коефіцієнт Генрі для обох компонентів бінарного розчину буде меншим від одиниці (див. рис.), тобто

$$K_1 < 1,$$

$$K_2 < 1.$$



Більшість технологічно застосовуваних розчинів виявляються нескінченно розведеними для розчинених у них компонентів.

Наприклад, одномолярний розчин (водний) практично для всіх неорганічних і органічних солей діє за законом нескінченно розведених розчинів.

Більш того, розчини багатьох солей у воді з концентрацією солей у 3, а іноді і більше молярності, у практичних розрахунках також можуть вважатися нескінченно розведеними. Іншим прикладом нескінченно розведених розчинів є розчини газів у різноманітних твердих і рідких речовинах. Наприклад, розчинність  $O_2$ ,  $N_2$  і інших газів у  $H_2O$  завжди діє за законом Генрі. На основі закону Генрі виведена залежність вмісту газу в різноманітних рідких і твердих тілах від парціального тиску газу

$$[S]_{газ} = K_{газ} \sqrt[n]{P_{газ}},$$

тут  $[S]_{газ}$  – розчинність газу в даній рідкій або твердій фазі (як однокомпонентній, так і багатокомпонентній);  $P_{газ}$  – парціальний тиск даного газу в системі;  $K_{газ}$  – коефіцієнт Генрі для даного газу в системі (залежить від природи рідкої або твердої фази, природи газу і температури);  $n$  – число, яке дорівнює числу частинок, що утворюються в розчині з однієї частинки розчиненого газу. Наприклад, система:  $O_2 - H_2O$ . У воді розчинений кисень існує у вигляді молекул

$$(O_2)_{газ} = (O_2)_p.$$

Отже,  $n = 1$ . Тому для такої системи  $[S]_{O_2} = K_{O_2} \cdot P_{O_2}$ .

Тепер розглянемо систему  $H_2 - Ni$ . Розчинений у нікелі водень існує в атомарному стані, отже  $(H_2)_{газ} = 2[H]_{Ni}$ , таким чином,  $n = 2$  і, відповідно,  $[S]_{H_2} = K_{H_2} \cdot \sqrt{P_{H_2}}$ .

Розчинність газів у конденсованих фазах залежить від температури та тиску

$$[S]_{газ} = f(T, P).$$

Температурна залежність розчинності газу виражається рівнянням:

$$(K_{газ})_T = (K_{газ})_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{розч}}{RT}},$$

де  $(K_{газ})_T$  – коефіцієнт Генрі для даного газу й обраного розчинника за заданої температури  $T$ ;  $(K_{газ})_0$  – постійний множник, що не залежить від  $T$ , а залежить тільки від природи газу і розчинника (називаний іноді передекспоненційним множником);  $\Delta H_{розч}$  – тепловий ефект процесу розчинення даного газу в обраному розчиннику (залежить від природи системи, але не залежить від  $T$ ).

Всі величини, що ввійшли в останнє співвідношення, не залежать від парціального тиску газу в системі.

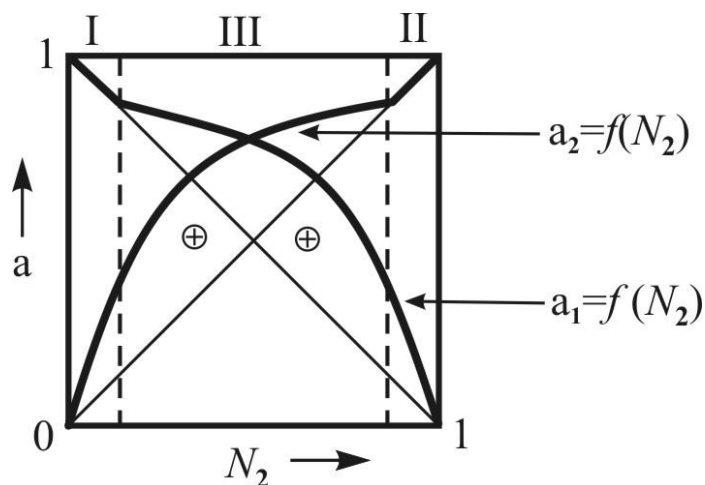
### 5.7 Реальні розчини

Термін “реальні розчини” має двоякий зміст. По-перше, для позначення всіх розчинів, застосовуваних у реальній практиці. У цьому випадку термін “реальні розчини” символізує відмінність практично застосовуваних розчинів від розчинів, що вивчаються у загальній теорії розчинів. По-друге термодинамічний зміст. Він відповідає неідеальним розчинам, концентрації компонентів в котрих відповідають області III, (стосовно бінарних розчинів).

У загальному випадку, за термодинамічним визначенням, реальними вважають розчини в тій області їхніх складів, для яких виконується умова:

$$\gamma_i = f(N_i).$$

Розглянемо термодинамічну поведінку компонентів у бінарних реальних розчинах за допомогою графічних залежностей  $a_i = f(N_i)$  як показано на рис.



Реальними, за умовою, бінарні розчини можуть бути тільки в області III, оскільки в областях I і II розчини будь-якої конкретної системи (також бінарні) завжди виявляються нескінченно розведеними.

У області III маємо в загальному випадку:

$$a_1 = \gamma_1 N_1 = \gamma_1 (1 - N_2); \quad \gamma_1 = f(N_2),$$

$$a_2 = \gamma_2 N_2; \quad \gamma_2 = f(N_2).$$

У цій області також, в найзагальнішому випадку, спостерігається два типових варіанти відхилень термодинамічної поведінки компонентів в розчині від закону Рауля.

Розглянемо перший випадок (рис.), випадок додатних відхилень від закону Рауля, тобто

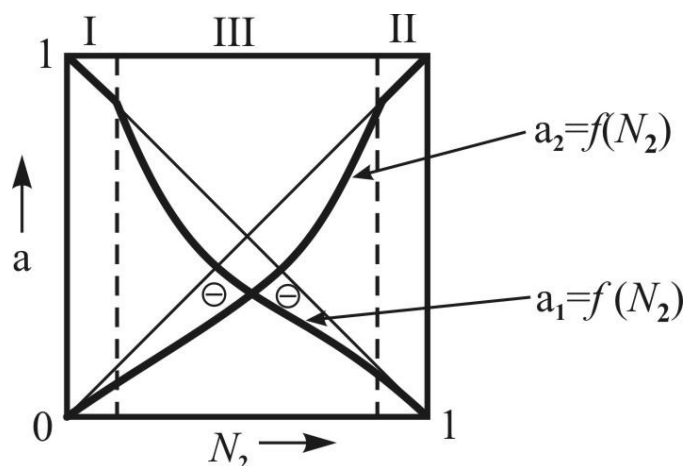
$$K_1 > 1, K_2 > 1, \\ \gamma_1 > 1, \gamma_2 > 1.$$

Приведені на графіку залежності виконуються, наприклад, для такої реальної системи, як: бензол ( $C_6H_6$ ) – ацетон ( $(CH_3)_2CO$ ).

У довідковій літературі для конкретних систем наводяться подібні графічні залежності без нанесення меж виконаності закону Генрі для окремих компонентів.

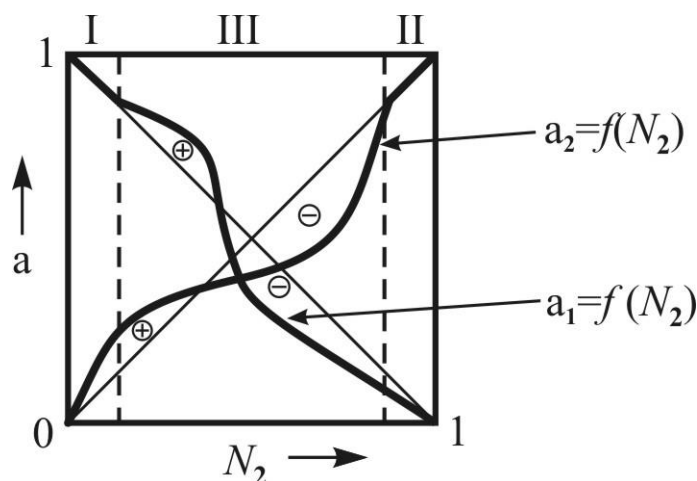
Другий випадок – випадок негативних відхилень від закону Рауля:

$$K_1 < 1, K_2 < 1, \\ \gamma_1 < 1, \gamma_2 < 1.$$



Подібна термодинамічна поведінка компонентів спостерігається, наприклад, у рідких розчинах системи бензол ( $C_6H_6$ ) – хлороформ ( $CHCl_3$ ).

Зустрічаються, проте, і розчини зі знакозмінним відхиленням термодинамічної поведінки компонентів від закону Рауля:



У цьому випадку, стосовно до бінарних розчинів в області III за визначеної концентрації розчину змінюються співвідношення між  $\gamma_i$  і 1.

Для розчинів розглянутого типу термодинамічна поведінка компонентів безпосередньо обумовлена енергією міжчастинкової взаємодії. Для ідеальних розчинів виконується рівність:

$$\varepsilon_{1-1} = \varepsilon_{1-2} = \varepsilon_{2-2},$$

у котрій  $\varepsilon_{1-1}$  і  $\varepsilon_{2-2}$  – енергії парної взаємодії однойменних частинок у розчині відповідно для частинок першого та другого компонента;  $\varepsilon_{1-2}$  – енергія парної взаємодії різнойменних частинок.

Розглянемо умови практичного виконання закону Рауля для розчинів реальної бінарної системи. Для всіх бінарних розчинів, які використовуються на практиці, з термодинамічними властивостями, близькими до ідеальних, можна записати рівність

$$\varepsilon_{1-1} \cong \varepsilon_{1-2} \cong \varepsilon_{2-2}.$$

Прикладом такої системи може служити система бензол – толуол.

Відомо, що під час утворення ідеальних розчинів, виконується така умова

$$\Delta \bar{H}_{\text{зміш}} = 0,$$

де  $\Delta \bar{H}_{\text{зміш}}$  – тепловий ефект процесу утворення розчину заданого складу з чистих компонентів.

Приклад другий, енергії міжчастинкової взаємодії компонентів розчину співвідносяться таким чином

$$\varepsilon_{1-1} > \varepsilon_{1-2} < \varepsilon_{2-2}.$$

Ця умова передає характер міжчастинкової взаємодії в розчинах із позитивними відхиленнями від закону Рауля ( $K_1 > 1$ ;  $K_2 > 1$ ;  $\gamma_1 > 1$ ;  $\gamma_2 > 1$ ). Утворення таких розчинів завжди супроводжується позитивним тепловим ефектом,  $\Delta \bar{H}_{\text{зміш}} > 0$  (при утворенні розчину тепло поглинається). Прикладом такої системи може служити система бензол – ацетон. В розчинах такої системи спостерігається тенденція до розшаровування. Це означає, що за заданої температури два рідкі компоненти не можуть утворювати безперервний ряд розчинів від  $N_2 = 0$  до  $N_2 = 1$ .

Третій випадок.

$$\varepsilon_{1-1} < \varepsilon_{1-2} > \varepsilon_{2-2}.$$

Ця умова передає характер міжчасткової взаємодії в розчинах із негативними відхиленнями від закону Рауля ( $K_1 < 1$ ;  $K_2 < 1$ ;  $\gamma_1 < 1$ ;  $\gamma_2 < 1$ ). Утворення таких розчинів завжди супроводжується негативним тепловим ефектом,  $\Delta \bar{H}_{\text{зміш}} < 0$  (при утворенні розчину тепло виділяється). Прикладом такої системи може служити система бензол – хлороформ.

## 5.8 Методи визначення термодинамічних активностей компонентів у розчинах

Термодинамічні активності визначають дотепер для конкретних практично цікавих розчинів дослідним шляхом (в основному).

Зазвичай в початкових дослідах для заданої концентрації  $i$ -того компонента в розчині тим або іншим методом визначається величина  $a_i$ . Потім за допомогою співвідношення:

$$a_i = \gamma_i N_i$$

за відомими  $N_i$  і  $a_i$  обчислюють  $\gamma_i$ .

Подібну операцію повторюють для різноманітних концентрацій  $i$ -того компонента.

У результаті, дослідні дані узагальнюють за допомогою стандартного рівняння концентраційної залежності  $\gamma_i$ :

$$\gamma_i = a + bN_i + cN_i^2 + dN_i^3 + eN_i^4$$

Коефіцієнти  $a, b, c, d, e$  не залежать від концентрації  $i$ -того компонента в розчині. У загальному випадку вони залежать від природи розчину і від температури, від тиску не залежать, якщо він не перевищує 1000 атм.

Для визначення цих коефіцієнтів для обраної системи необхідно дослідним шляхом визначити принаймі п'ять значень  $a_i$  для п'яти концентрацій  $i$ -того компонента у розчині. Це дає можливість скласти систему з п'яти рівнянь на основі стандартного полінома, наведеного вище, і обчислити всі значення коефіцієнтів.

Найширше в дослідній практиці використовують три таких методи визначення термодинамічної активності  $a_i$ .

### 1. Визначення $a_i$ за тиском пари

Суть методу зводиться до використання співвідношення:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0},$$

у котрому  $P_i$  – парціальний тиск пари  $i$ -того компонента над обраним розчином заданого складу за заданої температури  $T$ ;  $P_i^0$  – тиск насиченої пари над чистим  $i$ -тим компонентом за заданої  $T$ .  $P_i^0$  може бути узятим як із довідкових даних, так і визначеним емпірично.

Метод може бути застосований для компонентів розчину з помірною леткістю, оскільки для повного виконання цієї умови необхідно  $P_i^0 < 1$  МПа для заданої  $T$ .

### 2. Визначення $a_i$ за допомогою хімічної рівноваги

Суть методу ґрунтується на тому принципі, відповідно до якого природа хімічної реакції залишається незмінною незалежно від того, у якому вигляді беруть участь у ньому реагенти (у чистому вигляді або розчині).

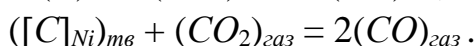
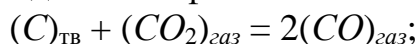
Для визначення  $a_i$  з допомогою цього методу вивчають два варіанти хімічних рівноваг однієї й тієї ж хімічної реакції за заданої температури  $T$ . У



першому варіанті, досліджуваний  $i$ -тий компонент бере участь в реакції у чистому вигляді; у другому варіанті досліджуваний компонент бере участь у реакції, знаходячись у заданому розчині з заданою концентрацією.

Аналізований метод може бути проілюстрований задачею визначення термодинамічної активності вуглецю, розчиненого в якомусь металі (наприклад: у  $Ni$ ). За стандартний стан, стосовно якого розраховується  $a_i$  завжди вибирають стан чистого компонента за заданої  $T$  в стійкій поліморфній формі.

У нашому випадку є необхідним для заданої  $T$  дослідним шляхом визначити рівноважний склад газової фази таких взаємодій:



Нікель не бере участі у реакції. За таких умов  $(K_a)_1 = (K_a)_2$  для заданої  $T$  константа рівноваги виражається таким рівнянням:

$$(K_a)_1 = \frac{(a_{CO})_1^2}{(a_C)_1 \cdot (a_{CO_2})_1}.$$

В цьому рівнянні  $(a_C)_1 = 1$ ;  $(a_{CO})_1 = ?$

Якщо для вираження парціального тиску газів в обраній реагуючій системі вибрати атмосферу (як одиницю розмірності), то подальші розрахунки спрощуються. Отже, у цьому випадку, термодинамічні активності газів виявляються рівними їхнім парціальним тискам, вираженим в атмосферах, отже:

$$(a_{CO})_1 = (P_{CO})_1; \quad (a_{CO_2})_1 = (P_{CO_2})_1$$

Таким чином, робоче рівняння для  $(K_a)_1$  буде мати такий вигляд

$$(K_a)_1 = \frac{(P_{CO})_1^2}{(P_{CO_2})_1}.$$

Подібним способом знаходять

$$(K_a)_2 = \frac{(P_{CO})_2^2}{(P_{CO_2})_2 \cdot (a_C)_2},$$

тут  $(a_C)_2$  – термодинамічна активність вуглецю в  $Ni$  за заданого складу розчину:

$$\frac{(P_{CO})_2^2}{(P_{CO_2})_2 \cdot (a_C)_2} = \frac{(P_{CO})_1^2}{(P_{CO_2})_1}$$

Остаточно одержимо:

$$(a_C)_2 = \frac{(P_{CO_2})_1 \cdot (P_{CO})_2^2}{(P_{CO})_1^2 \cdot (P_{CO_2})_2}.$$

Метод хімічних рівноваг також широко використовують для знаходження значень термодинамічних активностей.

### 3. Електрохімічний метод: за допомогою концентраційних гальванічних елементів (див. розділ 7)

## 5.9 Газова фаза над розчинами

Відповідно до теорії фазових рівноваг, над будь-яким розчином повинна існувати рівноважна газова фаза, що включає в себе пари усіх компонентів розчину.

Рівноважний склад газової фази, таким чином, завжди відповідає заданому складу розчину і заданій температурі  $T$  системи.

Загальний тиск рівноважної газової фази дорівнює сумі парціальних тисків пари кожного з компонентів розчину.

У загальному випадку, у теорії розчинів

$$P_i = a_i P_i^0; \quad P_{\text{заг}} = \sum P_i,$$

де  $P_i$  – парціальний тиск пари  $i$ -того компонента в рівноважній газовій фазі;  $P_i^0$  – рівноважний тиск пари над чистим  $i$ -тим компонентом за заданої температури  $T$ ;  $P_i^0$  називають іноді леткістю речовини.

$$P_i = \gamma_i N_i P_i^0.$$

Для будь-якого чистого компонента температурна залежність рівноважного тиску насиченої пари описується у вигляді стандартного рівняння Арреніуса:

$$(P_i^0)_T = (P_i^0)_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT}} \quad \text{або} \quad (P_i^0)_T = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT}},$$

де  $(P_i^0)_0$ ,  $A$  – передекспоненційний множник, що не залежить від температури, а залежить від природи компонента;  $\Delta H_{\text{вип}}$  – молярна теплота випаровування (Дж/моль), залежить від температури (як усякий тепловий ефект), але для невеличкого інтервалу  $T_1 - T_2$  її можна вважати сталою.

Для практичних розрахунків для певного інтервалу температури може бути застосовано середнє значення величини  $\Delta H_{\text{вип}}$ , яка виявляється таким чином незалежною від температури. Середнє значення  $\Delta H_{\text{вип}}$  для  $T_1 \div T_2$  визначається з використанням дослідних або довідкових даних для  $P_i^0 = f(T)$  для відповідних температур:

$$(\Delta H_{\text{вип}})_{\text{ср.}} = \frac{R [\ln(P_i^0)_{T_2} - \ln(P_i^0)_{T_1}]}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

Загальний тиск газової фази над будь-яким розчином:

$$P_{\text{заг}} = \sum (a_i P_i^0) = \sum (\gamma_i N_i P_i^0).$$

У деяких випадках один або декілька компонентів розчину можуть бути практично нелеткими. Це означає, що для заданої температури  $T$  для них  $(P_i^0)_T \cong 0$ . Тоді для визначення загального тиску газової фази тиском пари відповідних компонентів зневажають. Практично найбільш цікавими і найбільш простими виявляються термодинамічні закономірності, що описують газову фазу для бінарних розчинів.

### Газова фаза над ідеальними розчинами

Розглянемо спочатку концентраційні залежності парціальних тисків для компонентів 1 і 2 і загального тиску пари над розчином для бінарних ідеальних розчинів:

$$a_1 = N_1 = (1 - N_2);$$

$$a_2 = N_2;$$

$$P_1 = (1 - N_2) \cdot P_1^0;$$

$$P_2 = N_2 \cdot P_2^0;$$

$$P_1^0 \neq P_2^0 \quad (\text{у загальному випадку})$$

$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2.$$

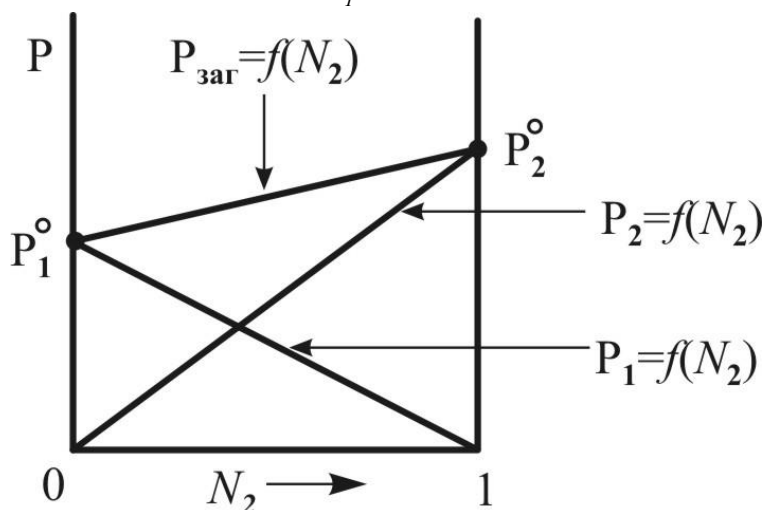
$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2 = f(N_2).$$

Наведені залежності можуть бути подані таким низче рисунком.

Обчислимо відносне зниження тиску пари розчинника над розчином, як функцію складу:

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 - P_1^0 (1 - N_2) = N_2 \cdot P_1^0;$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2.$$



Отримане співвідношення являє собою одну з часткових форм закону Рауля. Детально ж вивчена математична форма

$$a_i = N_i$$

являє собою загальну форму закону Рауля.

### Газова фаза над нескінченно розведеними і реальними бінарними розчинами

Для них виконуються такі співвідношення: в області концентрацій, коли компонент 1 – розчинник, а компонент 2 – розчинена речовина. Отже, у I області виконується закон Рауля для 1 компонента і закон Генрі для 2. Для концентраційних залежностей тиску пари в цій області маємо:

$$P_1 = N_1 \cdot P_1^0 = P_1^0 (1 - N_2);$$

$$P_2 = K_2 \cdot N_2 \cdot P_1^0;$$

$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2.$$

У області 2 розчинником є другий компонент, для нього виконується закон Рауля. Розчиненим компонентом тут є компонент 1, для нього виконується закон Генрі.

$$P_2 = N_2 \cdot P_2^0;$$

$$P_1 = K_1 \cdot N_1 \cdot P_1^0 = K_1 \cdot (1 - N_2) \cdot P_1^0;$$

$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2.$$

У області III розчини виявляються (із точки зору термодинамічних закономірностей) реальними:

$$P_1 = \gamma_1 \cdot N_1 \cdot P_1^0 = \gamma_1 \cdot (1 - N_2) \cdot P_1^0;$$

$$\gamma_1 = f(N_2);$$

$$P_2 = \gamma_2 \cdot N_2 \cdot P_2^0;$$

$$\gamma_2 = f(N_2);$$

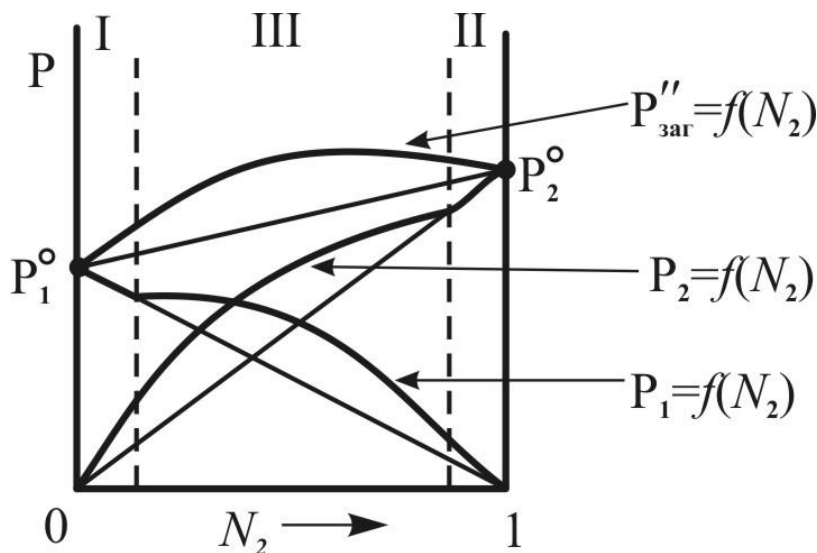
$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2.$$

За графічними зображеннями наведених вище залежностей можливі два типових варіанти:

Перший варіант позитивних відхилень від закону Рауля (у термодинамічній поведінці компонентів розчину), тобто:

$$K_2 > 1; K_1 > 1;$$

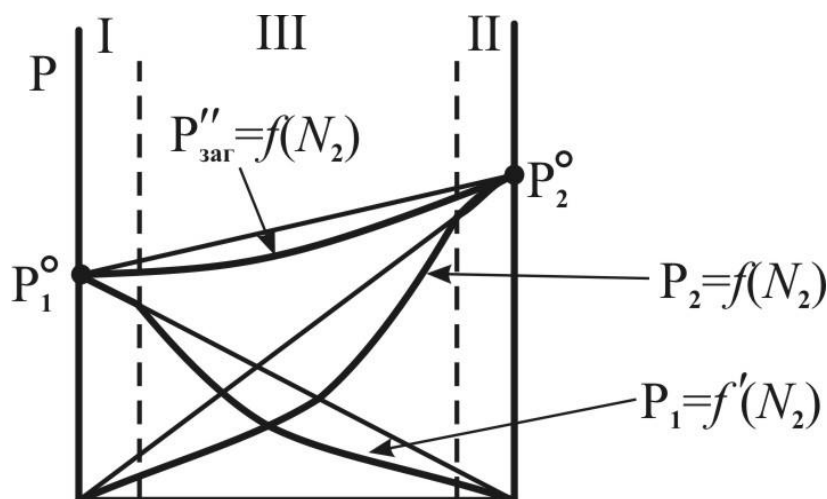
$$\gamma_1 > 1; \gamma_2 > 1.$$



Другий варіант негативних відхилень від закону Рауля (у термодинамічній поведінці компонентів у розчині), тобто:

$$K_1 < 1; K_2 < 1;$$

$$\gamma_1 < 1; \gamma_2 < 1.$$



Для бінарних розчинів усіх типів (ідеальних, нескінченно розведених, реальних) для будь-якої заданої температури і будь-якого обраного складу розчину склад газової фази (у мольних частках) завжди може бути розрахований за допомогою співвідношень:

$$(N_1)_{газ} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{P_1}{P_{заг}};$$

$$(N_2)_{газ} = \frac{P_2}{P_1 + P_2} = \frac{P_2}{P_{заг}}.$$

Для багатокомпонентного розчину маємо:

$$(N_i)_{газ} = \frac{P_i}{P_{заг}}.$$

У загальному випадку (і навіть для ідеальних розчинів) склад газової фази як правило не збігається зі складом рівноважного з ним рідкого або твердого розчину.

$$(N_1)_{р/тв} \neq (N_1)_{газ};$$

$$(N_2)_{р/тв} \neq (N_2)_{газ}.$$

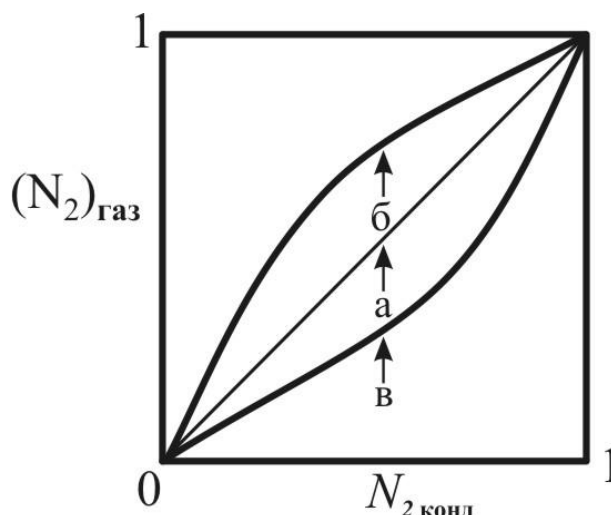
У найрідкісніших випадках такий збіг реалізується для ідеальних розчинів, леткості компонентів яких за заданої температури виявляються однаковими, тобто, якщо  $(P_1^0)_T = (P_2^0)_T$ , то  $(N_1)_{р/тв} = (N_1)_{газ}$  і  $(N_2)_{р/тв} = (N_2)_{газ}$ .

Для ідеальних розчинів (бінарних) у залежності від співвідношень леткостей компонентів можливі три варіанти зв'язку  $(N_i)_{газ}$  із  $(N_i)_{конд}$  (конденсованими фазами називають рідкі і тверді фази), як показано на рис.

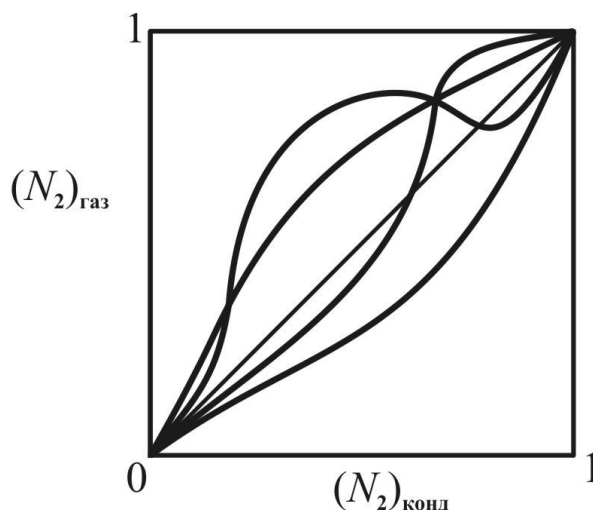
а)  $(P_1^0)_T = (P_2^0)_T$ ;

б)  $(P_1^0)_T < (P_2^0)_T$ ;

в)  $(P_1^0)_T > (P_2^0)_T$ .



З розгляду останнього рисунка випливає, що газова фаза розчину завжди дещо збагачена більш легким компонентом. Ця закономірність застосовується до ідеальних і реальних розчинів. Для реальних розчинів зв'язок  $(N_2)_{газ} - (N_2)_{конд}$ , може бути виражений в загальному випадку довільною лінією.



Для двох рідин, що не змішуються (незмішуваних рідин), тобто таких, що характеризуються зневажливо малою взаємною розчинністю, газова фаза в системі описується такими закономірностями для будь-якої заданої температури:

$$\begin{aligned} P_1 &\cong P_1^0; \\ P_2 &\cong P_2^0; \\ P_{газ} &\cong P_1^0 + P_2^0. \end{aligned}$$

Далі, з наведених співвідношень випливає, що склад газової фази в системі, що розглядається, не залежить від кількісного співвідношення компонентів рідини:

$$(N_1)_{газ} \cong \frac{P_1^0}{P_1^0 + P_2^0}; \quad (N_2)_{газ} \cong \frac{P_2^0}{P_1^0 + P_2^0}.$$

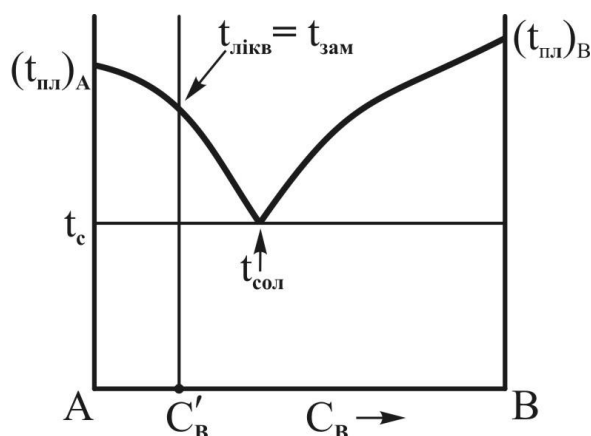
Температура кипіння  $T_{\text{кип}}$  системи, що складається з двох незмішуваних рідин виявляється нижчою від  $T_{\text{кип}}$  самої низькокиплячої рідини.

### 5.10 Температура кристалізації розчинів

Чисті речовини в рівноважних умовах плавляться і кристалізуються за однієї і ті ж температури. Розчини, на відміну від чистих речовин, плавляться і кристалізуються у певному інтервалі температур. Зазначений інтервал у залежності від концентрації розчиненого компонента може складати як одиниці градусів (при малих концентраціях), так і сотні градусів (при великих концентраціях).

Відповідно до теорії фазових рівноваг розчини кристалізуються в інтервалі від температури ліквідусу до температури солідусу. У технологічній літературі температура ліквідусу для відповідного розчину називається температурою замерзання розчину і позначається  $T_{\text{зам}}$ .  $T_{\text{зам}}$  має важливе значення в технології, оскільки є нижньою межею робочої температури процесу, випадання кристалів у котрому небажане.

Застосовувані на практиці розчини (водні і неводні) здебільшого відносять до евтектичних систем із практичною відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані (див. діаграму на рис). Для таких розчинів за  $T_{\text{зам}}$  із розчинів починають випадати перші кристали чистого розчинника.



Такий тип діаграм фазових рівноваг відповідає необмеженій взаємній розчинності компонентів у рідкому стані і повній відсутності взаємної розчинності їх у твердих фазах.

Наведений тип діаграм фазових рівноваг відповідає переважній більшості розчинів на основі води і неорганічних солей. Як вже відмічалось, на відміну від чистих речовин, сплави характеризуються діапазоном температур плавлення і кристалізації, які співвідносяться таким чином:

$$|\Delta t_{\text{кр}}| = |\Delta t_{\text{пл}}| = t_{\text{лікв}} - t_{\text{сол}}$$

Температуру замерзання розчину  $T_{\text{зам}}$  завжди порівнюють з температурою замерзання чистого розчинника, що позначається  $T_{\text{зам}}^o$  ( $T_{\text{зам}}^o$  являє

собою довідкову величину: це температура рівноважної кристалізації (плавлення) розчинника).

Для розчинів на основі евтектичних систем виконується співвідношення:

$$T_{зам} < T_{зам}^o .$$

Величина  $T_{зам}^o - T_{зам} = \Delta T_{зам}$  – зниження температури замерзання розчину.

Для нескінченно розведених розчинів  $\Delta T_{зам}$  залежить від концентрації розчиненої речовини, як-от:

$$\Delta T_{зам} = K \cdot C,$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини в моляльностях (у числах молів розчиненої речовини, що припадають на 1000 г розчинника);  $K$  – постійний множник, називається криоскопічною константою. Коефіцієнт  $K$  не залежить від концентрації розчиненої речовини, залежить тільки від природи розчинника.  $K$  – довідкова величина.

Наведена залежність справедлива тільки для розчинів неелектролітів (для речовин, що не дисоціюють у даному розчиннику на іони). Наприклад, вона виконується для водних розчинів цукру.

Для розчинів електролітів величина  $\Delta T_{зам}$  виявляється за рівних концентрацій ще більшою. Для розчинів електролітів виконується така закономірність:

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot C,$$

тут  $i$  – ізотонічний коефіцієнт. Коефіцієнт  $i > 1$  – для розчинів електролітів завжди. Це впливає з рівняння:

$$i = 1 + \alpha(a - 1),$$

у котрому  $\alpha$  – ступінь дисоціації розчиненої речовини в обраному розчиннику за заданої температури;  $a$  – число, що показує, скільки іонів утвориться в даному розчині з однієї молекули, що продисоціювала. Наприклад, для водяних розчинів  $NaCl$   $a = 2$ ,  $\alpha = 1$ ,  $i = 2$ .

Значення  $K$  може бути обчислене за допомогою співвідношення:

$$K = \frac{R(T_{зам}^o)^2}{1000 \cdot \lambda} ,$$

тут  $\lambda$  – питома теплота плавлення чистого розчинника (Дж/г).

На практиці закони криоскопії використовують для визначення концентрації розчиненої речовини. Застосовуються вони крім того й у лабораторній практиці для вирішення двох типів задач.

Перший тип задач пов'язаний із знаходженням молекулярної маси невідомого неелектроліту.

В цьому випадку використовують співвідношення:

$$\Delta T_{зам} = K \cdot C = K \cdot \frac{m}{M^o} ,$$

$$M^o = K \cdot \frac{m}{\Delta T_{зам}} ,$$



тут  $m$  – обрана наважка досліджуваної речовини в грамах, яка розчинена в 1000 г розчинника;  $M^0$  – молекулярна маса, г/моль.

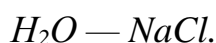
Інший тип задач відноситься до електролітів. Рівняння  $\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot C$  використовують для визначення ступеня дисоціації електролітів у розчині з відомою молекулярною масою.

$$\Delta T_{зам} = [1 + \alpha(a - 1)] \cdot K \cdot C.$$

На практиці вимірюють  $T_{зам}$ , а величину  $T_{зам}^0$  беруть із довідника.

### 5.11 Температура кипіння розчину

З практичної точки зору найбільший інтерес викликає залежність температури кипіння ( $T_{кип}$ ) бінарного розчину від вмісту в ньому нелеткої речовини. Наприклад, система:



**Температурою кипіння** рідини називається така температура, за якої рівноважний тиск пари (газової фази) над даною рідиною дорівнюватиме зовнішньому тиску. Оскільки зовнішній тиск може бути практично будь-яким,  $T_{кип}$  у такий спосіб не може бути величиною визначеною і не є фізичною константою речовини (чистої рідини або розчину). За фізичну константу речовини приймається **точка кипіння** – температура кипіння за зовнішнього тиску, що дорівнює одній фізичній атмосфері.

Для реальної технології температура кипіння розчину для певного тиску в реакторі є важливою характеристикою: вона визначає верхню межу робочої температури процесу, у котрому небажано закипання розчину. Область робочих температур процесу, коли система повинна знаходитись тільки в рідкому стані, знаходиться в межах  $T_{зам} \div T_{кип}$ .

Введемо такі позначення:  $T_{кип}$  – температура кипіння розчину за певної величини тиску в системі;  $T_{кип}^0$  – температура кипіння чистого розчинника за стандартного тиску.

Якщо система складається з леткого розчинника і нелеткої розчиненої речовини, то  $T_{кип}$  розчину завжди вища від  $T_{кип}^0$  чистого розчинника:

$$T_{кип} > T_{кип}^0.$$

Якщо розглядати нескінченно розведені розчини неелектролітів, то для них підвищення температури кипіння розчину являється функцією концентрації. Величина  $T_{кип} - T_{кип}^0 = \Delta T_{кип}$  називається підвищенням температури кипіння розчину.

$$\Delta T_{кип} = E \cdot C,$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини в моляльностях;  $E$  – постійний множник, який називається ебуліоскопічною постійною. Він не залежить від природи розчиненої речовини і її концентрації, а визначається тільки природою розчинника, довідкова величина.

Для електролітів (нелетких)  $\Delta T_{\text{кун}}$  виявляється ще більшою: на величину  $i$  – ізотонічний коефіцієнт. Таким чином:

$$\Delta T_{\text{кун}} = i \cdot E \cdot C;$$

$$i = 1 + \alpha(a - 1),$$

$i$  – завжди більший від одиниці для електролітів.

Величина  $E$  може бути також розрахована з допомогою формули:

$$E = \frac{R(T_{\text{кун}}^0)^2}{1000 \cdot r},$$

де  $r$  – питома теплота випаровування чистого розчинника (Дж/г).

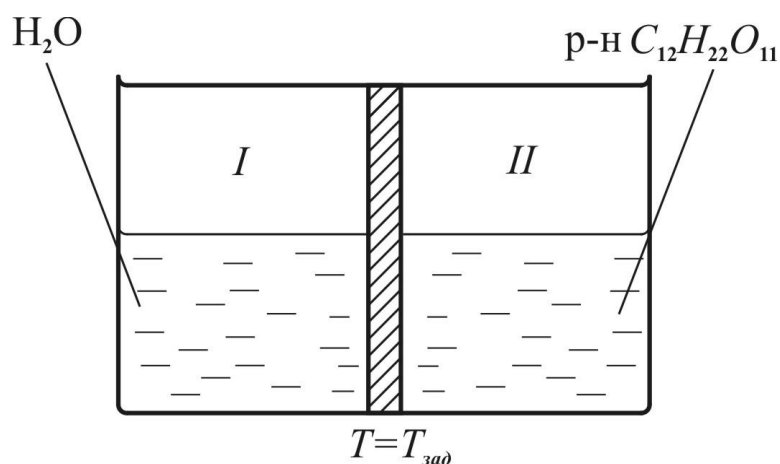
Наведені закономірності використовують також у лабораторній практиці для вирішення трьох типів задач, розглянутих у попередній темі (визначення  $M^0$  досліджуваного неелектроліту, визначення ступеня дисоціації досліджуваного електроліту і визначення концентрації розчинених речовин).

## 5.12 Осмотичний тиск розчинів

**Осмозом** називають процес самочинного переходу розчинника в розчин, відділений від нього напівпроникною перегородкою (мембраною).

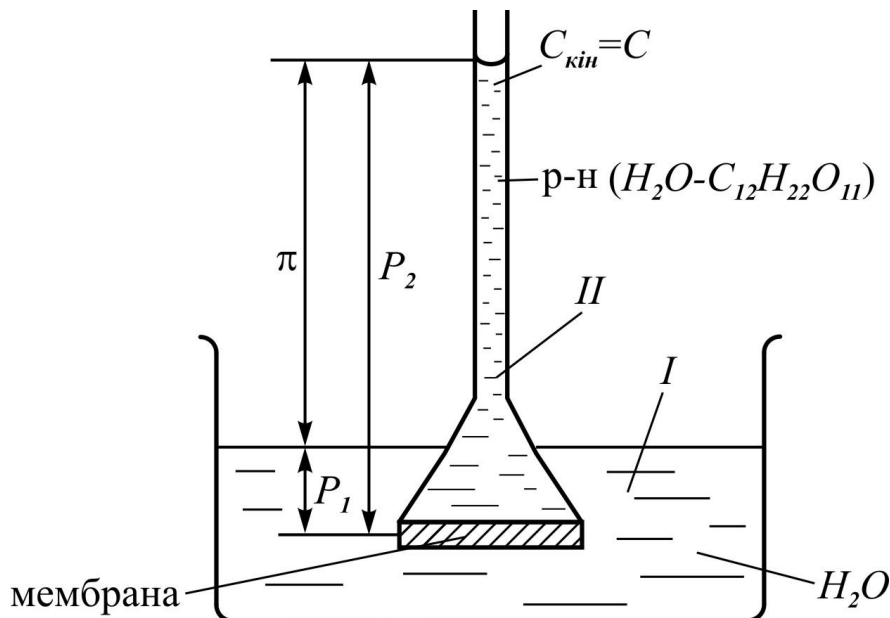
Мембрана являє собою пластину або оболонку з наскрізними порами певних розмірів. Розміри каналів повинні трохи перевищувати розмір молекули розчинника і бути меншими в порівнянні з розміром молекул (або іонів) розчиненої речовини. Наприклад, система  $H_2O - C_{12}H_{22}O_{11}$ , або вода – цукор. Мембрана виявляється проникною для молекул  $H_2O$  і непроникною для часток цукру.

Відповідно до термодинаміки фазових рівноваг у такій системі може бути встановлена лише часткова фазова рівновага (тільки відносно розчинника, як компонента системи, а не повна фазова рівновага). Стосовно до розчиненої речовини (як до компонента системи) фазова рівновага за наявності мембрани фізично не може бути реалізована. Схематично така система зображена на рис.



У системи в цьому випадку є можливість вирівняти термодинамічну активність води в обох частинах. Рівність  $(a_{H_2O})_1 = (a_{H_2O})_2$  – термодинамічний стимул для явища осмосу.

Явище осмосу спостерігається і вивчається за допомогою такого приладу:



На початку досліду результуючий потік чистої води буде направлятися через мембрану у внутрішню посудину. Рівень води в ній буде підвищуватися, і буде зростати  $P_2$  (величина гідростатичного тиску на мембрану з боку розчину).

Величина  $P_1$  практично незмінна в досліді, вона являє собою гідростатичний тиск на мембрану з боку чистого розчинника.

З ростом  $P_2$  результуючий потік води у внутрішню посудину буде зменшуватися і по мірі досягнення системою термодинамічної рівноваги стане рівним нулю. У стані рівноваги швидкість переходу молекул  $H_2O$  в обидві сторони через мембрану буде однаковою. Таким чином, рівновага в цій системі, як і всякій іншій, виявляється динамічною.

У стані рівноваги досягається лише часткова фазова рівновага в системі відносно розчинника ( $H_2O$ ):

$$((a_{H_2O})_1)_{P_1} = ((a_{H_2O})_2)_{P_2}.$$

Величина різниці гідростатичних тисків  $\pi = P_2 - P_1$  у цьому випадку називається **осмотичним тиском**. Осмотичний тиск  $\pi$  – рівноважна характеристика.  $C_{кін}$  – рівноважна (кінцева) концентрація розчину в другій посудині.

Якщо розчин у внутрішній посудині залишається ще нескінченно розведеним, то для розчиненої речовини неелектроліту для стану рівноваги маємо:

$$\pi = C \cdot R \cdot T,$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини (моль/л)

Величина осмотичного тиску може виражатись в атмосферах  $[\pi] = \text{атм}$ , якщо універсальна газова стала дорівнює  $R = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм}/\text{моль}\cdot\text{К}$ . Якщо ж  $R = 8,314 \text{ Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}$ , а концентрація розчиненої речовини виражається в моль/м<sup>3</sup>, то величина осмотичного тиску буде виражена в Паскалях (Па).

Осмотичний тиск  $\pi$  навіть для помірних концентрацій розчину виявляється досить значною величиною. Наприклад, для кімнатної температури  $T = 298 \text{ К}$  у випадку концентрації розчиненої речовини  $C = 1 \text{ моль/л}$  величина осмотичного тиску досягає значення  $\pi = 25 \text{ атм}$ , що приблизно дорівнює 250 м водяного стовпа.

З виразу для  $\pi$  випливає, що осмотичний тиск для розчинів неелектролітів не залежить від природи як розчиненої речовини, так і розчинника.

Для розчинів електролітів величина  $\pi$  при рівних концентраціях із неелектролітами виявляється більшою. У цьому випадку вона задається співвідношенням:

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T,$$

(означальне рівняння для ізотонічного коефіцієнта  $i$  див. у темах 6.10 та 6.11)

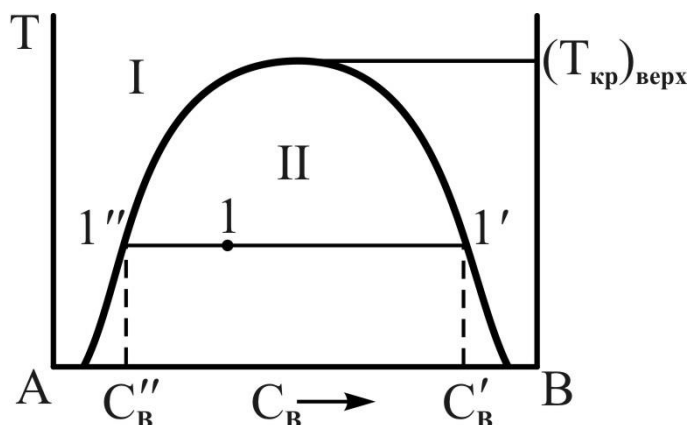
Осмотичний тиск  $\pi$  грає важливу роль у природі і використовується в техніці. У природі осмотичний тиск регулює життєдіяльність рослин і тварин.

### 5.13 Рідини, що не змішуються

Якщо дві рідини за обраною температурою характеризуються обмеженою взаємною розчинністю, то в рівноважному стані в системі виявиться два шари рідин, взаємно насичених одна одною.

У загальному випадку в теорії розчинів під **рідинами, що не змішуються**, розуміють рідини, що характеризуються обмеженою взаємною розчинністю.

Якщо вибрати систему з двох таких рідин  $A$  і  $B$ , то всю сукупність фазових рівноваг у такій системі можна представити діаграмою, зображеною на рис.



У області I система складається з 1 шару рідини ( $A+B$ ). У області II система складається з двох взаємнонасичених рідин. Кожна з цих рідин

двокомпонентна, тобто в кожній із них знаходяться у відповідному співвідношенні компоненти  $A$  і  $B$ .

Для встановленого складу співіснуючих рідин в області II необхідно через задану фігуративну точку (із заданими координатами  $C_B$  і  $T$ ) провести горизонталь до перетинання з обома гілками “купола” діаграми. Перетинання горизонталі з гілками “купола” дає точки, абсциси яких відповідають складам співіснуючих за заданої температури рідин.

Точка  $1''$  задає склад рідини на основі компонента  $A$  (він однозначно задається концентрацією  $C_B''$ ). Точка  $1'$  відповідає рідині системи на основі компонента  $B$ . Її склад задається величиною  $C_B'$ .

Інтервал  $C_B'' - C_B'$  називається інтервалом розшарування системи для заданої температури  $T$ .

Величина температури, що відповідає найвищій точці “купола” позначається як  $(T_{кр})_{верх}$  і називається верхньою критичною температурою розшарування. Вище від цієї температури в системі спостерігається необмежена взаємна розчинність рідин  $A$  і  $B$  у рідкому стані. З діаграми видно, що зі зниженням температури системи інтервал розшарування зростає, що фізично означає зменшення взаємної розчинності рідин  $A$  і  $B$  у рідкому стані.

Відповідно до другого закону теорії фазових рівноваг термодинамічна активність будь-якого компонента системи повинна бути однакою у всіх співіснуючих фазах. Отже, для двокомпонентної системи, у якій утворюються дві рідини, що не змішуються, умова рівноваги може бути записана в такий спосіб:

$$\begin{aligned}(a_A)_{p_1} &= (a_A)_{p_2}; \\ (a_B)_{p_1} &= (a_B)_{p_2}.\end{aligned}$$

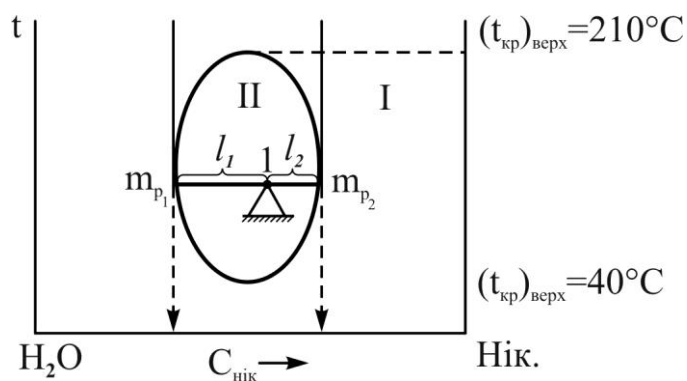
В наведених рівняннях величини  $(a_A)_{p_1}$ ,  $(a_A)_{p_2}$ ,  $(a_B)_{p_1}$ ,  $(a_B)_{p_2}$  – термодинамічні активності компонентів  $A$  і  $B$  відповідно в рідинах 1 і 2.

Природа розшарування рідини пов'язана з енергією міжмолекулярної взаємодії (стосовно до молекулярних рідин)

$$\mathcal{E}_{A-A} > \mathcal{E}_{A-B} < \mathcal{E}_{B-B}.$$

З останньої нерівності випливає, що повне змішування компонентів  $A$  і  $B$  у даному випадку термодинамічно не вигідне.

У деяких системах на діаграмі фазових рівноваг можуть існувати дві критичні температури розшарування. Крім верхньої критичної температури розшарування, показаної на попередньому малюнку, у системі може існувати і нижня критична температура розшарування. Зазначена особливість спостерігається, наприклад, у системі: вода – нікотин. Для зазначеної системи діаграма фазових рівноваг може бути подана таким рисунком:



У області II система двофазна, складається з двох взаємно насичених рідин. Область I – область однофазної рідини.

За температур вищих від  $(t_{кр})_{верх}$  і нижчих від  $(t_{кр})_{нижн}$  обрані рідини мають необмежену взаємну розчинність.

У області II за допомогою горизонталі, проведеної через задану фігуративну точку, можуть бути знайдені склади співіснуючих рідин. Кількісне співвідношення компонентів рідин в області II розраховуються за допомогою правила важеля:

$$\begin{cases} m_{заг} = m_{p_1} + m_{p_2} \\ m_{p_1} \cdot l_1 = m_{p_2} \cdot l_2 \end{cases}$$

Для вирішення системи рівнянь необхідно мати задане значення загальної маси системи  $m_{заг}$  і знайдені за допомогою діаграми значення  $l_1$  і  $l_2$  (у будь-яких одиницях довжини).

Особливості закономірностей формування рівноважної парової фази в системі з двох рідин, що не змішуються, описані у темі “Газова фаза над розчинами”.

### 5.14 Обмежена взаємна розчинність газів

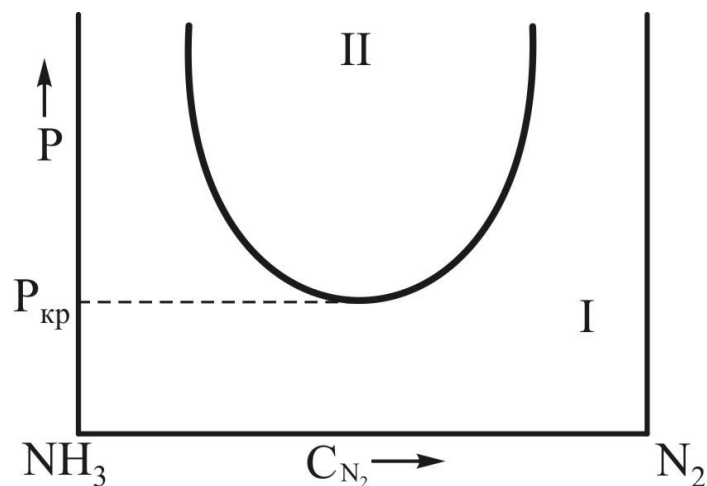
На відміну від ідеального газу всі реальні гази характеризуються певною енергією міжчасткової взаємодії.

Величина сил взаємного притягання або відштовхування між частками залежить від природи газу. Нееквівалентність цих взаємодій для різноманітних газів теоретично припускає існування й у газових сумішах явища розшарування.

Таке припущення було висловлене Ван-дер-Ваальсом наприкінці XIX сторіччя, проте експериментальне виявлення цього явища було здійснено в 1941 році на системі  $NH_3 - N_2$ . У загальному випадку явище розшарування газових сумішей можна спостерігати для більшості реальних систем внаслідок достатньо високого тиску. За високого стиснення газу газова суміш може розпадатися на два або більше число шарів газових розчинів, що не змішуються.

У найпростішому випадку, у системі, що складається з двох газів, можливе одержання тільки двох газових шарів, що не змішуються. Для такої

двокомпонентної системи, для ізотермічних умов ( $T = T_{зад}$ ) діаграма фазових рівноваг має такий вигляд:



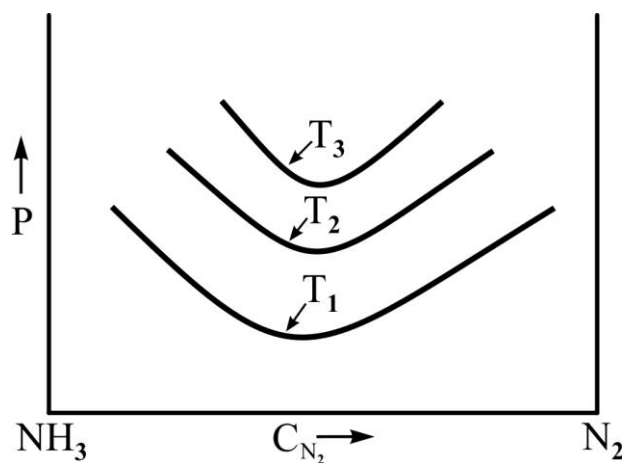
I – область однофазної газової суміші; II – область двофазної системи (система в цій області являє собою два взаємно насичені газові шари, які не змішуються, розташовані в порядку зменшення їхніх густин).

На цій діаграмі  $P_{кр}$  – критичний тиск розшарування, він зростає з ростом температури  $T$  газової суміші. Наприклад, у даному прикладі при  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2500\text{ мПа}$ .

У області II склади співіснуючих газових шарів, а також кількісні співвідношення їхніх складів знаходяться так само, як описується в попередній темі.

Природа розшарування газових сумішей аналогічна такій для процесів розшарування рідин.

Процеси розшарування газових сумішей полегшуються зі зниженням температури (при цьому, як показано на рис., знижується  $P_{кр}$ ). Зазначена закономірність використовується на практиці для розділення газів.



Якщо газова багатокомпонентна суміш може бути достатньо сильно стиснута, то в загальному випадку вона може розпастися на декілька газових

шарів. Подальше підвищення тиску призводить до того, що число газових шарів може зростати.

У будь-якій багатошаровій газовій системі також виконується основне термодинамічне правило: термодинамічна активність будь-якого газу системи однакова у всіх співіснуючих шарах.

### 5.15 Закон розподілу компонентів між рідинами, що не змішуються

Виберемо для розгляду найпростішу систему, що складається з двох рідин, що не змішуються, 1 і 2. Введемо в систему якийсь  $i$ -тий компонент, що має помітну розчинність в обох рідинах.

За заданої температури ( $T = T_{зад}$ ) після досягнення досліджуваною системою термодинамічної рівноваги, речовина  $i$  повинна розподілятися між двома рідинами таким чином, щоб виконувалась умова:

$$(a_i)_1 = (a_i)_2.$$

Якщо обидва розчини, що утворилися в системі, являються нескінченно розведеними, то наведене співвідношення з використанням закону Генрі може бути подано в такому вигляді:

$$(K_i C_i)_1 = (K_i C_i)_2,$$

де  $K_i$  – коефіцієнт Генрі;  $C_i$  – концентрація розчиненого компонента.

Після деякого перетворення останньої рівності одержимо таку пропорцію:

$$\frac{(C_i)_1}{(C_i)_2} = \frac{(K_i)_2}{(K_i)_1}$$

Якщо відношення коефіцієнтів Генрі виразити через нову константу  $K_i$ , то остаточно одержимо:

$$\frac{(C_i)_1}{(C_i)_2} = K_i.$$

Останній вираз називають законом розподілу, в якому  $K_i$  – коефіцієнт розподілу.  $K_i$  залежить від природи обох рідин системи, природи розчиненої речовини, температури. Він не залежить від  $(C_i)_1$  і  $(C_i)_2$  (в області виконаності закону Генрі для кожної рідини).

Наведена форма закону розподілу справедлива лише для тих випадків, коли форма існування розчиненої речовини однакова в обох рідинах. У хімічній термодинаміці розрізняють такі форми існування розчинених речовин у рідині: молекулярну, атомну й іонну. Наприклад, для йоду у водяних розчинах форма існування  $J_2$  – молекулярна;  $NaCl$  – іонна форма; металів ( $Me$ ) в металевих розплавах – атомна.

Якщо форма існування розчиненої речовини не однакова в рідинах системи, то закон розподілу приймає ускладнений вигляд:

$$\frac{(C_i)_1^n}{(C_i)_2} = K_i,$$



де  $n$  – залежить від природи рідин і розчиненої речовини, від температури; від концентрацій розчиненої речовини в обох шарах ( $C_i$ ) не залежить.

Остання форма закону розподілу сповна виконується також тільки для нескінченно розведених розчинів.

Коефіцієнт розподілу  $K_i$  – безрозмірна величина, може приймати позитивне значення, як менше, так і більше від одиниці ( $K_i < 1$ ,  $K_i > 1$ ).

На практиці вибирають таку комбінацію речовин, яка забезпечувала б:  $K_i \gg 1$  або  $K_i \ll 1$ .

Якщо  $i$ -тий компонент має обмежену розчинність в обох рідинах системи, то  $K_i$  може бути визначений зі співвідношення:

$$K_i = \frac{(C_i^0)_1}{(C_i^0)_2},$$

у котрому  $(C_i^0)_1$  і  $(C_i^0)_2$  – розчинності  $i$ -того компонента в першій і другій рідині при заданій температурі  $T = T_{зад}$ .

Закон розподілу широко використовують на практиці в різноманітних екстракційних процесах. Наприклад, для вилучення якогось продукту реакції, що утворюється в процесі у вигляді компонента розведеного розчину. У цьому випадку застосовують спеціально підібрані органічні розчинники, що забезпечують співвідношення:

$$\frac{(C_i)_{орг}}{(C_i)_{H_2O}} \gg 1.$$

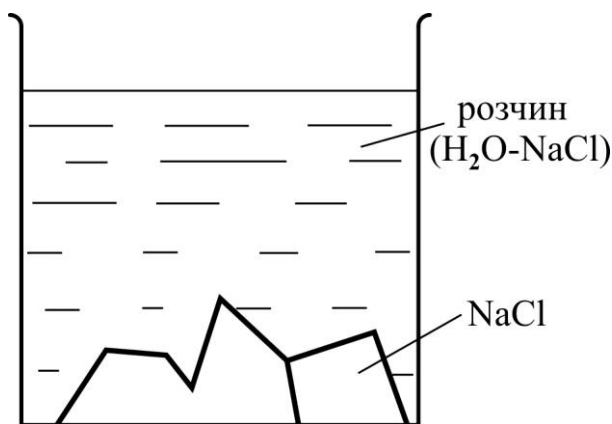
Невеличкими об'ємами органічної рідини практично цілком можна вилучати корисний продукт.

У дослідницькій практиці закон розподілу використовують для визначення коефіцієнтів активностей  $i$ -того компонента в одній з рідин (якщо відомий такий для другої).

Закон розподілу використовується і для визначення розчинності  $i$ -того компоненту в одній рідині (якщо відома така для іншої рідини).

### 5.16 Насичені розчини в системах рідина – тверде тіло

Зазначені розчини широко застосовуються на практиці. Звичайно така система в рівноважному стані представляється двома фазами, наприклад, система типу: рідкий насичений розчин в присутності кристалів (надлишку) розчиненої речовини (як зображено на рис.).



Для таких систем умовою рівноваги є рівність термодинамічної активності розчиненої речовини, що знаходиться як у рідкому розчині, так і у формі чистих кристалів за заданої температури  $T_{зад}$ . Для системи  $H_2O - NaCl$

$$(a_{NaCl})_{кр} = (a_{NaCl})_{р-н} = 1$$

З іншого боку маємо:

$$(a_{NaCl})_{р-н} = \gamma_{NaCl} \cdot C_{NaCl}^0,$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт активності;  $C^0$  – розчинність в обраному розчиннику за заданої температури  $T_{зад}$ . У загальному випадку  $(C_i^0)$  – розчинність твердої речовини в обраному розчиннику за заданої температури  $T$ , залежить від: природи розчинника, природи розчиненої речовини, температури.

Температурна залежність  $(C_i^0)$  задається рівнянням Арреніуса виду:

$$(C_i^0)_T = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}},$$

де  $A$  – передекспоненційний множник, що залежить від природи системи і не залежить від температури;  $\Delta H$  – теплота розчинення  $i$ -того компонента в даній рідині, Дж/моль.

У практичних розрахунках дана залежність іноді задається такою формою рівняння Арреніуса:

$$\ln C_i^0 = B - \frac{C}{T},$$

де  $B$  і  $C$  – коефіцієнти, що залежать від природи системи, але не залежать від температури.

## 6 КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

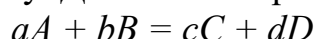
### 6.1 Швидкість хімічної реакції

**Хімічною кінетикою** або просто **кінетикою** називається розділ фізичної хімії, у якому розглядаються швидкості протікання хімічної реакції в залежності від її природи і різних фізичних факторів зовнішнього середовища.

У хімічній кінетиці розглядаються такі основні кількісні характеристики: швидкість хімічної реакції, константа швидкості хімічної реакції, молекулярність хімічної реакції, порядок хімічної реакції, температурний коефіцієнт швидкості, енергія активації. Та частина хімічної кінетики, що розглядає взаємозв'язок перелічених вище характеристик, називається **формальною кінетикою**.

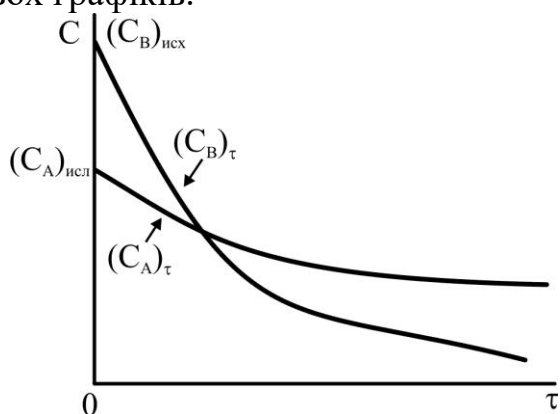
У формальній кінетиці не розглядається механізм протікання хімічної реакції. Під механізмом хімічної реакції в хімічній кінетиці розуміється сукупність усіх стадій процесу, розглянутого на молекулярному й атомарному рівнях, послідовність їхнього протікання. Більшість хімічних реакцій (включаючи найпростіші газові) здійснюються складними багатостадійними шляхами. Більшість стадій хімічних реакцій являють собою фізичні процеси, і лише одна, максимум три стадії, виявляються суто хімічними стадіями, в основі яких лежать власне хімічні взаємодії. Основна хімічна стадія в будь-якій багатостадійній хімічній реакції називається **елементарним актом** хімічної реакції.

Основною кількісною характеристикою, яка розглядається у формальній хімічній кінетиці, є **швидкість хімічної реакції**. Взагалі величина швидкості хімічної реакції виражається через зміну концентрації якого-небудь  $i$ -того реагенту реакції в одиницю часу. Для хімічної реакції виду

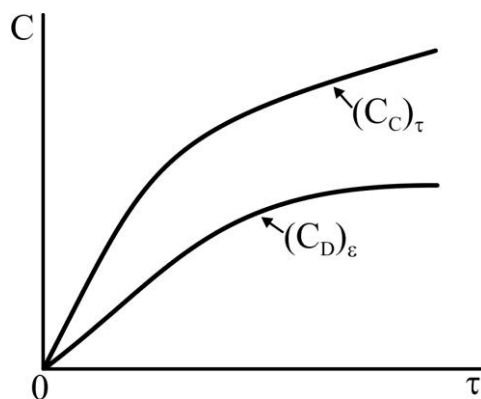


швидкість хімічної реакції (як прямої, так і зворотної) може бути виражена через концентрацію будь-якого реагенту.

Розглянемо особливості вираження швидкості прямої хімічної реакції через зміну концентрації будь-якого з реагентів. Часові залежності концентрації реагентів для даної реакції можуть бути представлені у вигляді двох графіків.

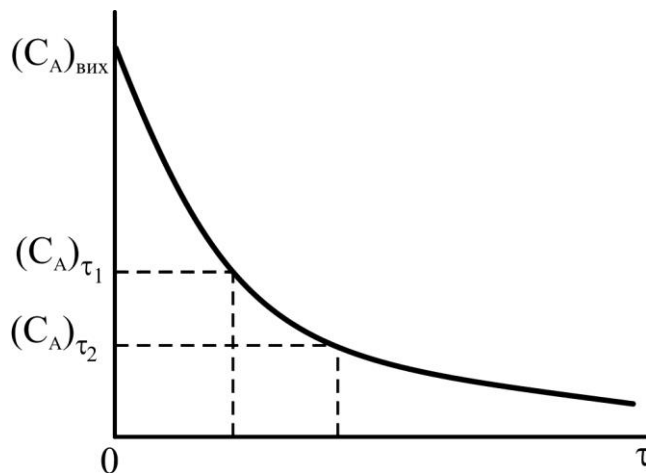


Для вихідних реагентів



Для продуктів хімічної реакції

На наведених графіках  $(C_A)_t$ ;  $(C_B)_t$ ;  $(C_C)_t$ ;  $(C_D)_t$  – поточні концентрації для заданого моменту часу для відповідних реагентів. У найпростішому випадку за допомогою одного з подібних графіків легко може бути обчислена середня швидкість прямої хімічної реакції для заданого відрізка часу, а саме від  $\tau_1$  до  $\tau_2$ , як показано на рис.



Розглянемо часову залежність концентрації реагенту  $A$ . З урахуванням прийнятих позначень середня швидкість прямої хімічної реакції може бути представлена співвідношенням

$$v_{\text{сеп}} = -\frac{(C_A)_{\tau_2} - (C_A)_{\tau_1}}{\tau_2 - \tau_1},$$

у якому знак "-" у правій частині рівняння вводиться у зв'язку з тим, що для вихідних реагентів завжди має місце нерівність:

$$(C_i)_{\tau_2} < (C_i)_{\tau_1}.$$

Приймаючи до уваги фізичний зміст середньої швидкості  $v_{\text{сеп}}$ , поточна швидкість хімічної реакції виражається через зміну концентрації одного з реагентів, тобто вона може бути визначена таким рівнянням:

$$v_{\tau} = -\frac{dC}{d\tau},$$

де  $v_{\tau}$  – швидкість хімічної реакції для заданого моменту часу  $\tau$ ,  $C$  – концентрація одного з вихідних реагентів.

Міркуючи подібним чином, можна показати, що поточна швидкість прямої хімічної реакції, що виражається через концентрацію одного з продуктів реакції може бути визначена таким рівнянням:

$$v_{\tau} = \frac{dC}{d\tau},$$

Узагальнюючи обидва отримані вирази, одержимо :

$$v_{\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

Отриманий вираз для швидкості хімічної реакції не має стандартної розмірності. Фактична розмірність швидкості хімічної реакції визначається

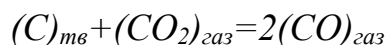
вибором розмірності для концентрації  $C$  та для часу  $\tau$ . Найчастіше на практиці для вираження концентрації та часу використовуються відповідно такі розмірності  $[C] = \text{моль/л}$ ;  $[\tau] = \text{хв}$ . У деяких випадках концентрація  $C$  виражається в будь-якій іншій зручній одиниці, а час  $\tau$  – в секундах, годинах, добах, роках.

З досвіду відомо, що виведене визначальне рівняння швидкості у вигляді

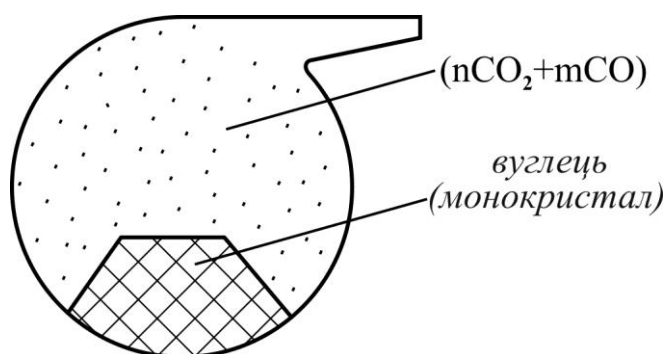
$$v_{\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

може бути застосованим тільки для строго гомогенних хімічних реакцій, що протікають у газових або в рідких фазах. У таких гомогенних хімічних реакціях процес здійснюється у всьому об'ємі системи.

У гетерогенних реакціях власне хімічна реакція протікає тільки на міжфазних поверхнях. Наприклад: найпростіша гетерогенна хімічна реакція



протікає тільки на поверхнях кристалів вуглецю (схематично показано на рис.):



У такій реакції хімічний процес цілком локалізується на зовнішній поверхні кристалу. Швидкість реакції на міжфазній границі також може бути виражена через концентрації газових реагентів реакції. Оскільки експериментальне визначення концентрацій реагентів в місцях, де локалізується гетерогенна хімічна реакція, складне, на практиці швидкість гетерогенної хімічної реакції виражається через зміну об'ємних концентрацій, віднесених до одиниці поверхні міжфазної границі. З урахуванням цієї обставини визначальне рівняння для швидкості прямої гетерогенної реакції має такий вигляд:

$$v_{\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau \cdot S_{\tau}},$$

де  $S_{\tau}$  – загальна поточна площа міжфазної границі, на якій зосереджена хімічна реакція,  $C$  – концентрація одного з реагентів газової або рідкої фази, що знаходяться в об'ємі. Наприклад: для реакції, що розглядається,

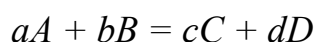
$$v_{\tau} = - \frac{dC_{(CO_2)_{газ}}}{d\tau \cdot S_{\tau}}.$$

На практиці часова залежність концентрації реагентів може бути отримана з використанням точок, отриманих шляхом аналізу відібраних проб через визначений час  $\tau$ . У цьому випадку всяке поточне значення швидкості для  $\tau_1$  може бути визначене: методом графічного диференціювання (у точці  $\tau_1$  швидкість хімічної реакції дорівнює тангенсу кута нахилу  $\alpha$  дотичної до кривої графіка часової залежності концентрації  $C = f(\tau)$ ).

Подібна залежність  $C = f(\tau)$  для будь-якого обраного реагенту може бути отримана за допомогою сучасних аналізаторів у вигляді кривої (як показано нижче на рис.).

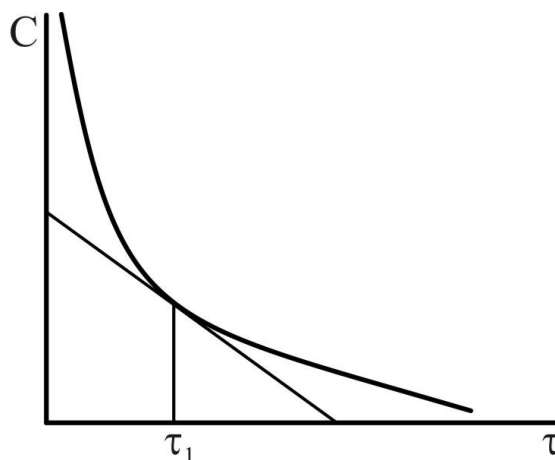
На практиці для з'ясування поточних значень швидкості вибирають той реагент, вміст якого за даних умов може бути визначений швидко і з достатньою точністю.

Для хімічної реакції:



у загальному випадку швидкість її протікання може бути визначена як швидкість зміни вмісту будь-якого з її реагентів, що співвідносяться між собою в такий спосіб:

$$v_{\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{a}{b} \cdot \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{a}{c} \cdot \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{a}{d} \cdot \frac{dC_D}{d\tau}.$$



Означальне рівняння для швидкостей зворотної хімічної реакції принципово є таким же.

У загальному випадку швидкість хімічної реакції залежить від таких факторів: від природи хімічної реакції, від поточних концентрацій реагентів процесу, від температури, від тиску (практично тільки для газових реакцій).

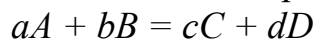
## 6.2 Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів. Закон діючих мас. Хімічна рівновага

Залежність швидкості хімічної реакції від її природи з відомих причин не піддається узагальненому аналізу. Залежність

$$v_{\tau} = f(C_i)_{\tau}$$

може бути визначена тільки за постійної температури; тому всі аналітичні формули залежності  $v_\tau = f(C_i)_\tau$  є ізотермами.

Гранично загальної формули відображення залежності в цій області кінетики так само не існує, оскільки число вихідних реагентів залежить від специфічно реалізованої реакції. Якщо хімічна реакція задана у вигляді:



за температури  $T$ , то швидкість прямої реакції буде виражатись:

$$(v_\tau)_T = K_T \cdot (C_A)_\tau^a \cdot (C_B)_\tau^b,$$

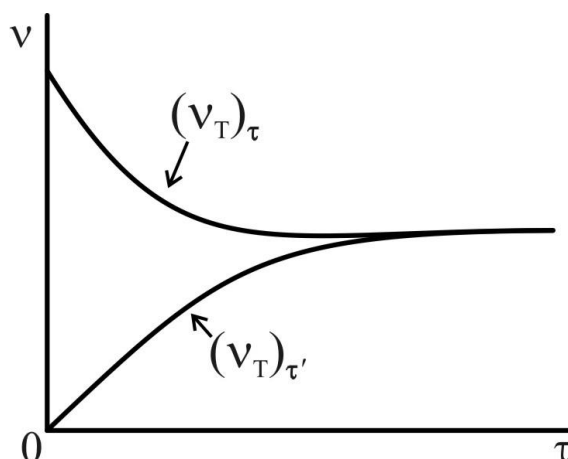
де  $(v_\tau)_T$  – швидкість даної прямої хімічної реакції для моменту часу  $\tau$  за заданої температури  $T$ ;  $K_T$  – константа швидкості хімічної реакції (від  $T$  не залежить);  $a, b$  – стехіометричні коефіцієнти відповідних реагентів  $A$  і  $B$ .

Аналогічно для зворотної хімічної реакції:

$$(v'_\tau)_T = K_T \cdot (C_C)_\tau^c \cdot (C_D)_\tau^d.$$

Приведені аналітичні вирази для залежності швидкості хімічної реакції від концентрації відповідних реагентів носять назву – **закону дії мас** (не переплутувати з законом діючих мас).

Графічні часові залежності швидкостей прямої і зворотної реакцій у типовому випадку можуть бути представлені таким рисунком:



Криві графіка наочно показують, що з часом від моменту початку реакції швидкість прямої реакції зменшується, разом з тим безупинно зростає швидкість зворотної реакції. У той час, коли швидкості прямої і зворотної реакцій виявляються однаковими настає стан хімічної рівноваги. Для будь-якого випадку протікання хімічної реакції можливі лише два варіанти:

звичайний плин реакції

$$(v_\tau)_T > (v'_\tau)_T;$$

стан рівноваги

$$(v_\tau)_T = (v'_\tau)_T.$$

Останній варіант дозволяє знайти зв'язок між константою рівноваги та константами прямої і зворотної реакції. Нехай  $C_A, C_B$  – концентрації вихідних реагентів,  $C_C, C_D$  – концентрації продуктів реакції. З урахуванням прийнятих

позначень виразимо швидкості прямої і зворотної реакцій з використанням закону дії мас. Пам'ятаючи про те, що температура невідома, опустимо відповідний індекс при позначенні. При цьому одержимо для швидкості прямої реакції:

$$v_1 = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b;$$

для зворотної реакції:

$$v_2 = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d.$$

Тоді для стану рівноваги маємо:

$$K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d.$$

Далі одержуємо:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

Відношення констант є так само константа:

$$\frac{K_1}{K_2} = K_C.$$

Таким чином отримуємо вираз для закону діючих мас для розглянутої реакції

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

Отже, можна бачити, що константа хімічної реакції безпосередньо пов'язана з константами швидкостей прямої і зворотної реакції. Отриманий вираз для закону діючих мас є не універсальною формою, а окремою, а саме, у варіанті  $K_C$ .

Аналізуючи далі отримані залежності можна дійти до висновку, що більш повною й універсальною формою закону дії мас для обраних реакцій повинні бути співвідношення:

$$v_1 = K_1 \cdot (a_A^a)_\tau \cdot (a_B^b)_\tau;$$

$$v_2 = K_2 \cdot (a_C^c)_\tau \cdot (a_D^d)_\tau,$$

у яких величини  $a_A, a_B, a_C, a_D$  – поточні термодинамічні активності відповідних реагентів реакції. З тієї причини, що визначення поточних термодинамічних активностей це досить складна задача, закон дії мас у такій формі практично не використовується для розрахунків. Отже надалі закон дії мас для реакції



ми будемо застосовувати у вигляді:

$$v = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c,$$

де  $C_i$  – концентрація реагента; коефіцієнти  $a, b, c$  називаються порядками реакції відносно відповідних реагентів,  $K$  – константа швидкості хімічної реакції. Величина  $K$  залежить від тих же факторів, що і величина  $v$ , за винятком поточних концентрацій реагентів, тобто від  $C_i$ .

Наведений вираз для закону дії мас називається **основним кінетичним рівнянням хімічної реакції**.



Фізичний зміст константи  $K$  може бути виявлений, якщо для заданого моменту часу реакції концентрації усіх реагентів дорівнюють одиниці (для вибраної системи розмірностей), тобто  $C_A = C_B = C_C = 1$ . Отже, в такому випадку

$$v = K.$$

У зв'язку з цим іноді константу швидкості  $K$  називається питомою швидкістю хімічної реакції. З універсальної форми закону дії мас випливає також, що розмірність  $K$  залежить від стехіометричного рівняння реакції і відповідних значень порядку реакції відносно окремих реагентів. Тому стандартної розмірності для  $K$  не існує.

У переважній більшості випадків константа швидкості хімічної реакції визначається дослідним шляхом.

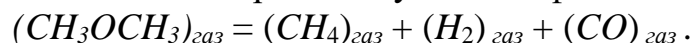
### 6.3 Молекулярність і порядок хімічної реакції

Існує певна кінетична класифікація реакцій. Основою для такої класифікації є два поняття: молекулярність хімічної реакції і порядок хімічної реакції.

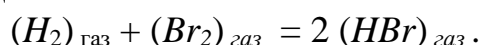
**Молекулярністю хімічної реакції** називається число, яке дорівнює числу молекул, що беруть участь в елементарному акті заданої хімічної реакції.

Звичайно під молекулярністю розуміють молекулярність для будь-якого окремо вибраного етапу багатостадійної хімічної реакції. За цією ознакою реакції поділяються на три типи.

**I. Мономолекулярні реакції.** У елементарному акті таких реакцій бере участь одна молекула. Найбільш типовими реакціями такого типу є реакції термічного розкладання багатьох речовин у газовій фазі. Наприклад:

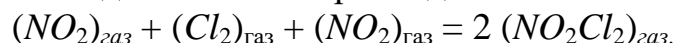


**II. Бімолекулярні реакції.** У елементарному акті таких реакцій беруть участь дві молекули. Наприклад:



Елементарний акт таких реакцій здійснюється шляхом зіткнення двох різнойменних молекул.

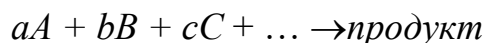
**III. Тримолекулярні реакції.** У реакціях такого типу в елементарному акті одночасно співударяються три молекули. Можливість такого процесу невелика. Тримолекулярні елементарні акти досить рідкісні і, як правило, протікають із порівняно низькими швидкостями. Наприклад:



У природі реакцій із молекулярністю більше трьох не спостерігається, це пов'язано з тим, що одночасне зіткнення чотирьох і більше молекул здійснюється із надзвичайно малою ймовірністю і, отже, із мізерно малою швидкістю.

Поняття **порядок хімічної реакції** у свою чергу розпадається на два поняття: **порядок хімічної реакції відносно окремого реагента** і **загальний порядок хімічної реакції**.

**Порядком хімічної реакції відносно даного реагента** називається число, що є показником степені, із якою концентрація даного реагента входить в основне кінетичне рівняння реакції. Наприклад, для прямої хімічної реакції виду



основним кінетичним рівнянням (для  $T = T_{\text{зад}}$ ) являється співвідношення

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}.$$

У наведеній рівності  $n_1$  – порядок даної хімічної реакції відносно реагента  $A$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – порядки реакції відносно реагентів  $B$  і  $C$ .

Через те, що більшість хімічних реакцій протікають багатостадійно, у загальному випадку порядки хімічної реакції відносно окремих реагентів не збігаються з їхніми стехіометричними коефіцієнтами. Отже, найчастіше спостерігаються такі нерівності:  $a \neq n_1$ ,  $b \neq n_2$ ,  $c \neq n_3$ . З урахуванням цієї обставини універсальною формою основного кінетичного рівняння для хімічних реакцій є вираз типу:

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}.$$

Порядки реакції відносно окремих реагентів можуть дорівнювати нулю або можуть приймати позитивні значення. В основному, порядки реакції відносно окремих реагентів визначаються емпірично.

**Загальним порядком хімічної реакції** називається величина, що дорівнює сумі порядків реакції відносно окремих реагентів. Ця величина позначається  $n_{\text{заг}}$ . Для аналізованої реакції маємо

$$n_{\text{заг}} = n_1 + n_2 + n_3.$$

Порядок хімічної реакції величина безрозмірна, вона залежить від природи хімічної реакції, від природи відповідного реагенту, від температури, від каталізатора або інгібітора, від тиску в реакційній суміші. Для багатьох реакцій для широких інтервалів температур спостерігається сталість порядків реакції. Сталість порядків реакції в цілому для реакції в певному інтервалі температур є свідченням незмінності механізму хімічної взаємодії у відповідній області температур.

#### 6.4 Хімічні реакції першого порядку

Для практичних розрахунків особливо важливо знати не так значення швидкості хімічної реакції, як значення поточних концентрацій для окремих реагентів. Такого роду залежності повинні пов'язувати вихідні і поточні концентрації реагентів з часом протікання реакції. Залежності такого типу, таким чином, повинні пов'язувати такі величини:  $C_0$  – вихідна концентрація даного компонента;  $C_\tau$  – його поточна концентрація;  $K$  – константа швидкості реакції;  $\tau$  – час, що пройшов від початку реакції.

Закономірності, що пов'язують ці величини, виявляються різноманітними для реакцій різного загального порядку. Найбільш простою є закономірність для хімічних реакцій першого порядку. Інтегральна форма кінетичного

рівняння першого порядку може бути виведена з використанням такого рівняння:

$$v_{\tau} = K \cdot C_{\tau}.$$

З іншого боку, за означенням, швидкість хімічної реакції дорівнює

$$v_{\tau} = -\frac{dC_{\tau}}{d\tau}.$$

Суміщаючи вихідні співвідношення отримаємо

$$K \cdot C_{\tau} = -\frac{dC_{\tau}}{d\tau}.$$

Оскільки для практичних розрахунків шукана залежність повинна бути в інтегральній формі, то отримане диференціальне рівняння повинне бути проінтегроване. Першою операцією для цього є поділ змінних; виконавши її одержимо:

$$K \cdot d\tau = -\frac{dC_{\tau}}{C_{\tau}}.$$

Для визначеного інтегрування необхідно розставити відповідні межі інтегрування. Почнемо з незалежної змінної, часу. Отже, час протікання реакції змінюється від значення 0 до деякого значення  $\tau$ . Залежна змінна, концентрація, змінюється від початкового значення  $C_0$  до відповідного моменту часу  $\tau$  значення  $C_{\tau}$ . Таким чином,

$$\int_0^{\tau} K \cdot d\tau = -\int_{C_0}^{C_{\tau}} \frac{dC_{\tau}}{C_{\tau}}.$$

В результаті інтегрування отримуємо такий вираз

$$K \cdot \tau = \ln C_0 - \ln C_{\tau} = \ln \frac{C_0}{C_{\tau}}.$$

Отримане співвідношення є кінетичним рівнянням реакції першого порядку в інтегральній формі. Отримане співвідношення справедливе для деякої фіксованої температури, отже рівняння

$$\ln \frac{C_0}{C_{\tau}} = K \cdot \tau$$

можна вважати рівнянням ізотерми.

Іноді в практичних розрахунках використовують трохи інші позначення концентрацій: початкова концентрація вихідного реагента  $C_0 = a$ ; поточна концентрація цього реагента  $C_{\tau} = a - x$ , де  $x$  – спад концентрації реагента для моменту часу  $\tau$ . В цьому випадку кінетичне рівняння реакції першого порядку в інтегральній формі має такий вигляд:

$$\ln \frac{a}{a-x} = K \cdot \tau.$$

У хімічній кінетиці швидкість хімічної реакції кількісно часто передається характеристикою  $\tau_{1/2}$ . Величина  $\tau_{1/2}$  називається **напівперіодом хімічної реакції** або **періодом напіврозпаду**. Величина  $\tau_{1/2}$  дорівнює такому

проміжку часу від початку реакції, за який вихідна концентрація реагентів зменшиться наполовину. Отже, маємо, якщо:  $\tau = \tau_{1/2}$ , то  $C_\tau = C_0/2$ .

Розрахунковий вираз величини  $\tau_{1/2}$  для реакції першого порядку знаходиться з відповідного кінетичного рівняння в інтегральній формі після підстановки значень відповідних величин, тобто:

$$\ln \frac{2 \cdot C_0}{C_0} = K \cdot \tau_{1/2}.$$

Остаточно одержимо вираз для напівперіоду хімічної реакції першого порядку:

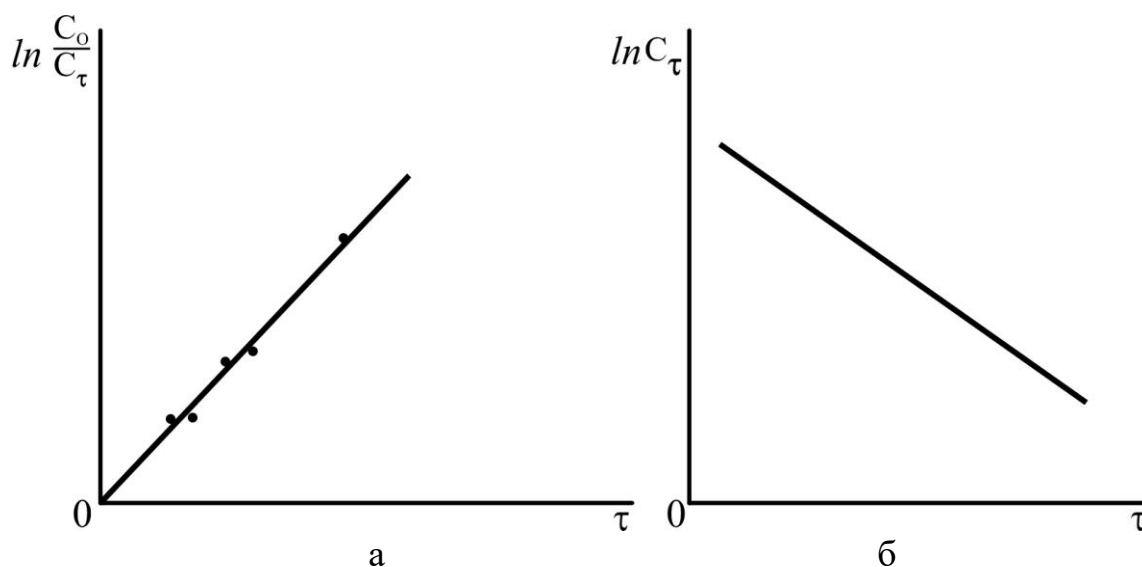
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K},$$

або

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{K}.$$

З отриманих кінетичних рівнянь для реакцій першого порядку випливає, що розмірність константи швидкості реакції першого порядку дорівнює  $[K] = [\tau]^{-1}$ , отже,  $[K] = c^{-1}; \text{хв}^{-1}; \text{год}^{-1}$ .

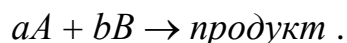
З кінетичного рівняння також випливає, що дослідні дані залежності поточної реакції реагента від часу можуть усереднюватись на графіку прямими лініями, якщо графік будується в координатах:  $\ln C_0 / C_\tau$  від  $\tau$  (рис. а), або  $\ln C_\tau$  від  $\tau$  (рис. б).



З нахилу прямих ліній, на подібних графіках, можуть бути обчислені значення констант швидкостей хімічних реакцій першого порядку.

## 6.5 Хімічні реакції другого порядку

Припустимо, що стехіометричне рівняння реакції другого порядку є таким:



У загальному випадку за законом дії мас основне кінетичне рівняння такої реакції визначається виразом:

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}.$$

Для спрощення наступних математичних перетворень приймаємо далі, що  $n_1 = n_2 = 1$ . Прийmemo також, що для будь-якого моменту часу  $\tau$  виконується умова  $C_A = C_B = C_\tau$ .

З урахуванням прийнятих припущень основне кінетичне рівняння реакції приймає вигляд:

$$v = K \cdot C_\tau^2.$$

Фізична суть прийнятих припущень полягає в тому, що ми допустили рівність для даної реакції її молекулярності і загального порядку хімічної реакції. Такі реакції здійснюються на практиці, якщо вони протікають у газовій або рідкій фазі одностадійно. Такі реакції відносяться до хімічних реакцій із простим (одностадійним) протіканням.

Для виведення інтегрального рівняння, що описує залежність поточних концентрацій реагенту від часу для реакцій другого порядку, як вихідні виберемо такі рівняння (отримане нами основне кінетичне рівняння для реакції другого порядку, а також визначальне рівняння для швидкості хімічної реакції):

$$v = K \cdot C_\tau^2;$$

$$v_\tau = -\frac{dC_\tau}{d\tau}.$$

Прирівнюючи праві частини вихідних рівнянь, одержимо рівність:

$$K \cdot C_\tau^2 = -\frac{dC_\tau}{d\tau}.$$

Після поділу перемінних одержимо таке диференціальне рівняння:

$$K \cdot d\tau = -\frac{dC_\tau}{C_\tau^2}.$$

Далі поступаємо так, як і в попередній темі. Для визначеного інтегрування необхідно розставити відповідні межі інтегрування. Почнемо з незалежної змінної, часу. Отже, час протікання реакції змінюється від значення 0 до деякого значення  $\tau$ . Залежна змінна, концентрація, змінюється від початкового значення  $C_0$  до відповідного моменту часу  $\tau$  значення  $C_\tau$ . Таким чином,

$$\int_0^\tau K \cdot d\tau = -\int_{C_0}^{C_\tau} \frac{dC_\tau}{C_\tau^2}.$$

В результаті інтегрування отримуємо такий вираз

$$\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} = K \cdot \tau.$$

Це і є кінетичне рівняння хімічної реакції другого порядку в інтегральній формі.

Якщо ж використовувати таку систему позначень: початкова концентрація вихідного реагента –  $C_0 = a$ , а поточна його концентрація дорівнює  $C_\tau = a - x$ , то тоді отримаємо

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = K \cdot \tau.$$

Аналітичний вираз для напівперіоду хімічної реакції другого порядку отримаємо, якщо відповідно до визначення  $\tau_{1/2}$  в інтегральній формі кінетичного рівняння хімічної реакції другого порядку підставимо замість величини  $C_\tau$  величину  $C_0/2$ . Тоді

$$\frac{1}{\frac{C_0}{2}} - \frac{1}{C_0} = \frac{2}{C_0} - \frac{1}{C_0} = K \cdot \tau_{1/2}.$$

Звідки вираз для напівперіоду реакції другого порядку має такий вигляд:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K \cdot C_0}.$$

З виведених співвідношень випливає, що розмірність константи швидкості є розмірність концентрацій помножена на розмірність часу в степені (-1):  $[K] = [C]^{-1} \cdot [\tau]^{-1}$ .

Емпіричні дані про поточні концентрації у залежності від часу на графіках усереднюються прямими лініями, якщо графіки побудовані в координатах: зворотня концентрація  $1/C_\tau$  від часу  $\tau$ .

## 6.6 Хімічні реакції третього порядку

Розглянемо реакцію виду:



Для неї в загальному вигляді основне кінетичне рівняння виглядає таким чином:

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}.$$

Розглянемо найпростіше вирішення задачі знаходження залежності поточної концентрації реагента від часу протікання реакції, коли окремі порядки реакції відносно усіх вихідних реагентів дорівнюють одиниці, тобто  $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ , а концентрації усіх вихідних реагентів рівні між собою, тобто  $C_A = C_B = C_C = C_\tau$  для будь-яких значень часу  $\tau$ . Тоді основне кінетичне рівняння для реакції третього порядку запишеться у вигляді:

$$v = K \cdot C_\tau^3.$$

З іншого боку, за визначенням, швидкість хімічної реакції, виражена через зміну концентрації вихідного реагенту, дорівнює

$$v = -\frac{dC_\tau}{d\tau}.$$

Прирівнюємо праві частини цих рівнянь і отримуємо диференціальне рівняння

$$K \cdot C_{\tau}^3 = -\frac{dC_{\tau}}{d\tau},$$

яке інтегруємо визначено за методикою, відпрацьованою в двох попередніх темах. Розділяємо змінні:

$$K \cdot d\tau = -\frac{dC_{\tau}}{C_{\tau}^3}.$$

Інтегруємо в межах: часу – від 0 до  $\tau$ ; концентрації – від  $C_0$  до  $C_{\tau}$ , отже:

$$\int_0^{\tau} K \cdot d\tau = -\int_{C_0}^{C_{\tau}} \frac{dC_{\tau}}{C_{\tau}^3}.$$

Результатом інтегрування є такий вираз

$$K \cdot \tau = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{C_{\tau}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right).$$

Кінетичне рівняння для реакції третього порядку, якщо поточний вміст реагента виражається через спад його концентрації  $x$ , запишеться в такий спосіб:

$$\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = K \cdot \tau.$$

Аналітичний вираз для напівперіоду реакції третього порядку є таким:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2K \cdot C_0^2}.$$

Розмірність константи швидкості хімічної реакції третього порядку така  $[K] = [C]^{-2} \cdot [\tau]^{-1}$ .

Усереднення прямою лінією дослідних значень часової залежності концентрації  $C_{\tau}$  для розглянутої реакції проводиться на графіку у координатах  $\frac{1}{C_{\tau}^2} - \tau$ .

## 6.7 Визначення порядків хімічних реакцій

Порядок хімічної реакції є важливою кількісною характеристикою в хімічній кінетиці. Насамперед, ця характеристика являє собою практичний інтерес, вона дозволяє вибирати найбільш ефективні методи впливу на хімічну реакцію, проведenu в екзотермічних умовах. У задачах такого типу необхідно розглядати порядки даної хімічної реакції відносно всіх реагентів.

Наприклад, для реакції



маємо основне кінетичне рівняння

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}.$$

Нехай для конкретної реакції конкретні порядки відповідають таким величинам:  $n_1 = 0$ ;  $n_2 = 0,5$ ;  $n_3 = 2$ . З аналізу наведених даних витікає, що найбільш ефективним прийомом підвищення швидкості даної реакції виявиться збільшення в реагуючій системі концентрації реагенту  $C$ . Менш ефективно дана задача може бути вирішена шляхом підвищення концентрації реагенту  $B$ . Можна бачити, що швидкість даної хімічної реакції виявляється нечутливою до зміни концентрації реагенту  $A$ . Визначення порядку хімічної реакції є також і важливою теоретичною характеристикою. Ця операція являє собою перший етап у дослідженні механізму обраної хімічної реакції.

У переважній більшості випадків порядки реакції (як відносно окремих реагентів, так і загальні) визначаються дослідним шляхом. Існує велика розмаїтість методів емпіричного визначення величин  $n_i$ . З їхнього великого числа розглянемо суть найбільш поширених методів.

**Перший метод.** Цей метод найбільш простий і найменш надійний (найменш універсальний). Метод застосовується тільки в тих випадках, якщо досліджувана реакція має загальний порядок реакції, що дорівнює таким цілочисельним значенням:  $n_{\text{заг}} = 1$ ;  $n_{\text{заг}} = 2$ ;  $n_{\text{заг}} = 3$ .

Методика відшукування порядку реакції в рамках цього методу зводиться до таких операцій.

Перший етап. Для ряду поточних значень  $C_\tau$  та  $C_0$  обчислюються значення константи швидкості реакції з використанням кінетичного рівняння реакції першого порядку

$$\ln \frac{C_0}{C_\tau} = K \cdot \tau.$$

Отримані значення для проведеного числа дослідів зводять до таблиці:

$\tau$					
$K$					

При аналізі даних можливі такі варіанти:

- $K \cong \text{const}$ . Це означає, що дана реакція являється реакцією першого порядку.
- $K \neq \text{const}$ . У цьому випадку досліджувана реакція має порядок більший від 1.

Другий етап. Аналогічним способом для ряду значень  $C_\tau$  при відомому значенні  $C_0$  обчислюємо константу швидкості хімічної реакції, припускаючи, що дана реакція є реакцією другого порядку, тобто обчислення ведемо за допомогою співвідношення

$$\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} = K \cdot \tau.$$

Отримане зведення даних аналізують на сталість  $K$ . При цьому можливі варіанти:

- $K \cong \text{const}$ . В цьому випадку вважають, що дана реакція є реакцією другого порядку, тобто  $n_{\text{заг}} = 2$ .

б)  $K \neq \text{const}$ . Це означає, що дана реакція не являється реакцією другого порядку.



Третій етап. Для ряду експериментальних значень  $C_\tau$  із використанням значень  $C_0$  обчислюють константу швидкості, використовуючи рівняння залежності поточної концентрації від часу для реакції третього порядку, тобто вираз:

$$K \cdot \tau = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right).$$

При аналізі отриманих результатів можливі такі варіанти:

а)  $K \cong const$ . Для всіх проведених дослідів виходить приблизно (з урахуванням похибки вимірювання) та сама величина константи швидкості. Це означає, що дана реакція є реакцією третього порядку, для неї величина  $n_{заг} = 3$ .

б) Для проведеної серії дослідів константа швидкості не є сталою величиною. Це означає, що досліджувана реакція не є реакцією третього порядку:  $K \neq const$ ;  $n_{заг} \neq 3$ .

**Другий метод.** Можливості цього методу аналогічні таким для попереднього методу. Однак методика проведення дослідів і обробка результатів дещо відрізняється від методики першого методу. В другому методі за допомогою ряду дослідних даних знаходяться залежності  $\tau_{1/2}$  від  $C_0$  (вихідна концентрація реагентів). Аналіз дослідних даних при цьому припускає їхню обробку у трьох варіантах.

Варіант перший. Якщо досліджувана реакція є реакцією першого порядку, то для неї  $\tau_{1/2} \neq f(C_0)$ , оскільки для реакцій першого порядку напівперіод виражається таким рівнянням

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}.$$

Якщо в зведені дослідних даних (яке робиться у вигляді таблиці) спостерігається сталість величини  $\tau_{1/2}$ , тобто  $\tau_{1/2} \neq f(C_0)$ , то роблять висновок, що досліджувана реакція є реакцією першого порядку ( $n_{заг} = 1$ ).

$\tau_{1/2}$				
$C_0$				

Варіант другий. Якщо припустити, що досліджувана реакція є реакцією другого порядку, то дослідні дані аналізуються за допомогою співвідношення

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 \cdot K},$$

яке описує залежність  $\tau_{1/2}$  від вихідної концентрації реагентів. Отримані дослідні дані в цьому випадку також узагальнюються в таблиці.

$\tau_{1/2}$				
$1/C_0$				

Якщо приведені в таблиці дані можуть бути узагальнені прямою лінією,

це означає, що загальний порядок досліджуваної хімічної реакції дорівнює 2,  $n_{заг} = 2$ . Якщо ж дослідні дані прямолінійної залежності не дають, досліджувана реакція має більш високий порядок:  $n > 2$ .

Варіант третій. У цьому варіанті досліджувана залежність напівперіоду реакції від початкової концентрації для реакції третього порядку має вигляд

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2K \cdot C_0^2}.$$

Тому для ряду дослідів із різними величинами  $C_0$ , дослідні дані представляються графічно в координатах:  $\tau_{1/2}$  від  $1/C^2$ .

Якщо (в межах похибки) визначені дослідні точки можуть бути усереднені прямою лінією, то досліджувана реакція є реакцією третього порядку.

**Третій метод.** Третій метод є більш універсальним у порівнянні з двома попередніми. Він дозволяє визначити загальний порядок реакції, якщо він є цілочисельним або дробовим. У цьому методі експериментально визначаються швидкості хімічної реакції в перший момент часу від її початку, при варіюванні від досліду до досліду величини  $C_0$ .

Розрахунковим рівнянням для третього методу є основне кінетичне рівняння хімічної реакції, написане для значення  $\tau = 0$ ,

$$v = K \cdot C_0^n,$$

де  $n$  – загальний порядок реакції. Для визначення  $n$  необхідно провести як мінімум два досліди з двома різними значеннями  $C_0$ . При цьому необхідно визначити тільки два значення швидкості хімічної реакції. Далі обчислюють  $n$  за такою схемою. Складають систему рівнянь для двох проведених дослідів:

$$\begin{cases} v_1 = K \cdot (C_0)_1^n \\ v_2 = K \cdot (C_0)_2^n \end{cases}$$

Далі знаходять відношення  $v_1/v_2$ , для чого ділять перше рівняння системи на друге, тоді

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{K \cdot (C_0)_1^n}{K \cdot (C_0)_2^n} = \left[ \frac{(C_0)_1}{(C_0)_2} \right]^n,$$

або

$$\frac{v_1}{v_2} = \left[ \frac{(C_0)_1}{(C_0)_2} \right]^n.$$

Потім, логарифмуючи останню рівність, знаходять робоче рівняння для розрахунку величини  $n$ :

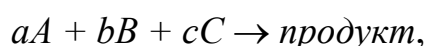
$$n = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{(C_0)_1}{(C_0)_2}}.$$

Для більш точного визначення величини  $n$  з допомогою розглянутого методу необхідно провести велике число дослідів, змінюючи щоразу величину  $C_0$ . Розраховувавши  $n$  для декількох пар дослідів, усереднюють значення  $n$ .

Недоліком методу є те, що він не дозволяє знаходити порядки реакції відносно окремих реагентів, а тільки  $n_{заг}$ .

**Четвертий метод (універсальний).** Він дозволяє знаходити порядки реакцій відносно окремих реагентів, отже  $n_i$ . Порядки реакцій можуть бути як дробовими, так і цілими числами.

Суть цього методу полягає у використанні на досліді такої закономірності кінетики хімічної реакції. Якщо досліджувана реакція протікає за схемою



то можна бачити з основного кінетичного рівняння

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3},$$

що в початковий момент часу, швидкість хімічної реакції буде визначатись швидкістю зміни концентрації того з реагентів, який узятий із порівняно низькою концентрацією.

Перепишемо приведене вище основне кінетичне рівняння реакції, написавши його стосовно до початкового моменту часу:

$$v_{\tau=0} = K \cdot (C_0)_A^{n_1} \cdot (C_0)_B^{n_2} \cdot (C_0)_C^{n_3}.$$

Якщо при організації дослідів витримати умову:

$$(C_0)_B \gg (C_0)_A \ll (C_0)_C,$$

то при протіканні реакції буде змінюватись концентрація того компонента, початковий вміст якого  $((C_0)_A)$  набагато менший від початкових вмістів інших компонентів, концентрація яких в ході реакції практично змінюватись не буде,  $(C_0)_B$  і  $(C_0)_C$ . В такому випадку початкову швидкість реакції можна виразити як

$$v_{\tau=0} \cong K' \cdot (C_0)_A^{n_1}.$$

При цьому величини  $(C_0)_B^{n_2}$  і  $(C_0)_C^{n_3}$  разом із  $K$  об'єднані в одну нову константу  $K'$ . Потім за допомогою третього методу знаходить величину порядку  $n_1$  для першої серії дослідів.

У другій серії дослідів дотримуються такої нерівності:

$$(C_0)_A \gg (C_0)_B \ll (C_0)_C.$$

Тоді модифіковане основне кінетичне рівняння у цьому випадку буде мати такий вигляд

$$v_{\tau=0} \cong K'' \cdot (C_0)_B^{n_2}.$$

За допомогою третього методу знаходять величину  $n_2$ , яка є окремим порядком досліджуваної реакції відносно реагенту  $B$ .

У третьій серії дослідів дотримуються нерівності

$$(C_0)_A \gg (C_0)_C \ll (C_0)_B.$$

тоді кінетичне рівняння може бути подане у вигляді

$$v_{\tau=0} \cong K''' \cdot (C_0)_C^{n_3}.$$

Використовуючи третій метод знаходимо значення  $n_3$ . Остаточо, для вивченої хімічної реакції загальний порядок знаходиться з виразу

$$n_{\text{заг}} = n_1 + n_2 + n_3.$$

Цілочисельні порядки хімічної реакції свідчать про те, що досліджувана хімічна реакція здійснюється за простим одностадійним механізмом. Цілочисельні порядки реакції одержують іноді й у тих випадках, коли вона протікає за багатостадійним механізмом з наявністю одного різко вираженого лімітуючого етапу. Тоді швидкість хімічної реакції в даному випадку виявляється рівною швидкості протікання лімітуючої стадії, а тому і порядок реакції для цієї стадії визначає порядок для всієї реакції.

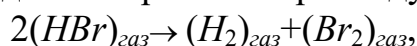
У випадку багатостадійної хімічної реакції може виявитися два і більше лімітуючих етапів, що протікають із приблизно однаковими швидкостями. Для такого випадку порядок реакції для всього хімічного процесу в цілому виявляється дробовим.

Однак у всіх випадках порядки реакцій завжди позитивні величини за постійних температур. Для багатьох реакцій порядки реакцій у визначених областях температур можуть залишатися постійними.

## 6.8 Вплив температури на швидкість хімічної реакції

Самим потужним фактором, що прискорює хімічну реакцію, є температура, з її підвищенням швидкість хімічної реакції різко зростає. Так, за кімнатної температури взаємодія водню з киснем (у відсутності каталізатора), протікає з нульовою швидкістю. За температури 100 °С, швидкість протікання цієї реакції величезна, і в результаті вона протікає з вибухом.

Виключно сильний вплив температури на швидкість хімічної реакції можна простежити аналізуючи дані про величину зростання швидкості реакції в залежності від температури для конкретного прикладу. Розглянемо реакцію



для якої є такі дані:

t, °С	$\tau$
100	314 тисяч років
200	109 років
300	40 днів
400	1,4 години
500	1,6 секунд

У фізичній хімії існує два методи для кількісного описання залежності швидкості реакції від температури.

**Метод перший** метод описання з допомогою температурного коефіцієнта швидкості хімічної реакції. Цей коефіцієнт позначається літерою  $\gamma$  (гама) і має таке означальне рівняння:

$$\gamma = \frac{v_{t+10}}{v_t},$$

або

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t},$$

де  $v_t, K_t$  – значення швидкості і константи швидкості для температури  $t$ ;  $v_{t+10}, K_{t+10}$  – швидкість і константа швидкості хімічної реакції для температури, що на  $10\text{ }^\circ\text{C}$  перевищує  $t$ .

Отже, за своїм фізичним змістом гама є число, яке показує в скільки разів зростає швидкість даної хімічної реакції під час підвищення температури процесу на  $10\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для однієї й тієї ж реакції коефіцієнт  $\gamma$  виявляється однаковою незалежно від того, з допомогою якого рівняння він обчислений. Це пов'язано з тим, що вплив температури на швидкість хімічної реакції виражається (див. основне кінетичне рівняння) не через вплив її на концентрації реагентів, а тільки через вплив на константу швидкості хімічної реакції.

Коефіцієнт  $\gamma$  безрозмірна величина. У загальному випадку  $\gamma$  залежить від природи хімічної реакції, від наявності і природи каталізатора або інгібітора у системі.

Коефіцієнт  $\gamma$  залишається величиною сталою і незалежною від температури лише у вузькій області температури поблизу кімнатної температури ( $t \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ ). Для більшості реакцій, що протікають з помітною швидкістю за кімнатних температур, коефіцієнт  $\gamma$  приймає значення у межах  $1,5 \div 4$ . Для деяких органічних реакцій його значення можуть досягати 10, а для деяких біохімічних реакцій – 10 при зміні температури на один Кельвін.

Значення коефіцієнта  $\gamma$  визначається емпірично. З його допомогою може бути легко розрахована міра зростання швидкості хімічної реакції, якщо відома швидкість цієї реакції за вихідної температури (за  $t_1$ ). Міра зростання швидкості хімічної реакції визначається зі співвідношення

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}},$$

або

$$\frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}.$$

Коефіцієнт  $\gamma$  – не залежить від концентрації реагентів і від температури. Останнє твердження виконується лише поблизу кімнатної температури. З подальшим підвищенням температури  $\gamma$  виявляється вже не сталою величиною і наближається до 1. Саме тому описання залежності швидкості хімічної реакції за допомогою  $\gamma$  не є універсальним способом.

**Другий метод, універсальний.** У його основі для вираження температурної залежності швидкості хімічних реакцій або константи швидкості хімічної реакції використовується рівняння Ареніуса. В хімічній кінетиці воно застосовується в двох формах.

$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

де  $v_T$  – швидкість даної хімічної реакції за будь-якої заданої температури;  $v_0$  – константа для даної хімічної реакції, яка не залежить ні від температури, ні від концентрації реагенту, а залежить від природи хімічної реакції і застосованого до неї каталізатора або інгібітора;  $E$  – енергія активації швидкості даної хімічної реакції, залежить від тих же чинників, що і  $v_0$ . Розмірність енергії активації виражається в Дж/моль.

Іноді перша форма рівняння Ареніуса наводиться у вигляді:

$$v_T = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

тут  $A = v_0$ .

Часто в літературі обидва коефіцієнти  $v_0$  і  $A$  називаються передекспоненційними множниками, а співмножник  $e^{-\frac{E}{RT}}$  – степінним або експоненційним множником.

Друга форма рівняння Ареніуса. Оскільки, як було відзначено вище, температурна залежність швидкості хімічної реакції передається залежністю константи швидкості хімічної реакції, то рівняння Ареніуса як у теоретичних, так і в практичних розрахунках використовується і в такій еквівалентній формі:

$$K_T = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

$$K_T = B_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Необхідно пам'ятати, що для однієї й тієї ж хімічної реакції, не дивлячись на розходження двох форм рівнянь Ареніуса, енергія активації, що входить в них, це одна й та ж величина. Для типових хімічних реакцій величина  $E$  лежить у межах (75÷300) кДж/моль.

Іноді під час теоретичного аналізу елементарних актів хімічних реакцій енергію активації хімічної реакції відносять не до одного молю реагуючих речовин, а до однієї молекули. У цьому випадку енергія активації позначається літерою  $\varepsilon$ , а рівняння Ареніуса записується у вигляді:

$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

$$K_T = K_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

В цьому випадку енергія активації виражається в Дж/молекулу. Слід далі нагадати такі співвідношення:

$$E = \varepsilon N_A,$$

де  $N_A$  – число Авогадро. Універсальна газова стала  $R$  зв'язана зі сталою Больцмана  $k$  також через число Авогадро

$$R = k N_A.$$

Для порівняно простих газових реакцій рівняння Ареніуса дозволяє одержати значення величини енергії активації розрахунковим шляхом. У більшості випадків на даний час енергія активації для конкретної хімічної реакції визначається дослідним шляхом (для обраного інтервалу температур).

Якщо зі збільшенням температури, починаючи з деякого її значення  $T$ , змінюється механізм протікання реакції, то за зазначеної температури спостерігається і стрибкоподібна зміна значення величини енергії активації даного хімічного процесу.

### 6.9 Методи визначення енергії активації

Все різноманіття методів, використовуваних на практиці дослідного визначення величини енергії активації, може бути зведене до двох таких методів.

**Перший метод: метод двох точок.** Метод найменш трудомісткий і найменш точний. Суть методу полягає в тому, що для крайніх температур  $T_1$  і  $T_2$ , які відповідають нижній і верхній межах потрібного температурного інтервалу, тим або іншим шляхом знаходять два відповідних значення швидкості хімічної реакції, або її константи швидкості. За результатами вивчених досліджень складається система рівнянь, яка являється вихідною для подальших обчислень:

$$\begin{cases} v_{T_1} = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \\ v_{T_2} = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}} \end{cases}$$

Логарифмуємо обидва наведених рівняння системи і вирішуємо цю систему відносно величини  $E$ , віднявши перше рівняння від другого. У результаті одержуємо розрахункове рівняння у вигляді:

$$E = \frac{R \cdot (\ln v_{T_2} - \ln v_{T_1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Якщо в результаті обробки дослідних даних для температур  $T_1$  і  $T_2$  були отримані величини константи швидкості реакції, тобто величини  $K_{T_1}$  і  $K_{T_2}$ , то розрахункове рівняння з використанням їх величин для обчислення величини  $E$  має вигляд:

$$E = \frac{R \cdot (\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Перший метод може дати величину енергії активації  $E$  з невисокою точністю і малою достовірністю (якщо мати на увазі, що за певних температур механізм протікання деяких хімічних реакцій змінюється, що веде за собою стрибкоподібну зміну величини  $E$ ).

У заводській і науково-дослідницької практиці цей метод застосовується рідко.

**Другий метод, метод множини точок.** У цьому випадку в обраній температурній області від  $T_1$  до  $T_2$  із визначеним температурним кроком

призначається ряд конкретних температур для проведення дослідів з метою визначення величини  $v_T$ . Таким чином отримують масив точок  $v_{T_1}, v_{T_2}, v_{T_3}, \dots, v_{T_n}$ .

Далі, легко показати, що рівняння Ареніуса, яке має класичний вигляд:

$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

може бути подане після логарифмування й у такому вигляді:

$$\ln v_{T_1} = \ln v_0 - \frac{E}{RT},$$

або

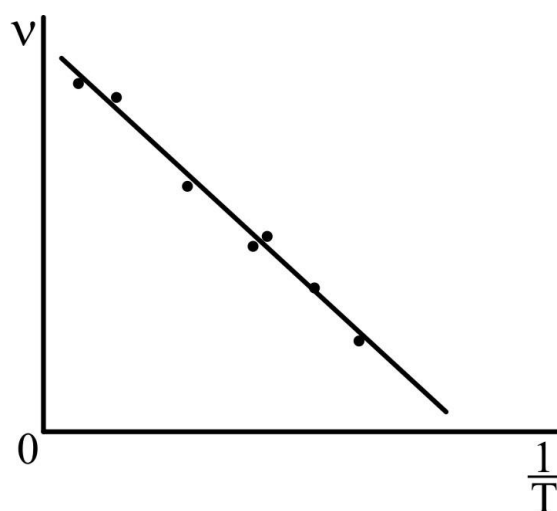
$$\ln v_{T_1} = A - \frac{B}{T},$$

де  $A = \ln v_0$ ,  $B = E/R$ .

Останнє рівняння Ареніуса містить постійні  $A$  і  $B$ , які залежать тільки від природи реакцій і типу застосовуваних каталізаторів або інгібіторів і не залежать від температури і концентрації речовин, що реагують. Легко бачити, що це останнє рівняння є рівнянням прямої лінії, для прийнятих позначень:  $\ln v_T = y$ ,  $1/T = x$ . Отже рівняння Ареніуса дозволяє нам усю сукупність дослідних даних температурної залежності  $v_T$  усереднити на графіку прямою лінією.

Спочатку наносяться окремі точки. Ці дані беруться з первинних дослідних даних, що узагальнюються у вигляді таких зведень:

$T, \text{K}$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	...	$T_n$
$1/T, \text{K}^{-1}$	$1/T_1$	$1/T_2$	$1/T_3$	...	$1/T_n$
$v_T$	$v_{T_1}$	$v_{T_2}$	$v_{T_3}$	...	$v_{T_n}$
$\ln v_T$	$\ln v_{T_1}$	$\ln v_{T_2}$	$\ln v_{T_3}$	...	$\ln v_{T_n}$



Величини логарифмів  $v_T$  і зворотних температур ( $1/T$ ), дають на графіку таке число точок, яке дорівнює числу проведених дослідів (див. рис.).



Усереднення цих точок, нанесених на графік, може бути здійснене шляхом візуального усереднення. При цьому необхідно дотримуватися такого правила: усереднена пряма повинна пройти через максимально можливе число точок, а точки повинні розподілитися приблизно в однакових кількостях з обох сторін усереднювальної прямої. Цей шлях є менш точним, зате більш практичним.

Приведені в таблиці і на графіку дослідні точки можуть бути також оброблені за допомогою ЕОМ методом найменших квадратів. Таким способом отримують рівняння прямої, приведеної на графіку. Остаточний розрахунок енергії активації в розглянутому методі робиться за допомогою того ж співвідношення, що використовується в першому методі:

$$E = \frac{R \cdot (\ln v_{T_2} - \ln v_{T_1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Необхідні для цього координати двох точок знаходять або на усереднювальній прямій, або з рівняння, отриманого з машинного розрахунку.

## 6.10 Теорія активних зіткнень

Основною задачею в теорії хімічної кінетики є: пояснення структури основного кінетичного рівняння бімолекулярної хімічної реакції, що протікає у газовій фазі ( $v = K \cdot C_A \cdot C_B$ ); пояснення універсальної температурної залежності швидкості хімічної реакції, що має вигляд:

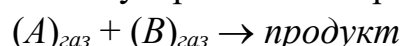
$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

Результатом першої спроби вирішення поставленої задачі стала розробка теорії активних зіткнень, яка успішно описує кінетику лише для порівняно простих хімічних реакцій, як-от для реакцій, що протікають в газовій фазі. З деякими обмовками ця теорія може бути застосовна і до водних і неводних розчинів.

Кінетика гетерогенних реакцій з допомогою цієї теорії описується незадовільно. В даний час універсальною визнана теорія активованого комплексу, яка пояснює кінетичні особливості реакцій усіх видів.

Теорія активних зіткнень базується на трьох положеннях.

**Положення перше:** елементарні акти хімічних реакцій здійснюються тільки в результаті зіткнень молекул речовин, що реагують. Перше положення успішно пояснює структуру основного кінетичного рівняння реакцій. Так, наприклад, для найпростішої бімолекулярної газової реакції



швидкість процесу при заданих умовах виявиться пропорційною числу парних зіткнень різнойменних часток у газовій суміші, що складається із молекул компонентів  $A$  і  $B$ .

Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії газів число парних зіткнень у такій системі пропорційне добуткові концентрації цих компонентів в газовій

суміші:  $n_{\text{зіткнень}} = a \cdot C_A \cdot C_B$  (Порівняй з структурою основного кінетичного рівняння для бімолекулярної реакції).

Подібним способом, у молекулярно-кінетичній теорії газів для тримолекулярних хімічних реакцій виду



число потрібних зіткнень дає такий вираз

$$n_{\text{зіткнень}} = a \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C.$$

Основне кінетичне рівняння для такої реагуючої системи має вигляд:

$$v = K \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C.$$

Бачимо, що основне кінетичне рівняння для такої реакції чітко передає механізм протікання тримолекулярної реакції за механізмом потрібних зіткнень молекул реагентів.

Однак перше положення теорії активних зіткнень виявилось не в змозі пояснити температурну залежність швидкості хімічної реакції. Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії газів число парних та потрібних зіткнень зростає з підвищенням температури пропорційно до  $\sqrt{T}$ . Можна показати, що відповідно до відміченої закономірності за зростання температури на 10 К число зіткнень зростає на 2 %:

$$\frac{\sqrt{308}}{\sqrt{298}} \cong 1,02.$$

Фактично ж, як відомо з експерименту, швидкості хімічних реакцій за такої зміни температури зростають на 150 – 400 %.

**Положення друге** теорії активних зіткнень формулюється таким чином: лише те із зіткнень реагуючих молекул супроводжується хімічним актом, у котрому хоча б одна з молекул, що беруть участь в даному ансамблі часток, має запас кінетичної енергії, що дорівнює визначеному мінімуму для даної реакції, або перевищує його. Зазначений мінімум енергії називається енергією активації ( $\varepsilon$ ).

Теорія щодо розподілу кінетичної енергії між частками газу або рідини дає таку температурну закономірність:

$$\frac{n_{\text{акт}}}{n_{\text{заг}}} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

де  $n_{\text{акт}}$  – число часток в даній суміші, які мають кінетичну енергію, що дорівнює або більша ніж енергія активації даної реакції;  $n_{\text{заг}}$  – загальне число часток;  $\varepsilon$  - довільно вибраний рівень енергії.

Частка, яка має заданий мінімум енергії ( $\varepsilon_{\text{кін}} \geq \varepsilon_{\text{зад}}$ ) називається активною часткою, тобто реакційно-здатною. За заданого мінімуму енергії  $\varepsilon$ , який дорівнює енергії активації для заданої хімічної реакції, доля активних часток в вибраній газоподібній або рідкій системі виражається як відношення  $n_{\text{акт}} / n_{\text{заг}}$ . За аналогією можна показати, що доля активних зіткнень виражається співвідношенням

$$\frac{Z_{акт}}{Z_{заг}} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

в якому  $Z_{акт}$  – число парних зіткнень різнойменних часток в бінарній газовій суміші;  $Z_{заг}$  – загальне число зіткнень в обраній системі. Отже, вказане відношення показує відносну долю парних зіткнень, які можуть супроводжуватись протіканням елементарних актів хімічної реакції.

Стосовно до кінетики хімічних реакцій  $\varepsilon$  – енергія активації швидкості розглянутої конкретної хімічної реакції. Для обраного об'єму системи швидкість хімічної реакції дорівнює числу парних зіткнень різнойменних часток, отже

$$Z_{акт} = Z_{заг} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Остання рівність принципово цілком збігається з рівнянням Арреніуса для заданої хімічної реакції, яке описує залежність швидкості хімічної реакції від температури

$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Величини  $Z_{акт}$  і  $v_T$  легко зв'язуються за допомогою постійних співмножників, які враховують розмірності цих величин за прийняту одиницю часу.

Степінний співмножник  $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$  звичайно дуже мала величина. Це означає що частка активних зіткнень також винятково мала. Так, наприклад, при середній величині  $E = 200 \text{ кДж/моль}$  за  $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  степінний співмножник  $e^{-\frac{E}{RT}} = 10^{-20}$ . Фізично це означає, що лише одне зіткнення з  $10^{20}$  закінчується хімічною взаємодією, всі інші виявляються чисто фізичними зіткненнями.

Таким чином, друге положення теорії активних зіткнень добре пояснює той факт, що рівняння Арреніуса є універсальним співвідношенням, яке може бути застосоване для описування температурної залежності швидкості хімічної реакції в будь-якій температурній області. Однак, виявилось далі, що за абсолютною величиною швидкість хімічної реакції, розрахована з використанням числа зіткнень, лише в найрідкісніших випадках збігається з експериментально визначеним її значенням. Це послужило причиною для введення в теорію активних зіткнень третього положення.

**Положення третє** – активне зіткнення різнойменних молекул речовин, що реагують, супроводжується елементарним актом хімічної взаємодії з утворенням продуктів реакції лише в тому випадку, якщо реакційно здатні частки співударяються найбільш реакційно здатними своїми частинами або фрагментами. Частка активних співударів кількісно враховується з допомогою

спеціального співмножника, який називається стеричним множником або стеричним фактором,  $P$

$$Z_{акт} = Z_{заг} \cdot P \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}}.$$

З досвіду відомо, що в залежності від природи хімічної реакції стеричний фактор може знаходитися в межах  $P = 1,0 - 1 \cdot 10^{-7}$ . При стеричному факторі, що дорівнює  $10^{-7}$ , утворенням продуктів реакції закінчується лише одне зіткнення молекул із загального числа зіткнень, що дорівнює  $10^7$ . Стеричний фактор не може бути розрахований теоретично, в основному він визначається дослідним шляхом.

У звичайному кінетичному рівнянні стеричний фактор не є присутнім, він входить окремим співмножником у передекспоненційний множник у рівнянні Арреніуса виду

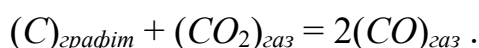
$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

## 6.11 Кінетика гетерогенних реакцій

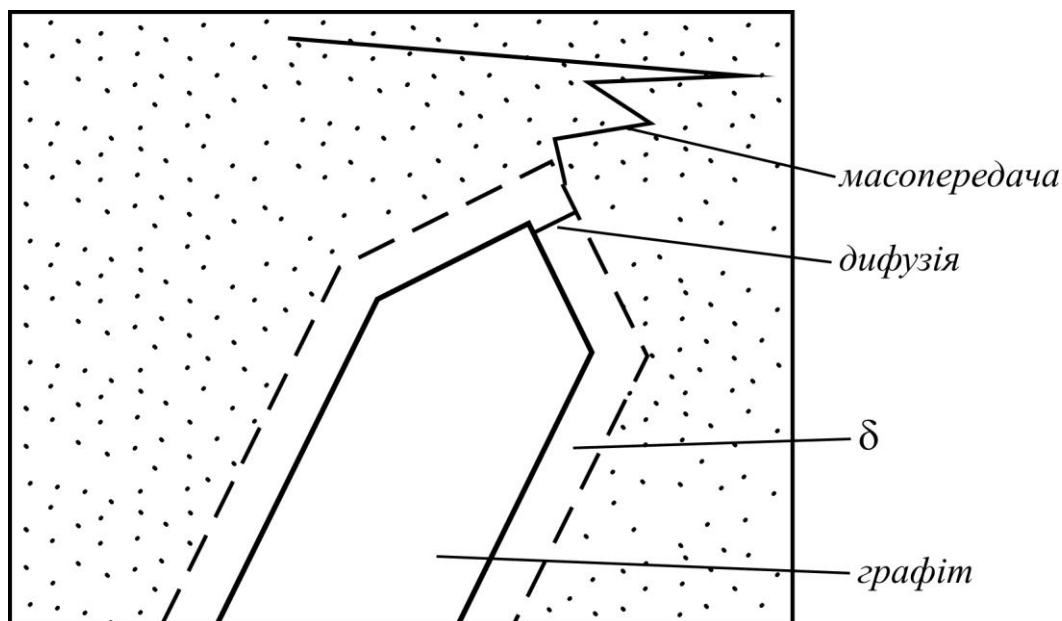
Теорія активних зіткнень успішно описує кінетику простих гомогенних реакцій. Кінетика гетерогенних реакцій може бути успішно описана в рамках теорії активованого комплексу.

Теорія активних зіткнень не може пояснити багато явищ: загальний порядок хімічної реакції, появу дробових порядків реакцій і т.д. Теорія активованого комплексу у своїх положеннях враховує ту обставину, що переважна більшість хімічних реакцій фактично протікає за складними багатостадійними механізмами.

Розглянемо типові стадії гетерогенної хімічної реакції на прикладі такої гетерогенної взаємодії:



Протікання такої реакції можна спостерігати в такій модельній системі. На поверхні твердих тіл, які знаходяться в газах і рідинах, завжди утворюється приграничний дифузійний шар, товщина якого коливається в деяких межах. В приграничному дифузійному шарі газ або рідина залишаються не зміненими. За межами приграничного шару починаються ламінарні або турбулентні потоки, інтенсивність яких в міру віддалення від зовнішньої поверхні приграничного шару зростає. Товщина приграничного шару позначається літерою  $\delta$ .



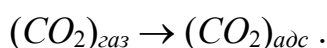
Перенос речовини в основному об'ємі газу або рідини протікає конвективною або турбулентною дифузією, спільно з газом або рідиною. Конвективна або турбулентна дифузія називається масопередачею.

Обрана гетерогенна реакція на сьогодні добре вивчена експериментально. Вона протікає через сім послідовних стадій, що є типовими для більшості гетерогенних реакцій.

**Стадія 1.** Перенесення молекул  $CO_2$  з об'єму газової фази до зовнішньої поверхні приграничного дифузійного шару за механізмом масопередачі в газовій фазі.

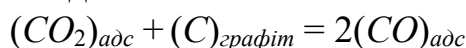
**Стадія 2.** Перенесення молекул  $CO_2$  через дифузійний шар від зовнішньої його поверхні до стінки кристалу графіту за механізмом молекулярної дифузії.

**Стадія 3.** Адсорбція молекул  $CO_2$  поверхнею графіту. Ця стадія може бути записана так:



Процеси адсорбції при невисоких температурах є чисто фізичними процесами. При підвищених і високих температурах вони виявляються ускладненими хімічними взаємодіями між адсорбентом і молекулами, що виходять на міжфазну межу.

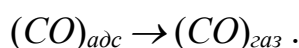
**Стадія 4.** Суто хімічна стадія



сповна здійснюється на міжфазній межі, що знаходиться в моношарі, безпосередньо розташованому на одній із граней кристалу твердого тіла.

**Стадія 5.** Десорбція – процес, зворотний адсорбції. Молекули  $(CO)_{адс}$  із поверхні графіту переходять в газову фазу, а конкретно – на внутрішню межу приграничного дифузійного шару.

Цей процес може бути описаний схемою:



Молекула  $(CO)_{газ}$  в кінці п'ятої стадії виявиться на внутрішній межі дифузійного шару.

**Стадія 6.** Перенесення молекул  $(CO)_{газ}$  від внутрішньої межі приграничного дифузійного шару до його зовнішньої межі за механізмом молекулярної дифузії.

**Стадія 7.** Перенесення молекул  $CO$  від зовнішньої межі приграничного дифузійного шару в об'єм газу за механізмом масопередачі.

Стадії 1, 2, 6, 7 в загальному випадку називаються дифузійними стадіями.

Стадії 3, 4, 5 називаються хімічними стадіями гетерогенного процесу.

При заданих умовах протікання хімічної реакції кожній стадії гетерогенного процесу властива своя потенційно гранична швидкість протікання.

Ряд потенційних швидкостей відповідних стадій гетерогенного процесу включає в себе швидкості усіх стадій,  $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7$ , які ніколи не дорівнюють одна одній. Швидкість протікання всієї гетерогенної хімічної реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії процесу. Допустимо, що в нашому випадку такою стадією виявиться стадія 5:

$$v_5 = v_{min} .$$

Тоді швидкість усієї реакції виявиться

$$v_{reak} = k_i \cdot v_{min} .$$

(В останній рівності з'являється коефіцієнт пропорційності  $k_i$ , що узгоджує стехіометричні коефіцієнти гетерогенної реакції з коефіцієнтом лімітуючої стадії). Лімітуючою стадією називають стадію з мінімальною швидкістю протікання в заданих умовах.

У залежності від того, чи є лімітуюча стадія дифузійною або хімічною, розрізняють три режими протікання гетерогенної хімічної реакції.

**I. Дифузійний режим** – у цьому випадку швидкість хімічної реакції лімітується однією з дифузійних стадій. У нашому прикладі одна зі стадій 1; 2; 6; 7. Однак із практики відомо, що за звичайних тисків в газовій фазі коефіцієнти масопередачі виявляються набагато більшими від коефіцієнта молекулярної дифузії якогось реагенту відповідно в об'ємі газової фази й у дифузійному приграничному шарі

$$D_{мас} \gg D_{диф} .$$

Тому дифузійний режим визначається процесами молекулярної дифузії в приграничних дифузійних шарах. Товщина приграничного дифузійного шару зменшується зі збільшенням інтенсивності перемішування в об'ємі газової фази реагуючої системи, що приводить до збільшення швидкості дифузійних стадій.

**II. Кінетичний режим** – у цьому випадку лімітуючою стадією виявляється одна зі стадій хімічних, це стадії 3; 4; 5. Хімічні стадії прискорюються, як відомо з попереднього матеріалу, з підвищенням температури.

**III. Змішаний режим** – такий режим установлюється коли лімітуючими в гетерогенному процесі виявляються дві стадії, одна з яких дифузійна, а друга – хімічна. Тоді  $v_{min} \cong v_{диф} \cong v_{хим}$ . Щоб прискорити гетерогенну хімічну реакцію, в

цьому випадку необхідно інтенсифікувати газові потоки і, одночасно, підвищувати температуру.

Оскільки енергія активації хімічних процесів звичайно перевищує енергію активації дифузійних процесів, то за відносно низьких температур гетерогенні хімічні реакції, як правило, протікають у кінетичних режимах. За температур високих, або підвищених, вони, як правило, протікають у дифузійних режимах. Змішані режими протікання хімічних реакцій можливі тоді, коли ці реакції здійснюються за проміжних температур.

## 6.12 Загальні відомості про каталіз

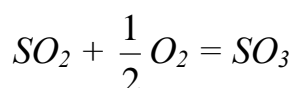
Представлена тема висвітлює лише загальні відомості про одне з найважливіших явищ в кінетиці хімічних реакцій. Більш поглиблено ця тема буде розглядатись в курсі теорії технологічних процесів та в спеціальних курсах хімічних технологій.

Каталіз являє собою досить розповсюджене явище, що відбувається при хімічних перетвореннях. Суть його полягає в тому, що швидкості хімічних реакцій можуть суттєво змінюватися при введенні в систему відносно малих кількостей сторонніх речовин. Такі речовини називаються **каталізаторами**. Якщо додавання каталізатора прискорює реакцію, то каталіз називається позитивним, а якщо вповільнює – негативним.

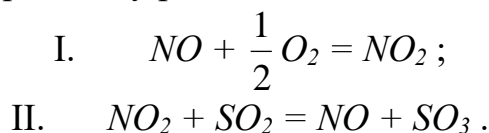
Каталізатори широко застосовується в промисловості (синтез аміаку, виробництво сульфатної кислоти, гідратація жирів, крекінг нафти та ін.). Розрізняють гомогенний каталіз, при якому каталізатор знаходиться в одній фазі з реагуючими речовинами, та гетерогенний каталіз, при якому реакції відбуваються на поверхні каталізатора.

Хімічний склад та кількість каталізатора не змінюються в ході реакції. Не дивлячись на це, каталізатор бере безпосередню участь в процесі. Присутність каталізатора створює можливість протікання нових елементарних стадій процесу. При позитивному каталізі, як правило, прискорення сумарного процесу відбувається не з причини підвищення швидкості реакції, яка протікає звичайним шляхом (без каталізатора), а внаслідок появи нової реакції, яка протікає з більшою швидкістю.

В деяких випадках, особливо при гомогенному каталізі, таке прискорення обумовлене утворенням нових нестійких проміжних сполук. Наприклад, при виробництві сульфатної кислоти камерним способом каталізатором реакції



являється азоту оксид. При цьому реакція окислення йде у дві стадії:

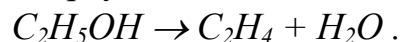


На перший погляд здається, що в даному випадку спостерігається ускладнення механізму протікання хімічної реакції, однак швидкість процесу у цьому випадку виявляється вищою, ніж у відсутності каталізатора. Цей приклад також показує, що в ході реакції відбувається регенерування каталізатора ( $NO$ ) і, як наслідок, ні каталізатор, ні проміжні речовини не входять до стехіометричного рівняння реакції.

Для каталізаторів характерна специфічність, тобто здатність впливати лише на визначені реакції. Наприклад, одні й ті ж вихідні речовини можуть перетворюватися на різні продукти в залежності від властивостей застосованого каталізатора. Так, метали, зокрема мідь та нікель, мають велику спорідненість до водню, який активовано адсорбується на їх поверхні. Такі метали є специфічними каталізаторами для реакцій дегідрогенізації. При пропусканні пари етилового спирту над міддю або нікелем за  $300 - 400\text{ }^{\circ}C$  йде реакція



Глинозем при відповідній обробці дуже адсорбує воду і тому є хорошим каталізатором для реакцій дегідратації. В присутності глинозему реакція термічного розпаду етилового спирту йде іншим шляхом



Застосування каталізаторів призводить до прискорення процесу внаслідок зменшення енергії активації. Це обумовлено або змінами потенціальної енергії перехідного стану та вихідних речовин, або, як правило, виникненням нового шляху реакції з меншою енергією активації.

Застосування каталізаторів не може змінити стану рівноваги реакції, а лише прискорює (або вповільнює) швидкість, з якою досягається цей стан. Останнє витікає з того, що рівновазі відповідає мінімум енергії Гібса ( $G_{min}$ ). Отже, для зміщення положення рівноваги необхідна затрата роботи. Таким чином, константа рівноваги для даної реакції за заданих інших умов має однакове значення як в присутності каталізатора, так і без нього.

У відповідності до наведеного вище визначення каталізатор залишається хімічно незмінним під час реакції. Реально, однак, часто за гетерогенного каталізу змінюються фізичні властивості каталізатора, зокрема змінюється стан його поверхні. Останнім часом такі зміни вдалося безпосередньо спостерігати за допомогою електронного мікроскопа. За допомогою збільшення в 50000 разів можна, наприклад, бачити, що зерна свіжоприготованого мідно-хромового каталізатора мають вельми розвинуту поверхню з дуже великим числом пор. Після тривалої роботи відбувається спікання зерен цього каталізатора в суцільну крупнокристалічну масу і спостерігається втрата каталітичних властивостей.

Крім того, властивості твердих каталізаторів можуть погіршуватись з причини отруєння їх поверхні як внаслідок адсорбції сторонніх речовин (ці речовини в такому випадку називають отрутами), так і у випадку протікання самої реакції. Прикладом дії отрут є отруєння різними сполуками миш'яку



платинового каталізатора, який застосовується при контактному способі виробництва сульфатної кислоти.

В ряді випадків суміш двох каталізаторів проявляє значно більший вплив на швидкість реакції, ніж кожний з каталізаторів окремо. Тому часто застосовуються змішані каталізатори. Іноді додавання малої кількості речовини призводить до значного збільшення каталітичної активності каталізатора. Такі речовини називаються **проторами**. Наприклад, синтез аміаку здійснюється на залізному каталізаторі, проторованому малими кількостями  $K_2O$  та  $Al_2O_3$ . В інших випадках додавання деяких речовин в дуже малих кількостях вповільнює протікання певних реакцій. Наприклад, окиснення розчинів  $Na_2SO_3$  киснем вповільнюється в присутності ряду органічних речовин (алкоголі, анілін). Такі вповільнюючі реакцію речовини називаються **інгібіторами**. З огляду на механізм дії гомогенного каталізатора, речовин, здатних уповільнити хімічну реакцію не може бути, оскільки дана речовина повинна запропонувати такий шлях реакції, який характеризувався б збільшеною енергією активації порівняно з некаталітичним шляхом. Проте механізм впливу інгібіторів на швидкість протікання хімічного процесу дещо інший. Дія інгібіторів специфічна і полягає, найчастіше, в блокуванні реакційно здатних фрагментів реагуючих молекул.

### 6.13 Кінетика фотохімічних реакцій

Енергетичний бар'єр, що визначає величину енергії активації швидкості хімічної реакції, може бути переборений за рахунок кінетичної енергії теплового руху молекул, або, що так само, за рахунок інших видів енергії, наприклад, за рахунок енергії світлового випромінювання.

Хімічні реакції, що протікають за рахунок поглинання енергії світлового випромінювання, називаються фотохімічними.

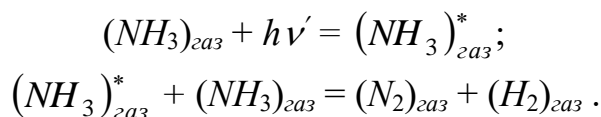
В даний час до фотохімічних реакцій відносять реакції в системах, що поглинають випромінювання не тільки у видимій частині спектра, але і в ультрафіолетовій, і в інфрачервоній частинах світлового випромінювання.

У залежності від природи фотохімічної реакції вона поглинає промені лише визначеної довжини хвилі  $\lambda$ . Звичайно, одна з молекул, що реагують, поглинає один квант світлового випромінювання –  $h\nu$ . Потім ця збуджена молекула за рахунок накопиченої енергії може піддатися процесу розпаду або вступити у взаємодію з іншою молекулою. Тому фотохімічні реакції, що протікають завдяки поглинанню світлового випромінювання, можуть бути будь-якого типу: розкладання (реакції фотодисоціації), синтезу (реакції фотосинтезу) і т. д.

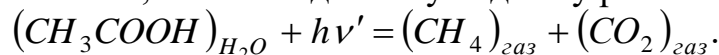
Фотохімічні реакції завдяки поглинанню світлового випромінювання виявляються малочутливими до температури, вони протікають із великими швидкостями навіть при низьких температурах.

Фотохімічні реакції можуть бути як гомогенними так і гетерогенними.

Прикладом гомогенної фотохімічної реакції може служити процес розкладання аміаку:

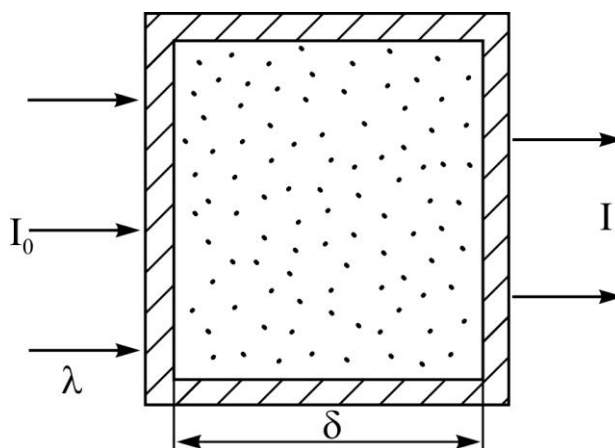


Прикладом гетерогенної фотохімічної реакції може служити процес розкладання оцтової кислоти, яка знаходиться у водному розчині:



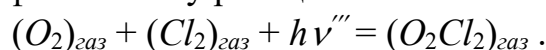
У загальному випадку швидкість фотохімічної реакції залежить від: природи хімічної реакції, інтенсивності світлового випромінювання, міри використання реагуючою системою поглиненого світлового випромінювання.

Моделлю фотохімічної реакції можна представити реакцію, що протікає в газах або рідинах, які знаходяться у плоскопаралельній кюветі з оптично прозорими стеклами.



$I_0$  – інтенсивність світлового випромінювання, що подається в систему, з відповідною для даної реагуючої системи довжиною хвилі  $\lambda$ .  $I$  – інтенсивність світлового випромінювання, яке виходить із системи (з тією ж довжиною хвилі).

Розглянемо таку фотохімічну реакцію



Швидкість фотохімічної реакції описується таким кінетичним рівнянням:

$$v = A \cdot I_0 \cdot \gamma \cdot (1 - e^{-kC\delta}),$$

де  $A$  – коефіцієнт пропорційності, який узгоджує розмірності величин у правій частині з  $v$ ;  $I_0$  – вже відома величина інтенсивності падаючого світлового потоку з довжиною хвилі  $\lambda$ ;  $\gamma$  – квантовий вихід реакції;  $(1 - e^{-kC\delta})$  – міра поглинання світлового випромінювання, яке вводиться в реактор;  $C$  – концентрація одного з реагентів;  $\delta$  – товщина шару реакційної суміші в газовій кюветі.

У фотохімічній реакційній суміші, що містить два або більше число вихідних реагентів, квант світлового випромінювання поглинається молекулою одного з реагентів. Так у реакції між  $O_2$  і  $Cl_2$ , світлом збуджується

молекула  $Cl_2$ , яка після цього реагує з молекулою  $O_2$  з утворенням продукту реакції.

Величина  $\gamma$  може бути названа мірою використання поглинутого світлового випромінювання. За фізичним смислом величина  $\gamma$  – це відношення числа молекул, що прореагували у системі за одиницю часу ( $n_{реак}$ ), до числа збуджених за цей же час молекул ( $n_{збуд}$ ),

$$\gamma = \frac{n_{реак}}{n_{збуд}}.$$

Величина  $n_{реак}$  – визначається емпірично, величина  $n_{збуд}$  – визначається розрахунком з допомогою такого рівняння

$$n_{збуд} = \frac{I_0 \cdot (1 - e^{-kC\delta})}{h\nu}.$$

Для чисто фотохімічної реакції квантовий вихід дорівнює одиниці або менше,  $\gamma \leq 1$ . Так, для реакції взаємодії  $O_2$  і  $Cl_2$   $\gamma = 1$ ; для фотохімічної реакції розкладу аміаку  $\gamma = 0,17$  за  $t = 25^\circ C$  і  $\gamma = 0,5$  за  $t = 500^\circ C$ .

Якщо  $\gamma = 1$ , то дана реакція нечутлива до зміни температури, якщо  $\gamma < 1$ , то з підвищенням температури (як видно з наведеного вище прикладу) квантовий вихід реакції зростає.

Високочастотна частина активних світлових випромінювань безпосередньо пов'язана з енергією активації елементарного акту хімічної реакції у заданому співвідношенні:

$$h\nu_{max} = \varepsilon,$$

де  $\varepsilon$  – енергія активації елементарного акту хімічної реакції;  $h$  – постійна Планка.

Фотохімічні реакції дуже розповсюджені в живій природі (реакції фотосинтезу).

## 7 ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Електрохімія – розділ фізичної хімії, у якому вивчається взаємозв'язок електричних і хімічних явищ. Електрохімія, як наука виникла на рубежі XVIII-XIX сторіч під час перших спроб пояснити електропровідність розчинів.

Виникнення електрохімії як науки пов'язане з іменами Гальвані, Вольта, Фарадея, Арреніуса та інших. Електрохімія є теоретичною базою важливих електричних процесів, таких як: електроліз, електросинтез, утворення гальванічних елементів.

### 7.1 Електролітична дисоціація

У електрохімії всі речовини поділяються на два типи: електроліти і неелектроліти. **Електролітами** називають речовини, що цілком або частково розпадаються на іони при розчиненні у даному розчиннику за заданої температури  $T$ . **Неелектролітами** називаються речовини, що не розпадаються на іони при розчиненні.

Електролітами є речовини з переважанням іонного типу зв'язку в молекулах, розчинені в полярних розчинниках, тобто в таких рідинах, дипольний момент молекул котрих  $\neq 0$ .

Іони можна класифікувати в такий спосіб:

- 1) за знаком заряду:
  - а) “+” – катіони;
  - б) “-” – аніони.
- 2) за числом атомів, що складають іони:
  - а) одноатомні  $(Na^+)_{H_2O}$ ;
  - б) багатоатомні  $(SO_4^{2-})_{H_2O}$ .
- 3) за зарядністю іонів:
  - а) однозарядні  $(Cl^-, Na^+)$ ;
  - б) багатозарядні  $(Fe^{3+})$
- 4) за структурою іонів:
  - а) прості  $(Co^{2+})$ ;
  - б) комплексні  $[Hg(NH_3)_4]_{H_2O}^{2+}$  – ртуті тетрааміакат.

Процес розпаду електроліту на іони в полярних розчинниках називається **електролітичною дисоціацією**. Цей процес характеризується кількісно двома характеристиками: ступенем дисоціації і константою дисоціації.

**Ступінь дисоціації**  $\alpha$  визначається як відносна частка молекул, що розпалися:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{заг}}}$$

Ступінь дисоціації  $\alpha$  залежить від природи розчинника, природи розчиненої речовини, концентрації, температури і від присутності в розчині інших речовин. З ростом концентрації  $\alpha$  падає. З ростом температури  $\alpha$  збільшується. За наявності інших речовин  $\alpha$  зменшується.

У загальному випадку ступінь дисоціації завжди менший від одиниці,  $\alpha \leq 1$ .

За величиною  $\alpha$  всі електроліти поділяються на два типи: слабкі і сильні. Звичайно вважають, що електроліти, для яких  $\alpha \leq 0,05$  – це слабкі електроліти, а електроліти, для яких  $\alpha \geq 0,05$  – сильні електроліти.

Та ж сама речовина в залежності від природи розчинника може бути як слабким, так і сильним електролітом. Стосовно до водних розчинів сильним електролітом є розчин  $(KOH)_{H_2O}$ , до слабких електролітів можна віднести багато органічних кислот і розчинів їхніх солей. Наприклад, розчин оцтової кислоти у воді  $(CH_3COOH)_{H_2O}$ .

Стосовно до слабких електролітів процес електролітичної дисоціації може бути описаний за допомогою іншої кількісної характеристики, вона називається константою дисоціації, позначається  $K_{дис}$ . Процес електролітичної дисоціації характеризується певним рівноважним станом, тому він підпорядковується також закону діючих мас. У цьому випадку  $K_{дис}$  співпадає з константою рівноваги. Для електролітичної дисоціації оцтової кислоти, що протікає за схемою



константа дисоціації виражається таким чином

$$K_{дис} = \frac{[CH_3COO^-]_{H_2O} \cdot [H^+]_{H_2O}}{[CH_3COOH]_{H_2O}}$$

Константа дисоціації  $K_{дис}$  залежить від природи розчинника, природи розчиненої речовини, температури; не залежить від концентрації електроліту.

Константа дисоціації та ступінь дисоціації пов'язані таким співвідношенням:

$$K_{дис} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини, [г-екв/л].

Для слабких електролітів ступінь дисоціації наближається до нуля,  $\alpha \rightarrow 0$ , тому вираз для зв'язку константи ступеня дисоціації спрощується

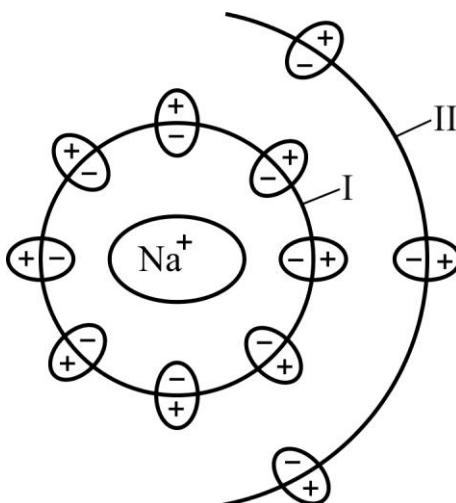
$$K_{дис} \cong \alpha^2 C,$$

і, відповідно, ступінь дисоціації дорівнює

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C}}.$$

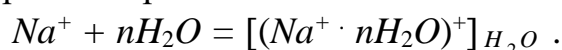
## 7.2 Сольватація іонів

Поблизу кожного іона в розчині напруженість електричного поля складає значну величину. Тому молекули полярного розчинника, що являють собою диполі, орієнтуються певним чином поблизу цих іонів. У результаті цього навколо іона виникають стабільні оболонки, що складаються з одного або декількох шарів молекул розчинника (як показано на рис.). Подібна оболонка називається **сольватною**.



Звичайно розглядається сольватна оболонка, у яку входять найближчі молекули розчинника з першої координаційної сфери. Проте, у структуру сольватної оболонки можуть входити і більш віддалені молекули з другої, третьої і т.д координаційних сфер.

Процес сольватації стосовно до водяних розчинів називається гідратацією. Процес сольватації або гідратації може бути записаний у формі звичайного стехіометричного рівняння:

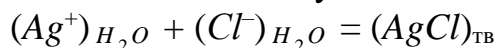


Величина  $n$  називається *гідратним числом* даного іона у воді. У загальному випадку для будь-якого іншого розчинника величина  $n$  називається **сольватним числом**.

Існує декілька способів визначення  $n$ , проте вони не дають задовільних збіжних результатів. Наприклад, для іона  $\text{Ca}^{2+}$  величина  $n = 6 \div 12$ , для іона  $\text{Al}^{3+} - n = 6 \div 39$ , для іона  $\text{Li}^+ - n = 4 \div 158$ .

Особливий випадок являє собою існування іона  $\text{H}^+$  у водних розчинах електролітів. У цьому випадку число  $n$  дорівнює одиниці, таким чином утворюється іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Сольватні числа є невизначеною величиною, вони залежать від багатьох чинників, тому іонні реакції звичайно записують без сольватних чисел:



### 7.3 Електропровідність розчинів електролітів

Розчини електролітів принципово відрізняються від розчинів неелектролітів тим, що вони проводять електричний струм. Електропровідність розчинів електролітів називається іонною на відміну від електронної провідності звичайних металів. Кількісно електропровідність розчинів електролітів характеризується двома величинами: питомою електропровідністю й еквівалентною електропровідністю.

**Питома електропровідність** ( $\chi$ ) розчину – це електропровідність 1 см<sup>3</sup> розчину, що заповнює простір між плоскими електродами однакової площі (1 см<sup>2</sup>), які знаходяться на відстані 1 см один від одного.

$$\chi = \frac{1}{\rho},$$

де  $\rho$  – питомий опір ( $[\chi] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $[\kappa] = \text{См} \cdot \text{м}^{-3}$ . Тут См – сіменс, одиниця електропровідності,  $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ ).

Як приклад розглянемо питомі електропровідності  $\chi$  розчину KCl, Ag та парафіну:

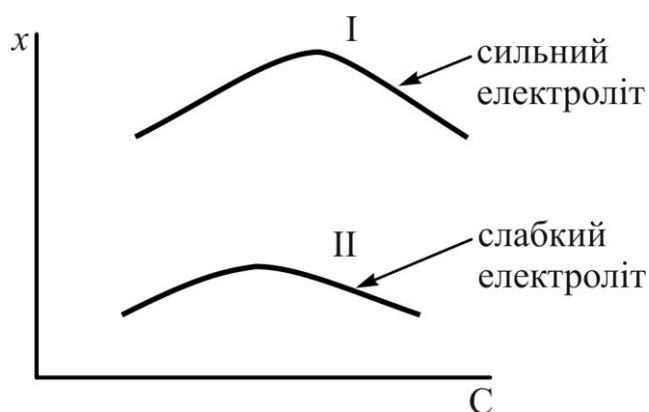
$$(\chi_{\text{KCl}})_{1\text{н } \text{H}_2\text{O}; \text{T}=291\text{К}} = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1};$$

$$(\chi_{\text{Ag}}) = 615000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1};$$

$$\text{парафін: } \chi = 10 \div 18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Порівняння показують, що з однієї сторони електроліти мають провідність у сотні тисяч разів меншу, ніж метали; з іншої сторони їх електропровідність на багато порядків більша, ніж  $\chi$  типових діелектриків.

Крива концентраційної залежності  $\chi = f(C)$  має такий вигляд (див. рис.):



Наявність максимумів на графіках пов'язана з тим, що в розведених розчинах сильних електролітів швидкість руху іонів майже не залежить від концентрації, і  $\chi$  росте пропорційно числу іонів. У концентрованих розчинах сильних електролітів іонна атмосфера істотно зменшує швидкість руху іонів і  $\chi$  падає.

У слабких електролітах густина іонної атмосфери мала і швидкість руху іонів мало залежить від концентрації. Проте, при збільшенні концентрації

помітно зменшується ступінь дисоціації, що призводить до зменшення концентрації іонів і зменшенню  $\chi$ .

У більшості випадків замість питомої електропровідності  $\chi$  користуються іншою характеристикою – **еквівалентною електропровідністю**  $\lambda_\varphi$ . Визначальним рівнянням для еквівалентної електропровідності є:

$$\lambda_\varphi = \chi \cdot \varphi,$$

де величина  $\varphi = 1000/C$ ;  $\varphi$  – розведення розчину;  $C$  – концентрація електроліту.  $[C] = \text{г-екв/л}$ ;  $[\varphi] = \text{см}^3 \cdot (\text{г-екв})^{-1}$ ;  $[\lambda] = \text{Ом}^{-1} \cdot (\text{г-екв})^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Величина  $\varphi$  визначається як об'єм розчину електроліту в  $\text{см}^3$ , у якому знаходиться 1 г-екв електроліту.

Таким чином,  $\lambda_\varphi$  – це електропровідність такого об'єму розчину, у якому міститься 1 г-екв електроліту, причому відстань між електродами становить 1 см. Еквівалентна електропровідність пов'язана зі ступенем дисоціації електроліту простим співвідношенням:

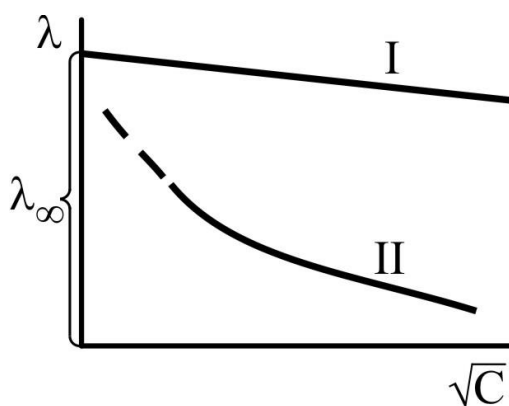
$$\lambda_\varphi = \alpha \cdot \lambda_\infty,$$

отже, ступінь електролітичної дисоціації

$$\alpha = \frac{\lambda_\varphi}{\lambda_\infty},$$

де  $\lambda_\infty$  – гранична еквівалентна електропровідність.

Розглянемо залежність  $\lambda_\varphi$  від  $C$  з допомогою рисунка.



Тут крива I – для сильного електроліта; крива II – для слабого електроліта. Як видно з рис., для сильних електролітів спостерігається слабке лінійне зменшення електропровідності з ростом концентрації  $C$ . Співвідношення  $\lambda_\varphi = \lambda_\infty - A\sqrt{C}$  завжди виконується для сильних електролітів.

Гранична  $\lambda_\varphi$  дорівнює еквівалентній електропровідності для безконечного розведення ( $C \rightarrow 0$ ,  $\varphi \rightarrow \infty$ ):  $\lambda_\infty$ . Для слабких електролітів значення  $\lambda_\varphi$  (II) також зменшуються з ростом  $C$ , проте наближається до межі, та величину цієї межі в більшості випадків практично не вдається встановити.

У загальному випадку електропровідність розчинів електролітів зумовлюється такими факторами: природою розчинника, природою електроліту, концентрацією електроліту, температурою, наявністю інших речовин у розчині.



З ростом температури, питома електропровідність  $\chi$  і еквівалентна електропровідність  $\lambda_\varphi$  зростають. Це пов'язано з тим, що з ростом температури зменшується в'язкість розчину і зростає рухливість іонів. Крім того, із ростом температури знижується сольватація іонів.

#### 7.4 Рухливість іонів

У електрохімії рух іонів можна визначити з допомогою трьох характеристик: рухливості іонів  $l$  ( $l_k$  для катіонів,  $l_a$  для аніонів); абсолютної рухливості іонів ( $U$  – катіонів,  $V$  – аніонів); абсолютної швидкості руху іонів ( $U'$  – катіонів,  $V'$  – аніонів). Ці характеристики пов'язані з еквівалентною електропровідністю  $\lambda_\varphi$  електроліту і ступенем електролітичної дисоціації  $\alpha$

$$\lambda_\varphi = \alpha(l_k + l_a)$$

При безкінечному розведенні  $\varphi \rightarrow \infty$ ;  $\alpha = 1$ ;  $\lambda_\varphi \rightarrow \lambda_\infty$ ;  $l_k \rightarrow (l_k)_\infty$ ;  $l_a \rightarrow (l_a)_\infty$ .  
Співвідношення

$$\lambda_\varphi = (l_k)_\infty + (l_a)_\infty$$

називають законом Кольрауша. У останньому рівнянні  $(l_k)_\infty$  – гранична рухливість катіона;  $(l_a)_\infty$  – гранична рухливість аніона. Граничні рухливості іонів дорівнюють еквівалентним електропровідностям катіона й аніона окремо за безкінечного розведення. Еквівалентна електропровідність розчину електроліту за безкінечного розведення дорівнює сумі граничних рухливостей катіонів і аніонів.

Закон Кольрауша дозволяє визначити  $\lambda_\infty$  для різноманітних розчинів, оскільки рухливості іонів – довідникові дані.

Абсолютні рухливості іонів пов'язані з рухливістю:

$$l_k = U \cdot F;$$

$$l_a = V \cdot F,$$

тут  $F$  – число Фарадея .

З використанням абсолютних рухливостей катіонів і аніонів можна розрахувати їхні абсолютні швидкості руху, якщо відома напруженість електричного поля  $E$

$$U' = U \cdot \frac{E}{l}; \quad V' = V \cdot \frac{E}{l}.$$

Рухливість є найважливішою характеристикою іонів, що відображає їхню специфічну участь в електропровідності електроліту. Величини граничних рухливостей для звичайних іонів лежать у межах  $l_\infty = 20 \div 70 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$ . Для позитивного іона гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$   $l_\infty = 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$ . Високі значення має рухливість для аніона гідроксилу  $\text{OH}^-$   $l_\infty = 198 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$ . При цьому аномально висока рухливість  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  виявляється тільки у водяних розчинах і найпростіших спиртах. Такі значення рухливостей цих іонів пояснюються особливостями так званого естафетного або ланцюгового механізму руху протона у водяних розчинах.

Граничні рухливості іонів  $i$ , відповідно, питома електропровідність завжди збільшується з ростом температури  $T$  ( $T \uparrow \rightarrow l_{\infty} \uparrow, \chi \uparrow$ ).

Температурний коефіцієнт рухливості іонів  $\frac{\Delta l}{\Delta T}$  виявляється досить великим, під час нагрівання на  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  рухливість зростає на  $2\div 3\%$ . Це призводить до необхідності застосовувати термостати для точного вимірювання  $\chi$ . Найбільший температурний коефіцієнт рухливості характерний для іонів із відносно малою граничною рухливістю.

Наявність позитивного температурного коефіцієнта для рухливостей іонів пояснюється зменшенням в'язкості розчину електроліту з ростом температури. Встановлено, що добуток рухливості катіона (аніона) на в'язкість – стала величина в досить широких температурних межах ( $(l_{k,a} \cdot \eta) \cong \text{const}$  за  $\Delta T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Для кінцевої концентрації розчину електроліту залежність рухливості  $i$ , відповідно, електропровідності від температури є більш складною.

## 7.5 Числа переносу іонів

У електролітах електричний заряд переноситься одночасно як позитивними, так і негативними іонами. Кількість перенесеного заряду визначається як концентрацією іонів, так і швидкістю їхнього руху. Для кількісної оцінки частки участі кожного іона в переносі заряду вводиться спеціальна величина, що називається **числом переносу** даного іона, позначається літерою  $t$ .

Числом переносу даного іона називається відношення кількості електрики, перенесеної іонами даного типу до загальної кількості електрики, що пройшла через розчин електроліту. Число переносу для позитивних іонів позначається  $t_+$ ; для негативних іонів –  $t_-$ .

Нехай певна кількість електрики, перенесена катіонами, дорівнює –  $q_+$ , аніонами –  $q_-$ , тоді за визначенням маємо:

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-}; \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-}; \quad t_+ + t_- = 1.$$

Для однозарядних іонів справедливі такі співвідношення:

$$1) \quad t_+ = \frac{U'}{U' + V'}, \quad t_- = \frac{V'}{U' + V'}, \quad (\text{через абсолютні швидкості іонів});$$

$$2) \quad t_+ = \frac{U}{U + V}, \quad t_- = \frac{V}{U + V}, \quad (\text{через абсолютні рухливості іонів});$$

$$3) \quad t_+ = \frac{l_K}{l_K + l_A}, \quad t_- = \frac{l_A}{l_K + l_A}, \quad (\text{через рухливості іонів}).$$

Таким чином, оскільки рухливості катіона й аніона змінюються з концентрацією і температурою в загальному випадку неоднаково, то і числа переносу  $t$  є функцією концентрації і температури.

Проте, оскільки число переносу являє собою відношення рухливостей, то їхня залежність і концентраційна і температурна є більш слабкою. Число переносу даного іона не є індивідуальною характеристикою тільки цього іона. Воно залежить і від рухливості парного з ним іона. Наприклад:

Електроліт	<i>KCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>LiCl</i>	<i>HCl</i>
$(t_-)_{Cl^-}$	0,506	0,604	0,670	0,170

У загальному випадку електричний заряд переноситься іонами двох типів – катіонами і аніонами. Проте, в деяких випадках, зокрема у твердих солях проявляється уніполярна (одностороння) провідність. У цьому випадку електричний струм являє собою рух або позитивних, або негативних іонів. Наприклад, у  $(AgJ)_{me}$  переносниками електрики є іони  $Ag^+$  ( $t_+ = 1, t_- = 0$ ). Спостерігається також зворотнє явище: для  $(BaCl_2)_{me}$  в температурному діапазоні  $400 < T \leq 700 \text{ } ^\circ C$   $t_+ = 0, t_- = 1$ .

У багатьох випадках із підвищенням температури і другий іон починає брати участь у переносі електрики і його  $t \neq 0$ . Уніполярна провідність пояснюється наявністю в кристалічних решітках солей вакантних вузлів катіонів або аніонів. Ці вузли несуть ефективний заряд і в електричному полі пересуваються, створюючи електричний струм.

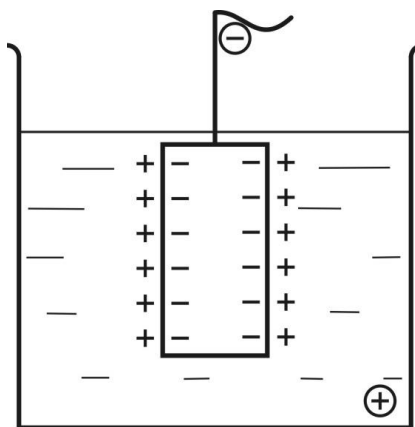
Для визначення чисел переносу в основному використовують три експериментальні методи: метод Гітторфа, метод рухомої межі, метод дифузійного потенціалу.

## 7.6 Електродні потенціали

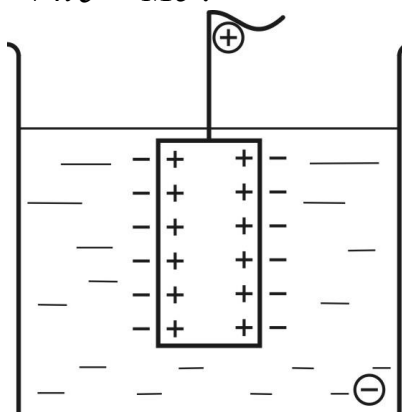
Розглянемо ситуацію, коли метал, занурено в електроліт з однойменним катіоном. У цьому випадку в залежності від природи металу (*Me*) і концентрації електроліту в системі можуть протікати окиснювальні або відновні процеси, причому можливі такі два випадки.

Випадок перший:  $Me^o = Me^{n+} + n \bar{e}$ .

Атоми металу окислюючись переходять у розчин, залишаючи  $n \bar{e}$  на електроді. Електрод при цьому заряджається негативно. З часом, за визначеною зарядженістю електрода процес припиняється, в системі спостерігається стан рівноваги. На межі метал – розчин утвориться подвійний електричний шар, тобто ми маємо плоский конденсатор, негативна обкладка якого утворюється металом, а позитивна – прилягаючим до нього шаром адсорбованих іонів.



Випадок другий:  $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$ .



Іони металу відновлюються, отримуючи електрони з зануреного зразка металу, і висаджуються на його поверхні. Електрод в цьому випадку заряджається позитивно. В стані рівноваги на межі метал – розчин утворюється подвійний електричний шар, або конденсатор, позитивною обкладкою якого являється поверхня електроду, а негативною – шар адсорбованих аніонів.

Як у першому, так і в другому випадку у результаті взаємодії електроду з електролітом електрод одержує відносно електроліту певний потенціал. Цей потенціал називається **електродним потенціалом** і позначається буквою  $\varphi$ .

Величина  $\varphi$  для електродів першого роду (коли потенціалоутворюючим іоном є катіон) визначається співвідношенням:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_+,$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура;  $F$  – число Фарадея;  $Z$  – заряд іона (в загальному випадку це кількість електронів, що приєднуються або від'єднуються в процесі елементарного акту окиснювальної чи відновлювальної реакції, яка призводить до виникнення електродного потенціалу, тобто  $Z = n$ );  $a$  – термодинамічна активність іона в розчині. Одиницею вимірювання електродного потенціалу є вольт:  $[\varphi] = \text{В}$  (вольт).

Для електроду другого роду (коли потенціалоутворюючим іоном є аніон) величина електродного потенціалу визначається таким рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_- .$$

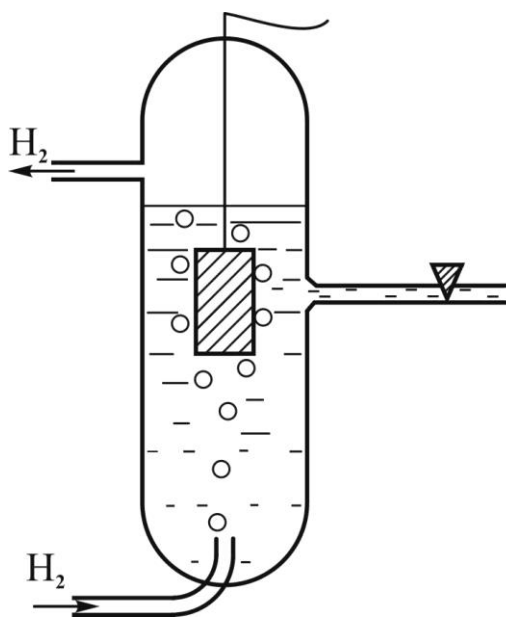
Для електроду третього роду (коли потенціалоутворюючим є процес часткової зміни ступеня окиснення багатозарядного іона) величина електродного потенціалу визначається таким рівнянням:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{від}}$$

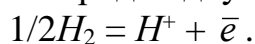
де  $a_{ок}$  – термодинамічна активність окисненої форми іона (наприклад,  $Fe^{3+}$ ),  $a_{від}$  – термодинамічна активність відновленої форми іона (наприклад,  $Fe^{2+}$ ).

В усіх трьох рівняннях  $\varphi^0$  – величина відповідного стандартного електродного потенціалу, яка залежить від природи електрода. Стандартними в електрохімії вважаються умови, коли  $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 101325 \text{ Па}$  (1 атм),  $a = 1$  (в електрохімії вважається, що  $a = 1$ , коли концентрація електроліту в розчині дорівнює 1 г-іон/л). Таким чином, в стандартних умовах  $\varphi = \varphi^0$ . В усіх наведених рівняннях термодинамічна активність  $a$  може бути замінена на концентрацію  $C$  (в г-іон/л), але лише в тому випадку, коли концентрація відповідного іона не перевищує 1 г-іон/л.

Значення  $\varphi^0$  може бути як позитивними, так і негативними. Величини  $\varphi$  не можуть бути обчислені теоретично або вимірені дослідним шляхом, тому вони визначаються шляхом порівняння дослідного електрода з водневим електродом, для котрого прийнято, що  $\varphi^0 = 0$ .



Водневий електрод (див. рис.) являє собою платинову пластинку, занурену в розчин, що містить іони  $H^+$  та омивається потоком водню. Водневий електрод позначається:  $Pt, H_2|H^+$ . Водневий електрод є оборотним стосовно іона  $H^+$ . У водневому електроді відбувається реакція:

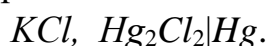


Величина електродного потенціалу для такого електрода може бути обчислена за рівнянням

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}},$$

в цьому випадку  $Z = 1$ .

За правильної роботи водневий електрод дає точні і відтворювані результати (відтворюваність:  $\pm 10^{-5} B$ ). Проте водневий електрод не завжди зручний у роботі, оскільки поверхня платинової пластинки забруднюється і важко підтримувати термодинамічну активність іонів водню на рівні одиниці  $a_+ = 1$ . Тому в лабораторній практиці використовують інші електроди порівняння, наприклад: каломельний – ртуть у розчині  $KCl$ , насичена каломеллю  $Hg_2Cl_2$ . Такий електрод позначається так:



Абсолютні значення стандартних електродних потенціалів  $\varphi^0$  не можуть бути розраховані теоретично і вимірюються експериментально. Експериментально визначається тільки електрорушійна сила (ЕРС) електрохімічного ланцюга. Тому при вимірюванні електродного потенціалу використовується гальванічний елемент, що складається з даного електрода й електрода порівняння, тоді ЕРС пристандартних умовах є:

$$E = \varphi_{ел}^0 - \varphi_{H_2}^0.$$

Отже, оскільки за умовою стандартний електродний потенціал водневого електрода  $\varphi_{H_2}^0 = 0$ , то електрорушійна сила складеного гальванічного елемента дорівнює величині потенціалу вимірюваного електрода.

Як уже відмічалось, стандартним електродним потенціалом називається величина електродного потенціалу даного електрохімічного електрода за таких умов:  $T = 298K$ ,  $P = 0.1 MPa$  й  $a_i = 1$ . Оскільки термодинамічна активність іона за абсолютною величиною не може бути ні розрахована, ні визначена експериментально, в електрохімії прийнято термодинамічну активність іона в розчині визначати по відношенню активності їх у розчині з обраною концентрацією. Прийнято далі приймати активність якого-небудь іона в розчині, рівною одиниці, якщо його концентрація в розчині дорівнює  $1 \text{ г-іон/л}$ . Саме така концентрація катіонів водню забезпечується в стандартному водневому електроді:

$$a_+ = 1; C = 1 \text{ г-іон/л}.$$

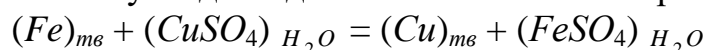
Стандартні електродні потенціали для електродів усіх типів дорівнюють ЕРС гальванічного елемента, складеного зі стандартного водневого електрода і випробуваного електрода. При цьому в кожному з електродів повинні виконуватися умови стандартності відносно температури, тиску і термодинамічній активності.

Одиницею вимірювання стандартного електродного потенціалу є вольт  $[\varphi^0] = B$ . Значення стандартних електродних потенціалів  $\varphi^0$  – довідкові величини, завжди відносяться до певного типу розчинника, при  $298K$ . Іноді в електрохімічних довідниках наводяться величини  $\varphi^0$  і для другого варіанту

термодинамічних умов стандартності, як-от для температури – будь-якої заданої; тиску  $P \cong 0.1 \text{ МПа}$ ; термодинамічної активності іона  $a = 1$ .

Послідовність розташування електродних потенціалів в міру наростання їх  $\varphi^0$  навіть для того самого розчинника не є постійною, вона змінюється з ростом температури. Відомий із неорганічної хімії ряд напруг металів, являє собою послідовний ряд стандартних електродних потенціалів для усіх відомих металів стосовно до водних розчинів у першому варіанті стандартних умов ( $T = 298 \text{ К}$ ). Ряд напруг відповідає розташуванню металів у відповідності до зростання їх  $\varphi^0$ ; він починається з  $Li$  і закінчується благородними металами. З неметалів у ряд напруги включається тільки водень, стандартний електродний потенціал котрого дорівнює нулю, і стосовно якого вимірюється  $\varphi^0$  всіх інших металів. Ряд напруг металів є кількісною мірою хімічної активності їх стосовно солей інших металів, що знаходяться у водному розчині при зазначених умовах.

Метал, що розміщений зліва у ряду напруг металу, який знаходиться в розчині у вигляді солі виявляється активнішим від металу, що розміщений справа, а саме, він витискує відповідний метал із солі. Наприклад:



## 7.7 Концентраційні гальванічні елементи

Гальванічним елементом називається електрохімічний прилад, що складається з двох електрохімічних електродів, сполучених електролітичним ключем, які мають неоднакові (при обраних умовах) електродні потенціали  $\varphi_1 \neq \varphi_2$ .

Гальванічні елементи діляться на два класи: концентраційні та хімічні.

Концентраційні гальванічні елементи складаються з двох однакових за природою електродів:



$$\varphi_1 \neq \varphi_2 .$$

Фізично нерівність електродних потенціалів  $\varphi$  у цьому випадку забезпечується нерівністю концентрації електроліту у відповідних приелектродних просторах. У електрохімії електрохімічний електрод, узятий окремо, називається напівелементом. Така назва пов'язана з тим, що будь-який гальванічний елемент складається тільки з двох електродів.

Хімічні гальванічні елементи являють собою прилад, що складається також із двох електродів (напівелементів), але таких, що мають різноманітну природу. Наприклад:

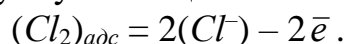


$$\varphi_1 \neq \varphi_2 .$$

Хімічний гальванічний елемент може бути складений із напівелементів різного роду. Наприклад із одного електрода першого роду і іншого електрода – другого роду, наприклад:



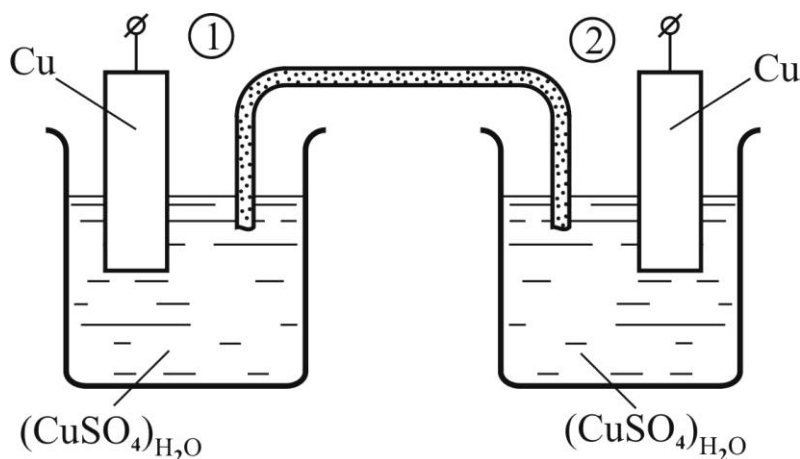
Хлорний електрод конструктивно виконується так само, як і водневий (Pt у даному випадку є адсорбентом, що полегшує процес дисоціації газоподібної молекули  $Cl_2$  на атоми і наступну іонізацію атомів і переходу їх у розчин)



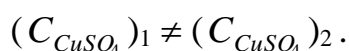
Платиновий електрод, покритий платиновою черню, забезпечує гарну оборотність протікання процесу.

Різновидом хімічних гальванічних елементів є так називані паливні елементи.

Розглянемо особливості роботи концентраційного гальванічного елемента, складеного з двох електродів першого роду. Будова такого елемента може бути пояснена схемою:



Складений концентраційний елемент (див. рис.) обов'язково повинен мати різні концентрації електроліту, що знаходиться в обраних напівелементах, тобто:



Тільки за виконання цієї умови ЕРС такого електроліту не дорівнює нулю.

Умова  $(C_{CuSO_4})_1 > (C_{CuSO_4})_2$  – фізично означає подібну нерівність термодинамічних активностей іона  $Cu^{2+}$ :  $(a_{Cu^{2+}})_1 > (a_{Cu^{2+}})_2$ .

Після досягнення системою рівноваги в кожному з напівелементів установлюється рівноважне значення електродного потенціалу.

Для електродів першого роду більше за абсолютною величиною значення електродного потенціалу  $\varphi$  виявиться біля електрода з більшою концентрацією електроліту. Отже, будемо вважати, що для будь-якого класу гальванічного елемента основною характеристикою є величина його ЕРС, що позначається буквою  $E$ .

Електрорушійна сила завжди дорівнює різниці рівноважних електродних потенціалів  $\varphi$  для напівелементів, що поєднуються в обраному гальванічному елементі:



$$E_T = \varphi_1 - \varphi_2;$$

$$E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0.$$

Оскільки завжди  $E_T > 0$ , то повинна виконуватись умова  $\varphi_1 > \varphi_2$ . Одиницею виміру електроорушійної сили є вольт,  $[E] = B$ .

Для концентраційного гальванічного елемента обраного типу (див. рис. 40) завжди встановлюється така полярність електродів: “+” – у напівелемента з більшою концентрацією електроліту; “-” – у напівелемента з меншою концентрацією електроліту. При цьому на металевому стержні першого електрода будуть розряджатися іони  $Cu^{2+}$  і висаджуватися у вигляді нейтрального атома металу на металевому стержні. Цей процес може бути записаний у вигляді:



Цей процес є відновним, а перший електрод такого концентраційного гальванічного елемента виявляється катодом. Для другого електрода потенціалоутворюючий процес виявляється зворотним, тобто анодним, або окисним. Фізично це означає, що частина металевого стержня розчиниться в розчині електроліту за схемою:



Якщо зовнішній ланцюг концентраційного електрохімічного елемента буде приєднуватися до споживача електричного струму, зазначені процеси на електродах будуть протікати безупинно до повного вирівнювання концентрацій потенціалоутворюючих катіонів у кожному з напівелементів.

Коли зовнішній ланцюг розімкнено, то електродні процеси будуть знаходитися в рівноважному стані і протікати з рівними швидкостями в кожному напрямку.

ЕРС гальванічного елемента  $E$  виявляється рівноважною величиною гальванічного елемента, тому експериментально  $E$  вимірюється тільки компенсаційним методом.

Термодинамічно  $E$  може бути розрахована з умови:

$$E_T = \varphi_1 - \varphi_2 = \left[ (\varphi_{см}^0)_1 + \frac{RT}{ZF} \ln(a_{Cu^{2+}})_1 \right] - \left[ (\varphi_{см}^0)_2 + \frac{RT}{ZF} \ln(a_{Cu^{2+}})_2 \right];$$

Оскільки елемент складений з електродів однакової природи, то

$$(\varphi_{Cu}^0)_1 = (\varphi_{Cu}^0)_2.$$

З урахуванням цієї умови, остаточно маємо:

$$E_T = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(a_{Cu^{2+}})_1}{(a_{Cu^{2+}})_2}.$$

Отже, ЕРС концентраційного гальванічного елемента визначається лише відношенням активностей потенціалоутворюючих іонів у сполучених електродах.

Якщо розчини електролітів в електродах є достатньо розведеними (тобто є за термодинамічним поведінням нескінченно розведеними розчинами), то

ЕРС аналізованого елемента визначається тільки відношенням концентрацій іонів напівелемента:

$$E_T = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(C_{Cu^{2+}})_1}{(C_{Cu^{2+}})_2}.$$

Отже, далі ЕРС концентраційного гальванічного елемента може бути визначена через концентрації електролітів напівелементів:

$$E_T = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(C_{CuSO_4})_1}{(C_{CuSO_4})_2}.$$

Відповідно до приведеного співвідношення концентраційні гальванічні елементи виявляються придатними для вимірювання концентрацій розчину, при цьому передбачається, що концентрація електроліту в одному із напівелементів відома. Такого роду концентраційні гальванічні елементи в даний час знаходять широке застосування в практиці. Такі елементи ще називаються електрохімічними концентратомірами. В даний час застосовувані в промисловості концентратоміри працюють навіть до  $t = 1800^\circ C$ .

Концентраційні гальванічні елементи можуть бути складені з двох електродів другого роду. При цьому полярність їх виявляється зворотною, як-от:

“+” – в електроді з меншою концентрацією аніонів;

“–” – в електроді з більшою концентрацією аніонів.

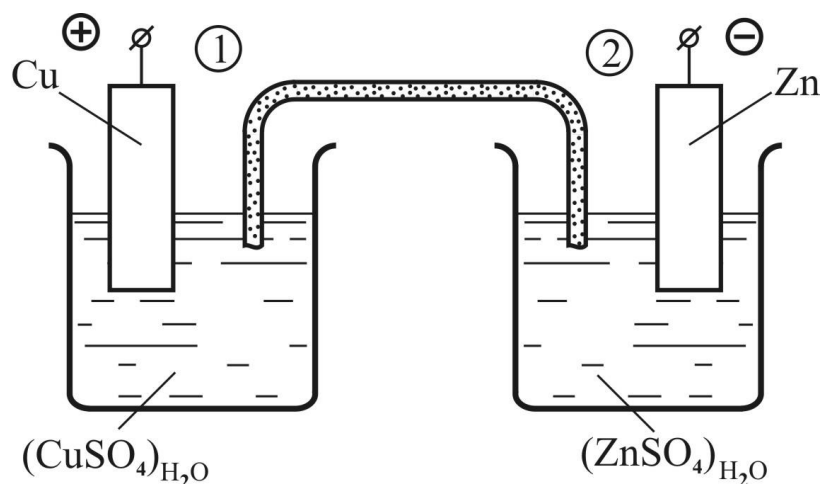
## 7.8 Хімічні гальванічні елементи

Хімічні гальванічні елементи складаються з двох електрохімічних електродів різноманітної природи. Хімічний гальванічний елемент може бути складений як із двох різноманітних електродів першого роду, другого роду, так і з різноманітних сполучень двох електродів різноманітного роду.

Принципова схема хімічного гальванічного елемента подібна такій, що наведена в попередній темі для концентраційного гальванічного елемента. Розходження в цих схемах полягають в тому, що спостерігається неоднаковість природи металу, із якого виготовлені стержні напівелемента, а також різноманітна природа електроліту, розчини якого утримуються в окремих напівелементах.

Класичним і найбільш докладно вивченим є хімічний гальванічний елемент Даніеля (див. рис.), схема якого має вигляд:





Так само, як і для будь-якого гальванічного елемента, ЕРС хімічного гальванічного елемента дорівнює різниці рівноважних електродних потенціалів для тих конкретних електродів, із яких складений даний елемент:

$$E_T = \varphi_1 - \varphi_2; \quad E_{298}^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0.$$

Нумерація електродних потенціалів  $\varphi$  завжди проводиться з виконанням умови  $\varphi_1 > \varphi_2$  (за абсолютною величиною). Для елемента Данієля відповідно до ряду напруг металів

$$\varphi_{Zn} < 0; \varphi_{Cu} > 0; \quad E_T^0 = (\varphi_T^0)_1 - (\varphi_T^0)_2.$$

Отже, для нашої схеми:

$$(\varphi_{Zn}) = \varphi_2; \quad (\varphi_{Cu}) = \varphi_1.$$

За допомогою різноманітних модифікацій рівняння Нернста величина ЕРС хімічного гальванічного елемента може бути розрахована теоретично, якщо відомі  $T$ ,  $Z$ , а також: термодинамічні активності потенціалоутворюючих іонів у кожному з напівелементів (передбачається, що природа задана); якщо відомо, що розчини електролітів у напівелементах достатньо розведені і для них відомі концентрації електролітів.

Наприклад, для елемента Данієля:

$$E_T = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = \left[ (\varphi_{Cu}^0)_T - (\varphi_{Zn}^0)_T + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right) \right].$$

Електрорушійна сила  $E$  – рівноважна характеристика, вона відповідає стану елемента з розімкнутим зовнішнім ланцюгом.

Якщо в напівелементах застосовуються достатньо розведені розчини електролітів, то можливо використовувати для розрахунку такий вираз:

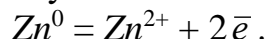
$$E_T = \left[ (\varphi_{Cu}^0)_T - (\varphi_{Zn}^0)_T \right] + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{CuSO_4}}{C_{ZnSO_4}}.$$

Якщо хімічний гальванічний елемент підключити до зовнішнього споживача струму, то до повного виробітку електроліту від нього може бути отримана електрична енергія, що теоретично дорівнює (на один моль електроліту) дорівнює

$$A_{el} = -\Delta G_T,$$

тобто зміні енергії Гібса відповідної окиснювально-відновлювальна реакції (ОВР).

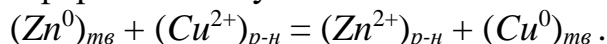
У елементі Даніеля негативним є цинковий електрод, на якому протікає процес анодного розчинення цинку за схемою:



Отже, мідний електрод – позитивний, на ньому відбувається катодне осадження міді за схемою:



У елементі Даніеля в електричну енергію перетворюється хімічна енергія ОВР. Ця ОВР в іонній формі може бути записана так:



Під хімічною енергією будь-якої реакції, у тому числі і ОВР, у загальному смислі розуміють величину її  $\Delta G_T$ .

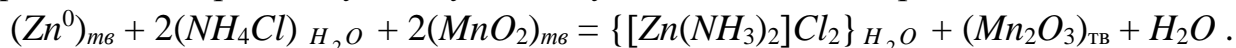
У хімічних гальванічних елементах в електричну енергію перетворюється хімічна енергія тільки протікаючих самочинно ОВР, для котрих  $\Delta G_T < 0$ . Для будь-якої ОВР, на основі якої базується хімічний гальванічний елемент, завжди виконуються такі термодинамічні співвідношення:

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -ZFE_T; & \Delta G_T^0 &= -ZFE_T^0; & \Delta G_T &= \Delta H_T - \Delta S_T \cdot T; \\ -\Delta S_T &= \frac{d\Delta G_T}{dT}; & \Delta S_T &= Z \frac{dE_T}{dT}; & \Delta H_T &= \Delta G_T + \Delta S_T \cdot T. \end{aligned}$$

Тут  $\frac{dE_T}{dT}$  – температурний коефіцієнт ЕРС гальванічного елемента.

Наведені співвідношення дозволяють з використанням електрохімічних даних обчислити усі термодинамічні характеристики ОВР, енергія якої перетворюється в електричну в гальванічному елементі. Величину електрорушійної сили можна вимірювати з високою точністю. Такі вимірювання є одним з найточніших методів визначення стандартних енергій Гібса, а отже, і констант рівноваги ( $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$ ) окиснювально-відновних реакцій у розчинах.

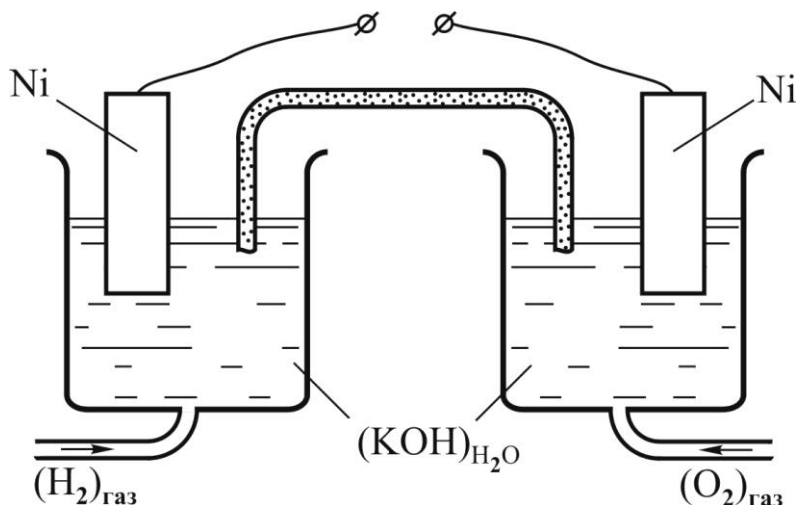
Хімічні гальванічні елементи використовують як хімічні джерела струму. Прикладом такого застосування може служити елемент Лекланше, суть протікаючих процесів у ньому може бути описана таким рівнянням:



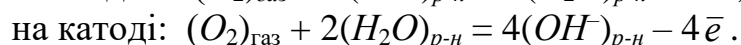
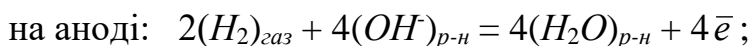
## 7.9 Паливні елементи

Паливні елементи являють собою окремий випадок хімічних гальванічних елементів. В них в електричну енергію перетворюється хімічна енергія процесів горіння різноманітних палив. Найбільш вивченими і технічно освоєними є паливні елементи на основі горіння в кисні простих паливних газів, як-от  $H_2$ ,  $CO$ , простих вуглеводнів.

Найбільш широке застосування в спеціальних видах техніки одержує воднево-кисневий елемент, принципова схема його може бути подана рисунком:

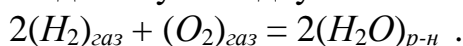


На електродах в обраному паливному елементі протікають такі процеси (напівреакції):



Електродні процеси у всіх типах хімічних гальванічних елементів називаються напівреакцією.

Результуюча реакція в даному випадку така:



Для паливних елементів виконуються ті ж співвідношення між хімічними і термодинамічними характеристиками, що і для хімічних гальванічних елементів, як-от:

$$\Delta G_T = -ZFE_T; \quad \Delta G_T^0 = -ZFE_T^0 \text{ і т.д.}$$

Для воднево-кисневого паливного елемента

$$E_{298}^0 = 1,229 \text{ В.}$$

Фактично при роботі паливного елемента величина його ЕРС знаходиться в межах  $0,7 \div 0,9 \text{ В}$ , а робоча густина струму на електродах складає величину  $0,2 \div 0,3 \text{ А/см}^2$ .

Воднево-кисневі паливні елементи застосовуються, наприклад, у космічній техніці, а також у спеціальних наземних установках як хімічні джерела струму.

Перетворення хімічної енергії безпосередньо в електричну за допомогою паливних елементів є надзвичайно економічним процесом, його коефіцієнт корисної дії (ккд) теоретично може скласти майже 100 %.

У практичних методах з використанням паливних елементів ккд досягає значень  $75 \div 90 \%$ , що взагалі в два рази вище, ніж ккд теплових електростанцій, для яких ккд (або  $\eta$ ) складає біля 40 %.

Для паливних елементів:

$$A_{el} = -\eta \cdot \Delta G_T,$$

де  $A_{el}$  – електрична енергія (на моль продукту);  $\Delta G_T$  – зміна енергії Гіббса (хімічна енергія хімічної реакції). Як вже зазначалось, ккд паливних елементів досягає значень  $\eta = 0.75 \div 0.90$ .

При отриманні електричної енергії на теплових електростанціях (ТЕС) за двостадійним процесом  $\Delta H_T = \eta_1 \cdot A_{mex} = \eta_2 \cdot A_{el}$  – робота ТЕС. У даному разі в ролі хімічної енергії виступає тепловий ефект хімічної реакції. Загальний коефіцієнт корисної дії ТЕС є добутком двох ккд складових загального процесу:

$$\eta_{zag} = \eta_1 \cdot \eta_2 = 0.40$$

Проте, незважаючи на високу економічність паливних елементів, вони не знаходять широкого застосування через недоробленість їх конструкції. Основна трудність при цьому пов'язана з високими вимогами процесу до чистоти вихідних газів.

### 7.10 Електроліз. Основні закони електролізу

**Електролізом** називають хімічні процеси, здійснювані за рахунок електричної енергії зовнішніх джерел струму.

Звичайно електроліз застосовують для здійснення процесів у зворотному з точки зору термодинаміки напрямку.

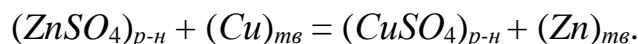
Для природних самочинних процесів:

$$\Delta G_T < 0.$$

Для зворотних процесів  $\Delta G_T > 0$ , тобто такі процеси потребують затрат енергії, що підводиться до реагуючої системи ззовні. Технічно остання обставина реалізується у вигляді процесів електролізу. Електроліз широко поширений у промисловості. З його допомогою, наприклад, розкладають хлориди лужних металів з одержанням чистого металу і чистого газу  $Cl_2$ .

За допомогою електролізу в промислових умовах виробляють практично весь алюміній із  $Al_2O_3$ . В даний час за допомогою електролізу розкладають воду на водень і кисень, одержують  $F_2$ , здійснюється синтез багатьох складних речовин, у тому числі й органічних.

У принципі, під час електролізу на електродах протікають ті ж процеси, що й у хімічних гальванічних елементах, тільки в протилежному напрямку. Наприклад, як електролізер можна використовувати й елемент Даніеля в певних умовах. Тоді процесом електролізу стане протікання хімічної реакції відповідно до рівняння:



При електролізі полярність електродів така: “–” – катод; “+” – анод.

Всі процеси електролізу описуються спеціальними законами, основними з яких є такі два.

**Перший закон електролізу.** Під час пропускання через електролізер рівних кількостей електрики на відповідних його електродах виділяється рівна

кількість еквівалентних мас ( $z$ -екв) різноманітних речовин. Продуктами електролізу можуть бути не тільки метали, що осаджуються, але і гази, а також складні речовини. Наприклад: перманганати, перхлорати, персульфати, хлорбензол.

**Другий закон електролізу.** Під час пропускання через електролізер кількостей електрики, що дорівнюють  $F$  кулонам, у продуктах процесу в усіх випадках утворюється 1  $z$ -екв відповідної речовини.

$$F = 96484.5 \text{ Кл}/z\text{-екв} \quad (F - \text{число Фарадея}).$$

У розрахунках приймають  $F = 96500 \text{ Кл}/z\text{-екв}$ ;  $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{С}$ ;

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Кл} \cdot \text{С} = 1 \text{ А} \cdot \text{В} \cdot \text{С} = 1 \text{ Вт} \cdot \text{С}.$$

Процеси електролізу протікають із швидкістю, пропорційною силі струму, що пропускається через електролізер. Тому процеси електролізу зручно контролювати й автоматизувати.

Всі процеси електролізу прискорюються з ростом температури. Закони електролізу за звичай виконуються тільки теоретично або в спеціально поставленому лабораторному експерименті. Практично ж вихід корисного продукту при електролізі менший від теоретично можливого. Кількісно ступінь корисного використання електричної енергії під час електролізу оцінюється специфічною характеристикою, що позначається буквою  $\eta$  і називається виходом за струмом:

Означальне рівняння для  $\eta$ :

$$\eta = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}};$$

де  $m_{\text{факт}}$  – маса фактично отриманого продукту, для якоїсь певної кількості електрики;  $m_{\text{теор}}$  – маса, теоретично розрахована для кількості пропущеної через електролізер електрики (розраховується відповідно до другого закону електролізу). Для всіх практичних процесів  $\eta < 1$ . Зазначена обставина, пов'язана з тим, що під час електролізу можливі непродуктивні втрати енергії через: деякий розвиток небажаних побічних процесів; теплових втрат електролізером; втрат електричного струму.

У електролізі використовують поняття і про **електрохімічний еквівалент** речовин. Останнім називається маса продукту електролізера в  $mg$ , отриманого в результаті електролізу на 1  $Кл$  витраченої електрики. Він обчислюється теоретично (за другим законом електролізу).

### 7.11 Електродні процеси при електролізі

Процеси, що протікають на електродах під час електролізу, у загальному випадку далекі від рівноваги. Багато електродів у електролізерах працюють необоротно. Робота їх в анодному і катодному режимах різноманітна за хімічною природою. У зв'язку з цим для опису електродних процесів під час електролізу в електрохімію введені спеціальні поняття і відповідні їм кількісні

характеристики. Основними з них є: напруга розкладання, перенапруга, перенапруга на окремих електродах, потенціал розряду іонів і ін.

**Напругою розкладання електроліту** називається мінімальна різниця потенціалів, яку необхідно створити між електродами, щоб електроліз почався. Вона позначається  $E_{роз}$ . Електроліз протікає завжди за умови

$$E_{зовн} > E_{пр},$$

де  $E_{пр}$  – протиЕРС електролізера. Явище виникнення проти ЕРС визначається тим, що наявність продуктів електролізу біля електродів призводить до того, що вони починають функціонувати як електрохімічні електроди. Тобто, в системі виникає відповідний гальванічний елемент, який дає ЕРС, направлену проти зовнішньої ЕРС, що породжує електроліз. Явище, яке обумовлене виділенням продуктів електролізу і яке призводить до виникнення ЕРС, що направлена напроти  $E_{зовн}$ , називається **поляризацією**. Можна виділити також концентраційну поляризацію, обумовлену більш повільним дифузійним вирівнюванням концентрацій в розчині в порівнянні з процесами на електродах.

Слід відмітити, що під час здійснення електролізу в промислових масштабах виникнення поляризації на електродах призводить до збільшення затрат електричної енергії. В цьому випадку поляризація являється шкідливою і для її зменшення в електроліт додають речовини, спроможні видаляти продукти електролізу, а для боротьби з концентраційною поляризацією застосовують перемішування електроліту.

Корисне застосування явище поляризації знаходить для накопичення електричної енергії. Використовувані для цього в техніці пристрої називаються **акумуляторами**.

У свою чергу величина протиЕРС дорівнює:

$$E_{пр} = E_{рівн} + \eta_{ел}.$$

Тут  $E_{рівн}$  – різниця рівноважних електродних потенціалів для даного електрохімічного процесу;  $\eta_{ел}$  – електрична **перенапруга**, властива даному процесові електролізу.

Величина різниці рівноважних електродних потенціалів визначається значенням енергії Гіббса і може бути знайдена з відомого рівняння

$$\Delta G_T = -ZFE_T.$$

Так, наприклад, при електролізі води величина  $E \cong 1,23 \text{ В}$  за стандартних умов проведення процесу.

Явище електричної перенапруги спостерігається головним чином в тих випадках, коли продуктами електролізу є гази. Особливо велике практичне значення має перенапруга під час виділення водню на катодах з різних металів. Істотним являється те, що перенапруга за інших рівних умов залежить від матеріалу та стану електрода. Так, на платині, покритій платиновою черню, водень виділяється з малою перенапругою, а на гладенькій платині з більшою. Значною перенапругою супроводжується процес виділення водню на



свинцевому та ртутному катодах, де з цієї причини потенціал виділення ссунуто у від'ємний бік.

Перенапруга, таким чином, необхідна для того, щоб швидкість електролізу мала певне кінцеве значення, тобто щоб через розчин проходив більш або менш сильний струм.

Величина перенапруги для густини струму  $i$  оцінюється з допомогою рівняння Тафеля

$$i = ke^{-\frac{L-\eta F}{RT}},$$

коефіцієнти  $k$  та  $L$  для якого визначаються дослідним шляхом.

## 8 ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

### 8.1 Лабораторна робота № 1. Калориметричне визначення теплового ефекту реакції нейтралізації сульфатної кислоти

**Мета роботи:** визначити дослідним шляхом тепловий ефект реакції нейтралізації сульфатної кислоти калію гідроксидом, яка відбувається в водному розчині.

Внаслідок виконання роботи студенти повинні:

- знати основні поняття та закони термохімії, принцип роботи простого калориметра;
- вміти користатися калориметром, проводити за його допомогою експеримент, обробляти одержані дослідні дані.

#### Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми курсу "Основні поняття та закони термохімії" та "Наслідки з другого закону термохімії". Підготувати відповіді на контрольні запитання.

Підготувати форму звіту про майбутню роботу у відповідності з його розділами, приведеними далі.

#### Контрольні запитання

1. Основні поняття термохімії.
2. Основні закони термохімії.
3. Наслідки з другого закону термохімії.
4. Ізохорний та ізобарний теплові ефекти хімічних реакцій.
5. Найважливіші теплові ефекти фізико-хімічних процесів (теплота утворення, згоряння, нейтралізації, розчинення, розведення та ін.).
6. Калориметричний метод визначення найважливіших теплових ефектів.
7. Дослідне визначення сумарної теплоємності системи.
8. Графічна обробка експериментальних даних.

#### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних.
6. Висновки з роботи.

### Короткі теоретичні відомості з роботи

Мета роботи – визначити тепловий ефект реакції нейтралізації сильної кислоти сильним лугом у водних розчинах.

Для достатньо розведених розчинів відповідно до рівнянням



незалежно від природи кислоти та лугу (з урахуванням термодинамічного правила знаків теплових ефектів) величина  $(\Delta H_{\text{T}})_{\text{нейтр}} = -54,4$  кДж/моль.

Оскільки під час змішування розчинів кислоти поряд з нейтралізацією відбувається розведення кислоти та лугу, то загальний тепловий ефект процесу нейтралізації (який експериментально спостерігається) буде виражатися як

$$(\Delta H_{\text{T}})_{\text{заг}} = (\Delta H_{\text{T}})_{\text{нейтр}} + (\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.к}} + (\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.л}} \quad (1.2)$$

де  $(\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.к}}$  і  $(\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.л}}$  – теплові ефекти процесів розведення кислоти та лугу відповідно.

У даній роботі для нейтралізації береться значний надлишок лугу, щоб повністю нейтралізувати кислоту. При цьому концентрація розчину лугу обирається порівняно невисокою. Процес розведення лугу закінчується до початку контролю температури в калориметрі. Останнє дозволяє величину  $(\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.л}}$  не враховувати. Таким чином,

$$(\Delta H_{\text{T}})_{\text{заг}} = (\Delta H_{\text{T}})_{\text{нейтр}} + (\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.к}}$$

звідки

$$(\Delta H_{\text{T}})_{\text{нейтр}} = (\Delta H_{\text{T}})_{\text{заг}} - (\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.к}} \quad (1.3)$$

Визначення  $(\Delta H_{\text{T}})_{\text{розвед.к}}$  і  $(\Delta H_{\text{T}})_{\text{заг}}$  величин здійснюють калориметричним методом (за допомогою калориметра), сутність якого зводиться до наступного:

– дослідним шляхом вимірюють різницю температур  $\Delta T$ , яка виникла в калориметрі внаслідок протікання у ньому процесу, який вивчається;

– за рівнянням теплового балансу

$$(\Delta H_{\text{T}}) = W \Delta T \quad (1.4)$$

розраховують величину  $\Delta H$  відповідного процесу.

В рівнянні (1.4) величина  $W$  – середня (ефективна) теплоємність калориметра, яка є відношенням

$$W = \frac{\sum(m_i c_i)}{\sum m_i},$$

де  $m_i$  і  $c_i$  – відповідно маси та питомі теплоємності тих частин і робочого розчину калориметру, які приймають участь в теплообміні. Таким чином, величина  $W$  за фізичним смислом є кількістю теплоти, що необхідна для нагрівання калориметру на  $1^\circ\text{C}$ .

Отже, калориметричний метод передбачає попереднє визначення величини  $W$ . Необхідний для цього експеримент зводиться до вимірювання  $\Delta T$  для якої-небудь кількості теплоти ( $Q$ ), введеної в робочий розчин приладу.

У зв'язку з викладеним, для виконання основної задачі цієї роботи необхідно:

– визначити в окремому досліді середню теплоємність калориметра  $W$ ;

- визначити (в окремому досліді) тепловий ефект процесу розведення кислоти  $(\Delta H_T)_{\text{розвед.к}}$ ;
- визначити (в окремому досліді) загальний тепловий ефект процесу нейтралізації кислоти  $(\Delta H_T)_{\text{заг}}$ ;
- обчислити за дослідними даними і співвідношенню (1.3) величину  $(\Delta H_T)_{\text{нейтр}}$ .

### Прилади і реактиви

Калориметрична установка; мірний циліндр об'ємом 50 мл – 1 шт.; мірний циліндр місткістю 500 мл – 1 шт.; 3-молярний водний розчин KOH; 5-молярний водний розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; дистильована вода.

### Опис лабораторної експериментальної установки

Усі три окремих досліди виконують за допомогою калориметричної установки, принципова схема якої показана на рис.1.1. Вона складається з двох блоків: блоку калориметра та блоку реєстрації та управління. Блок калориметра являє собою штатив, до якого прикріплюється калориметричний стакан і мішалка. Стакан виготовлено з матеріалу з низькою теплопровідністю. До кришки стакану, яка має отвір для установлення пробірки, прикріплено датчик температури та нагрівач.

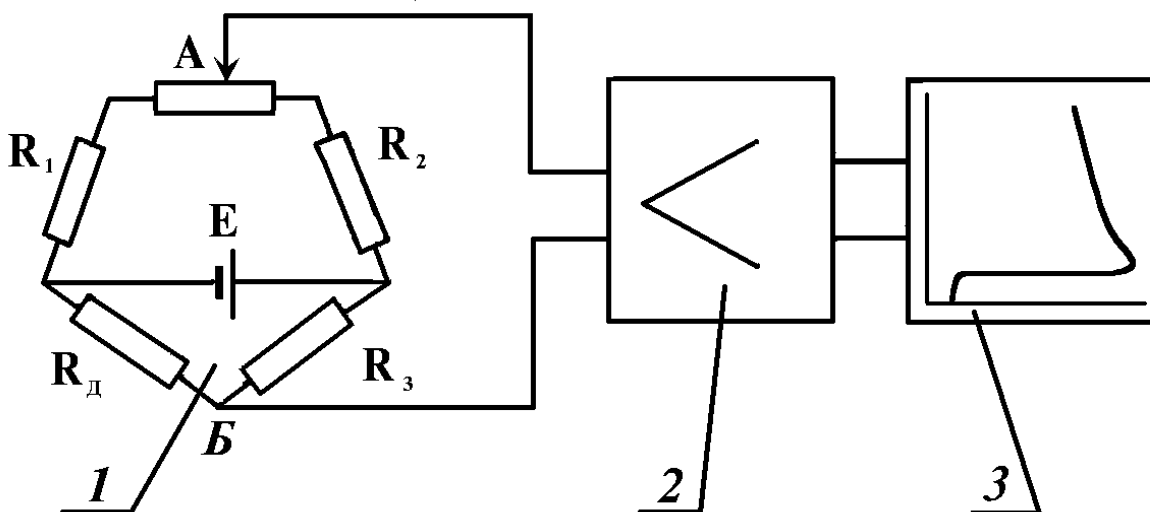


Рис. 1.1 – Принципова схема установки:

1 – блок калориметра; 2,3 – блоки реєстрації та управління

Принцип вимірювання температури в калориметрі (рис. 1.2) заснований на вимірюванні опорів датчика  $R_d$ , включеного в одне з плечей електричного мосту опорів. За умови виконання рівності  $R_1 \cdot R_3 = R_2 \cdot R_d$  на виході з мосту (в точках А і Б) буде нульове значення потенціалу. Досягнення цієї рівності перед початком роботи і установлення стрілки приладу на нуль виконується за допомогою балансирувального опору А (на передній панелі воно позначено  $>0<$ ).

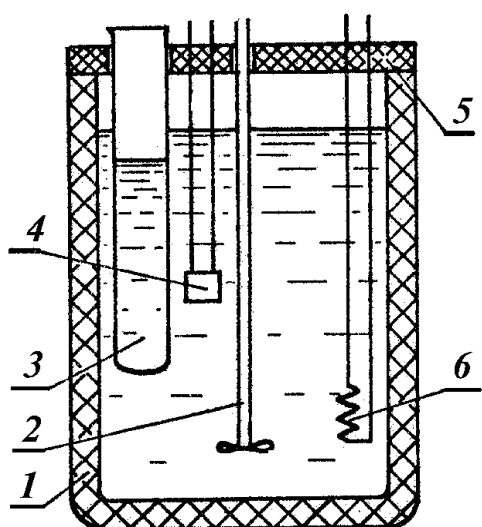


Рис. 1.2 – Схема калориметра:  
1 – калориметричний стакан; 2 – мішалка; 3 – пробірка; 4 – датчик температури; 5 – кришка; 6 – нагривач

За зміни опору  $R_d$  (під дією температури) умова балансу мосту порушується. На виході з мосту опорів (в точках А і Б) з'являється різниця потенціалів, пропорційна зміні температури у калориметрі. Уся шкала приладу розрахована на приріст температури, який дорівнює 5 К. Швидкість руху діаграмної стрічки самописцю встановлюють 600 мм/год. за допомогою перемикача швидкостей, який знаходиться з лівого боку приладу. Розрахунок часу вимірювань робиться з рівності

$$\tau = \frac{3600 \cdot L}{V},$$

де  $L$  – довжина діаграмної стрічки, на якій записана зміна температури, мм;  $V$  – швидкість руху діаграмної стрічки, мм/год.

При роботі з калориметром спостерігається часткова втрата тепла ним у навколишнє середовище, температурний

режим калориметру порушується, що перевертає величину яка вимірюється – різниці початку та кінця процесу. Тому усі калориметричні зміни поділяють на три періоди (рис. 1.3):

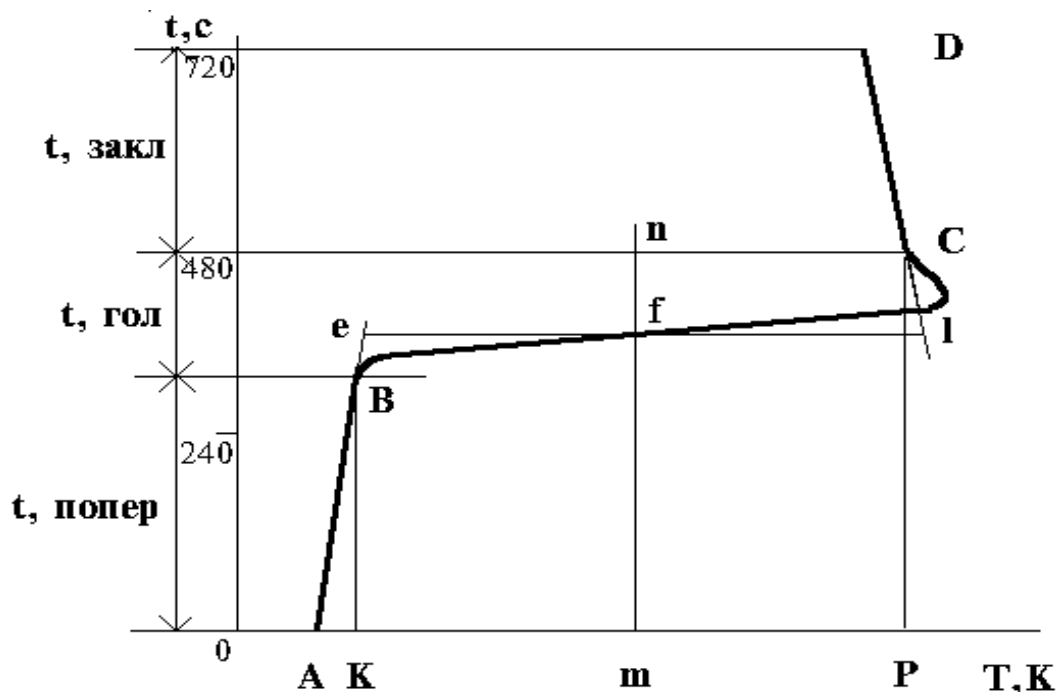


Рис. 1.3 – Графік визначення істинної зміни температури в калориметрі

– попередній (~300 с), на протязі якого вирівнюється температура усіх складових частин калориметру;

- головний (~100 с), у якому власне роблять термохімічний дослід;
- заключний (~300 с), який характеризується рівномірною зміною температури.

З отриманої дослідної кривої, яка аналогічна показаній на рис. 1.3, знаходять істину зміну температури в калориметрі. Для цього точки В і С характерних зломів кривої проєктують на вісь температури, знаходять середину відрізка КР і проводять по нормалі до осі абсцис лінію mn. Через точку f проводять горизонталь. Екстраполюють лінійні ділянки АВ і CD до перехрещення з горизонталлю у точках e і l. Відрізок el відповідає зміні температури у калориметричному досліді  $\Delta T$  з урахуванням поправки на теплообмін. Необхідно пам'ятати, що одна поділка на діаграмному папері самописця (на осі часу) при швидкості руху стрічки 600 мм/год дорівнює 15 с, по осі температур – 0,05 К. З метою економії діаграмної стрічки включення механізму її протягування необхідно робити лише під час безпосереднього проведення дослідів.

### **Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних**

#### Дослід 1. Визначення середньої (ефективної) теплоємності калориметра.

Визначення величини  $W$  ведуть електричним методом. При цьому підвищення температури в калориметрі досягається пропусканням протягом ~400 с електричного струму через спіраль, яка вмонтована в цей прилад. Силу струму і напругу реєструють відповідно амперметром і вольтметром, розміщеними на лицевій панелі калориметричної установки.

Кількість виділеного в калориметрі тепла обчислюють за законом Джоуля

$$Q = IU\tau, \quad (1.5)$$

де  $I$  – сила струму, А;  $U$  – електрична напруга, В;  $\tau$  – час головного періоду, с.

Перед початком дослідів в калориметричний стакан наливають 400 см<sup>3</sup> дистильованої води. Вмикають мішалку, регулятором (див. рис 1.1) встановлюють такі обороти мішалки, які виключають розбризкування рідини. Протягом ~300 с попереднього періоду безперервно перемішують воду в калориметричному стакані. Вмикненням тумблеру "Нагрів" здійснюється перехід до головного періоду дослідів, який повинен продовжуватися ~400 с (це ~8 см витрати діаграмної стрічки). Протягом цього періоду двічі (на початку і наприкінці) записують показання амперметра і вольтметра; для розрахунку значення  $Q$  за рівнянням (1.5) беруть середні значення струму та напруги. Після закінчення ~400 с тумблер "Нагрів" вимикають і протягом ~300 с при працюючій мішалці здійснюють заключний період вимірювань температури в калориметрі. Далі за одержаним графіком (див. рис. 1.3) визначають істинне значення  $\Delta T_1$ , а потім розраховують величину  $W$  за співвідношенням, Дж/К:

$$W = \frac{Q}{\Delta T_1}. \quad (1.6)$$

Результати вимірювань та обчислювань заносять до табл. 1.1.

Таблиця 1.1

τ головного періоду, с	1-е вимірювання		2-е вимірювання		Середнє значення		ΔT <sub>1</sub> , К	Q, Дж	W, Дж/К
	I, А	U, В	I, А	U, В	I, А	U, В			

Дослід 2. Визначення теплового ефекту процесу розведення розчину сульфатної кислоти.

В калориметричний стакан 1 наливають 390 см<sup>3</sup> води. В окрему пробірку вносять точно 10 см<sup>3</sup> 5-молярного розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і через отвір у кришці опускають її в стакан. Пускають мішалку. Через ~300 с (після закінчення попереднього періоду) вміст пробірки вливають в калориметричний стакан. На початку температура різко підвищується, а потім знижується. Початок рівномірного зниження температури свідчить про початок заключного періоду дослідів. Він повинен тривати ~300 с. За отриманим графіком з допомогою описаної вище методики визначають значення ΔT<sub>2</sub>. Тепловий ефект розведення розраховують за формулою, Дж/г-екв:

$$(\Delta H_T)_{\text{розв.к}} = \frac{W \Delta T_2 M}{2g}, \quad (1.7)$$

де W – сумарна теплоємність калориметра, Дж/К; ΔT<sub>2</sub> – різниця температур, К; M – молекулярна маса сульфатної кислоти, г/моль; g – маса H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 10 см<sup>3</sup> 5-молярного розчину сульфатної кислоти, яка може бути визначена як g=5M/100, г.

Дослід 3. Визначення загального теплового ефекту процесу нейтралізації кислоти.

В калориметричний стакан наливають 350 см<sup>3</sup> води і 40 см<sup>3</sup> 3-молярного розчину KOH, а в пробірку 10 см<sup>3</sup> 5-молярного розчину сульфатної кислоти. Експеримент ведуть в три періоди: попередній, головний і заключний (за аналогією з дослідом 1). Після закінчення ~300 с попереднього періоду вміст пробірки (розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) вливають в калориметричний стакан з розчином лугу. Оскільки реакція нейтралізації екзотермічна, початок головного періоду супроводжується різким зростанням температури, як і в попередньому досліді. Початок рівномірного зниження температури вказує на перехід до заключного періоду. За результатами вимірювань графічно визначають величину ΔT<sub>3</sub>. Розрахунок загального теплового ефекту процесу нейтралізації ведуть за формулою, Дж/г-екв:

$$(\Delta H_T)_{\text{заг}} = \frac{W \Delta T_3 M}{2g}. \quad (1.8)$$

Коли визначені за співвідношенням (1.7) і (1.8) величини (ΔH<sub>T</sub>)<sub>розв.к</sub> і (ΔH<sub>T</sub>)<sub>заг</sub> відповідно, знаходять з (1.3) значення (ΔH<sub>T</sub>)<sub>нейтр</sub>.

Результати всіх розрахунків заносять до табл. 1.2.

Таблиця 1.2

$(\Delta H_T)_{\text{розв.к}}$	$(\Delta H_T)_{\text{заг}}$	$(\Delta H_T)_{\text{нейтр}}$	Похибка визначення $(\Delta H_T)_{\text{нейтр}}, \%$
Дж/г-екв			

### Висновки з роботи

Висновки з роботи повинні в стислій формі містити:

- відомість про мету роботи, обраний об'єкт дослідження, про межі зміни параметрів, які варіюються (Т, Р та ін.);
- відомість про метод дослідження, що застосовується, його апаратне оформлення та його метрологічні можливості;
- конкретну інформацію про отримані експериментальні дані та результати їх обробки;
- результати оцінки похибки в отриманих числових величинах.

### 8.2 Лабораторна робота № 2. Вивчення рівноваги гомогенної хімічної реакції

**Мета роботи** – вивчити рівновагу гомогенної реакції



що протікає в водному розчині. За результатами роботи розраховують значення констант рівноваги для цієї реакції за двох заданих температур та величину її теплового ефекту.

Внаслідок виконання роботи студенти повинні:

- знати основні поняття та закономірності термодинаміки хімічних рівноваг;
- вміти проводити експеримент для вивчення хімічних рівноваг, обробляти і аналізувати одержані при цьому дослідні дані.

### Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми курсу "Рівноважний стан. Хімічна рівновага", "Закон діючих мас. Константа рівноваги" та "Рівняння ізобари для хімічних реакцій". Підготувати відповіді на контрольні запитання.

Підготувати форму звіту про майбутню роботу у відповідності з його розділами, приведеними далі.

### Контрольні запитання

1. Гомогенні хімічні реакції.
2. Хімічна рівновага.



3. Константа рівноваги та засоби її вираження.
4. Залежність константи рівноваги від різноманітних факторів.
5. Рівняння температурної залежності константи рівноваги.
6. Методика експериментального вивчення рівноваг заданої реакції.
7. Розрахунок величин  $K_c$  та  $\Delta H_{cp}$ .

### Зміст звіту

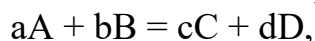
1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних.
6. Висновки з роботи.

### Короткі теоретичні відомості з роботи

Хімічні реакції, всі реагенти яких знаходяться в одній фазі, називаються гомогенними. Прикладом гомогенних реакцій можуть служити реакції в водних розчинах.

Після досягнення реагуючою системою стану хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій виявляються однаковими. В цьому виявляється динамізм хімічної рівноваги. Зовнішньою ознакою досягнення реакцією стану хімічної рівноваги є незмінність в часі концентрацій усіх її реагентів.

Для хімічної реакції, символічно записаної рівнянням



константа рівноваги ( $K$ ) задається наступним універсальним рівнянням:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (2.1)$$

де  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$ ,  $a_D$  – термодинамічні активності відповідних реагентів.

В достатньо розведених розчинах термодинамічна активність розчинених речовин часто виявляється пропорційна їх концентрації. В цьому випадку для визначення константи рівноваги зручно скористатися окремим рівнянням типу

$$K_a = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad (2.2)$$

в якому  $c_A$  і  $c_B$  – концентрації вихідних реагуючих речовин;  $c_C$  і  $c_D$  – концентрації продуктів реакції.

Співвідношення (2.1) та (2.2) являють собою загальну і часткову форму математичного запису закону діючих мас.

Константа рівноваги є основною термодинамічною характеристикою хімічної реакції. Вона визначається наступними факторами: природою реакції і температурою процесу. Використовуючи рівняння (2.2) числове значення  $K_c$

визначається також вибиранням розмірності для співвідношення концентрацій реагентів реакції.

Константа рівноваги  $K_a$  пов'язана зі стандартною зміною енергії Гібса обраної реакції ( $\Delta G^\circ_T$ ) співвідношенням, яке називається рівнянням ізотерми:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_a,$$

де  $T$  – абсолютна температура,  $K$ . Температурна залежність  $K_a$  передається рівнянням ізобари

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2}, \quad (2.3)$$

у якому  $\Delta H_T$  – тепловий ефект хімічної реакції за заданої температури  $T$ .

Якщо встановити, що в інтервалі температур, який розглядається, ( $T_1 \dots T_2$ ) величина  $\Delta H_T$  залишається незмінною (незалежною від  $T$ ) і дорівнює  $\Delta H_{cp}$  (середньому значенню теплового ефекту реакції для ( $T_1 \dots T_2$ )), то рівняння ізобари в інтегральній формі приймає вигляд

$$\ln(K_a)_{T_2} = \ln(K_a)_{T_1} - \frac{\Delta H_{cp}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2.4)$$

Аналогічно співвідношенням (2.3) та (2.4) записуються рівняння ізобари і для  $K_c$ . За допомогою (2.3) за знаком теплового ефекту можливо передбачити напрям зміщення рівноваги обраної реакції за зміни температури. Рівняння (2.4) принципово дозволяє розрахувати середнє значення теплового ефекту реакції для інтервалу ( $T_1 \dots T_2$ ) за двома дослідними значеннями  $K_c$ , які визначені за  $T_1$  і  $T_2$ :

$$\Delta H_{cp} = \frac{R \left[ \ln(K_c)_{T_2} - \ln(K_c)_{T_1} \right]}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (2.5)$$

Мета цієї роботи – вивчити рівновагу гомогенної реакції



що протікає в водному розчині. За результатами роботи за рівнянням (2.2) розраховують значення  $K_c$  для цієї реакції за двома заданими температурами та величину  $\Delta H_{cp}$  за рівнянням (2.5).

### Прилади і реактиви

Термостат; конічні колби з пробками об'ємом 100 мл – 12 шт.; бюретка об'ємом 25 мл – 1 шт.; піпетка на 14 мл – 2 шт.; циліндр об'ємом 100 мл – 2 шт.; розчин  $\text{FeCl}_3$  0,03 М; розчин  $\text{KI}$  0,03 М; розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,015 М; розчин крохмалю; лід; дистильована вода.

### Методика виконання роботи

В чотири сухі пронумеровані колби об'ємом 100 мл наливають розчини FeCl<sub>3</sub> та KI у такій кількості (табл. 2.1).

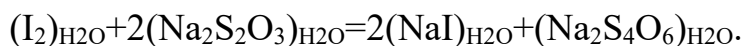
Таблиця 2.1

Розчин	Колба, мл			
	1	2	3	4
0,03 М FeCl <sub>3</sub>	50	–	55	–
0,03 М KI	–	50	–	45

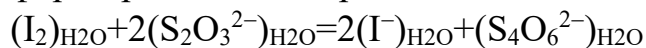
Закриті пробками колби ставлять в термостат на 30 хв. Температуру в термостаті встановлюють за вказівкою викладача в інтервалі 20...40 °С. Потім в вісім конічних колб на 100 мл наливають по 20...30 мл дистильованої води і ставлять їх для охолодження на лід. Через 30 хвил. зливають вміст колб 1 і 2, а ще через 10 хв. – колб 3 та 4. Момент зливання розчинів фіксують за часом. Колби щільно коркують пробками та знову ставлять в термостат на 25 хв. По закінченні вказаного часу відбирають піпеткою 15 мл розчину і виливають його в охолоджену колбу для титрування. (Охолоджувати колби необхідно для різкого гальмування реакції). Слід пам'ятати, що відбираючи проби для титрування колбу можна не виймати з термостату. Піпетку перед відбиранням проби слід ополоснути розчином, який досліджується.

За час відбирання проби приймається момент зливу розчину із піпетки в колбу для титрування. Відразу після зливання проб в охолоджену воду їх титрують 0,015 М розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Титрант слід додавати до блідо-жовтого забарвлення розчину, потім додають декілька краплин розчину крохмалю і продовжують титрувати розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до зникнення синього кольору. Світло-синє забарвлення розчину, яке з'являється через деякий час після титрування, не враховується.

Рівняння реакції титрування в молекулярному вигляді можливо записати як:



Молекулярно-іонна форма рівняння цієї реакції



показує, що дві молекули Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відновлюють молекулу йоду, що знебарвлює його водний розчин.

Відбирання проб з реагуючої суміші та їх титрування у подальшому повторюється через кожні 30 хвил. до досягнення стану рівноваги. Отримання однакових об'ємів тіосульфату під час титрування свідчить про настання рівноваги. Цими даними закінчується перша частина роботи. Потім необхідно повторити дослід за іншої температури (за вказівкою викладача). Експериментальні дані заносять до таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

№ проби	Колба 1		Колба 2	
	Час відбирання проби, хв	Кількість $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачена на титрування, мл	Час відбирання проби, хв.	Кількість $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , витрачена на титрування, мл

### Обробка експериментальних даних

Дослідні дані в роботі обробляються наступним шляхом:

1. Визначають концентрацію йоду в момент рівноваги, моль/л:

$$C_{I_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{I V_1}{2 V_2},$$

де  $C_{I_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{I V_1}{2 V_2}$  – молярність розчину тіосульфату;  $V_1$  – об'єм

титранту, мл;  $V_2$  – об'єм проби, взятої для аналізу, мл.

2. Концентрація іонів  $\text{Fe}^{2+}$  буде дорівнювати подвоєній концентрації йоду, так як за реакцією утворюються два іони  $\text{Fe}^{2+}$  і одна молекула йоду

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 2C_{I_2}.$$

3. Концентрація  $\text{Fe}^{3+}$  за рівноваги буде дорівнювати початковій концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та рівноважній концентрації  $\text{Fe}^{2+}$ , так як з рівняння реакції приріст концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  дорівнює зменшенню концентрації  $\text{Fe}^{3+}$ , моль/л:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - C_{\text{Fe}^{2+}} \quad \text{або} \quad C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - 2C_{I_2}.$$

Концентрація  $\text{FeCl}_3$  обчислюється з молярності висхідного розчину і ступеню розведення його під час змішування розчинів, моль/л:

$$C_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{Fe}^{3+}}^0 \frac{a}{a+b},$$

де  $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$  – початкова молярність розчину  $\text{FeCl}_3$ ;  $a, b$  – об'єми розчинів відповідно  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{KI}$ , взяті для проведення реакції.

4. Концентрація іону  $\text{I}^-$  обчислюється аналогічно розрахунку концентрації розчину  $\text{FeCl}_3$ , моль/л:

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}} - 2C_{I_2}; \quad C_{\text{KI}} = C_{\text{KI}}^0 \frac{b}{a+b},$$

де  $C_{\text{KI}}^0$  – молярність вихідного розчину.

5. Розрахунок величини  $K_c$  роблять окремо для двох узятих розчинів за формулою

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}}$$

а потім їх усереднюють для кожної температури.

6. За середніми значеннями  $K_c$  для двох температур розраховують тепловий ефект реакції за рівнянням (2.5).

Усі розрахункові дані зводять до таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Температура, К	Речовина	Колба 1			Колба 2			Середнє значення $K_c$	Середній тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{ср}}$ , Дж/моль
		Початкова концентрація	Рівноважна концентрація	$K_c$	Початкова концентрація	Рівноважна концентрація	$K_c$		

### Висновки з роботи

Висновки з роботи повинні в стислій формі містити:

- відомість про мету роботи, обраний об'єкт дослідження, про межі зміни параметрів, які варіюються (Т, С та ін.);
- відомість про метод дослідження, що застосовується, його апаратне оформлення та його метрологічні можливості;
- конкретну інформацію про отримані експериментальні дані та результати їх обробки;
- результати оцінки похибки в отриманих числових величинах.

### 8.3 Лабораторна робота № 3. Визначення тиску насиченої пари індивідуальних рідин динамічним методом

**Мета роботи** – експериментально вивчити залежність тиску насиченої пари від температури  $P = f(T)$  для заданої рідини та обчислити за результатами вимірювань теплоту випаровування цієї рідини.

Внаслідок виконання роботи студенти повинні:

- знати основні поняття та закономірності фазових рівноваг в однокомпонентних системах;
- вміти користуватися експериментальною установкою, проводити за її допомогою експеримент, обробляти і аналізувати одержані при цьому дослідні дані.

## Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми курсу "Фазові перетворення. Термодинаміка фазових перетворень", "Діаграми фазових рівноваг однокомпонентної системи". Підготувати відповіді на контрольні запитання.

Підготувати форму звіту про майбутню роботу у відповідності з його розділами, приведеними далі.

### Контрольні запитання

1. Фазові рівноваги в однокомпонентних системах.
2. Моноваріантні рівноваги рідина – пара.
3. Насичена пара.
4. Температура кипіння.
5. Методи визначення тиску насиченої пари. Залежність тиску насиченої пари від температури.
6. Теплота випаровування рідини.
7. Експериментальна установка.
8. Методика експерименту.
9. Розрахунок теплоти випаровування.

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних.
6. Висновки з роботи.

### Короткі теоретичні відомості з роботи

Насиченою називається пара, яка знаходиться в динамічній рівновазі з рідиною або з твердим тілом. Тиск насиченої пари кожної стабільної речовини визначається тільки температурою, що дозволяє використати цю властивість для ідентифікації сполук.

Залежність тиску насиченої пари від температури відображається рівнянням

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}, \quad (3.1)$$

де  $\Delta H$  – молярна теплота випаровування;  $V_{\text{п}}, V_{\text{ж}}$  – відповідно об'єми пари та рідини.

Рівняння (3.1) дозволяє розрахувати будь-яку з величин, які в ньому містяться, якщо решта параметрів, що входять до нього, відомі. Розраховуючи

$\Delta H$  необхідно знати молярні об'єми пари та рідини, які знаходяться в рівновазі. Їх значення не завжди відомі, а їх визначення часто пов'язано зі значними труднощами. Тому, якщо використати ряд припущень, рівняння (3.1) можливо привести до вигляду:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (3.2)$$

Якщо припустити  $\Delta H = \text{const}$ , то рівняння (3.2) справедливо для вузького інтервалу температур і може бути проінтегровано. Внаслідок одержимо

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + B \quad \text{або} \quad \ln P = -\frac{A}{T} + B, \quad (3.3)$$

де постійна  $A = \Delta H/8,31$  (за  $R = 8,31$  Дж/(моль·К));  $B$  – константа інтегрування.

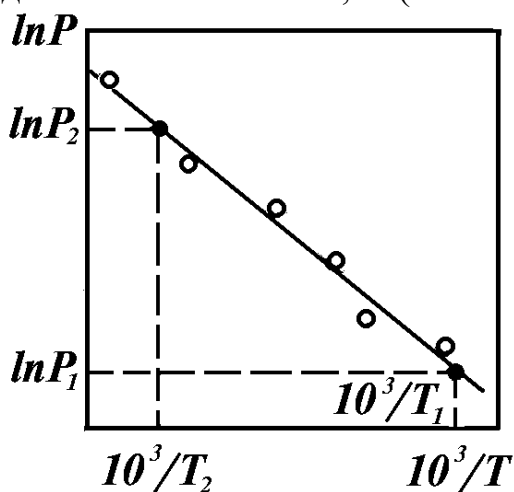


Рис. 3.1 – Типічний графік температурної залежності тиску насиченої пари ( $P$ ) рідини, яка досліджується, для усереднення дослідних даних

Рівняння (3.3) відповідає прямолінійній залежності в координатах  $\ln P - 1/T$  (рис.3.1). Інтегруючи (3.2) від  $P_1$  за  $T_1$  до  $P_2$  за  $T_2$  за умови, що  $\Delta H = \text{const}$ , та вирішив одержане співвідношення відносно  $\Delta H$ , одержимо формулу

$$\Delta H = \frac{R(\ln P_2 - \ln P_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.4)$$

за допомогою якої, знаючи тиск насиченої пари за двох температур, можливо розрахувати теплоту випаровування.

Прийняті припущення при переведенні рівняння (3.1) в форму (3.2) не вносять великих перекручувань, але потрібно мати на увазі, що пара буде вести себе як ідеальний газ лише до тих пір, поки між молекулами пари відсутні сили зчіплення, а об'єми цих молекул досить малі в порівнянні з об'ємом, який займає пара, тобто за досить малих тисків. Молярні об'єми рідини та пари зближуються при збільшенні тиску.

Тиски насиченої пари різних рідин за кімнатної температури можуть відрізняватись один від одного на декілька порядків. Методи виміру тиску насиченої пари старанно розроблені і залежать від того, наскільки легким буде досліджувана речовина.

Для малолетких речовин користуються методом захвату, за яким над поверхнею рідини пропускають сухий газ, наприклад повітря, який при цьому насичується паром. Захвачену газом пару уловлюють тим чи іншим засобом (пара води, наприклад, хлористим кальцієм). За співвідношенням пропущеного газу до ваги уловленої пари обчислюють тиск пари для даної речовини. Для легких речовин застосовують статистичний метод за яким тиск пари над

рідиною виміряють манометром в замкнутому просторі із якого попередньо вилучають сторонні гази та пару.

До речовин середньої леткості застосовують динамічний метод, заснований на тому, що тиск насиченої пари за температури кипіння дорівнює зовнішньому тискові. Залежність між  $P$  і  $T$  одержують, коли рідину доводять до кипіння за різних зовнішніх тисків та й при цьому визначають її температуру кипіння. Вабрвши таким шлях проведення досліду незалежною величиною є зовнішній тиск, який установлюється експериментатором, а залежною – температура кипіння, яка є наслідком дослідження.

### Прилади і реактиви

Колба; нагрівач; термометр; холодильник для конденсації пари; блок управління; вакуумний насос.

### Опис лабораторної експериментальної установки

Установка складається з трьох блоків: скляної вакуумної системи, блока управління 2, 3, 4, 9 та вакуумного насосу 1 (рис. 3.2).

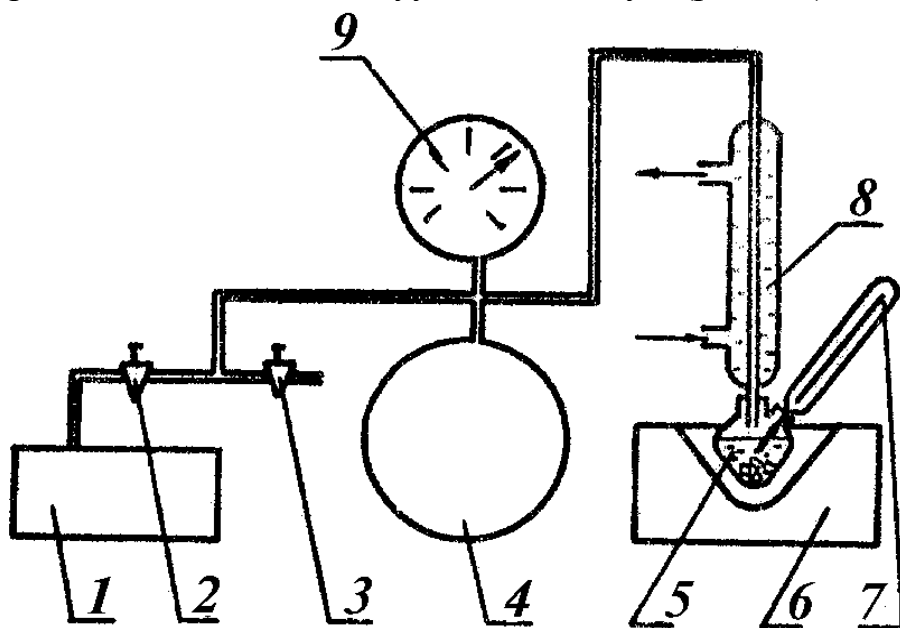


Рис. 3.2 – Принципова схема експериментальної установки:

1 – вакуум-насос; 2, 3, 4, 9 – блок управління; 5 – колба з рідиною, яка досліджується; 6 – електронагрівач; 7 – термометр; 8 – зворотній холодильник

Для зручності спостережень досліджуваного процесу головний блок установки виконується з скла. Скляна вакуумна система складається з колби 5 для досліджуваної рідини, в якій знаходяться скляні та фарфорові капіляри, щоб забезпечити рівномірність кипіння рідини; термометра 7 та зворотнього холодильника 8 для конденсації парів рідини яка кипить. Для забезпечення



вакуумної щільності сполучення окремих елементів скляної частини установки виконані на шліфах, які при монтажі промащені вакуумним мастилом. Рідина в колбі нагрівається спеціальним нагрівачем 6, який включається тумблером, що знаходиться на панелі блока управління.

Блок управління (рис. 3.3) служить для регулювання та контролю розрідження в блоці з скла, а також включення вакуумного насоса і нагрівача. Відповідні органи управління і пов'язані з ними сигнальні лампочки знаходяться на передній панелі.



Рис. 3.3 – Схема передньої панелі блока реєстрації та управління

Розрідження в установці створюється за допомогою вакуумного насоса типу ВН-461. Приводом вакуум-насоса є однофазний асинхронний електродвигун з пусковою обмоткою. Напруга на пускову обмотку подається коротко-часно для того, щоб забезпечити появу потужного обертового магнітного поля в початковий момент роботи електродвигуна. Якщо напругу подати тільки на робочу обмотку (включити вилку в розетку, коли кнопку "Пуск" натиснуто), пускового

обертового магнітного поля не виникає, тому ротор обертається не буде і робоча обмотка двигуна може вийти з ладу.

### Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних

Початковий стан установки: в колбу 5 залита досліджувана рідина і в ній розміщені скляні та фарфорові капіляри, вакуум-насос вимкнений (натиснути червону кнопку "Стоп!"); ручка крану виключення вакуум-насоса знаходиться в положенні "Підготовка"; запірний вентиль "Байпас" відкрито; стрілка вакуумметра знаходиться на подільці 100; тумблер "Нагрів" – в середній позиції. Перед початком роботи встановлюють необхідні витрати води через холодильник. Вмикають вилку шнура блока управління установки в мережу, закривають запірний вентиль "Байпас" обертанням його ручки за годинникову стрілку до кінця. Вмикають вакуум-насос (загоряється сигнальна лампочка). Стрілка вакуумметра рухається в напрямку до нульової позначки. Після досягнення стрілкою заданого розрідження вакуум-насос вмикають і переводять ручку крану 1 в положення "Робота". При цьому вакуум-насос роз'єднують від скляної вакуумної системи, а також вмикають його від мережі. Далі вмикають тумблер "Нагрів" (загоряється сигнальна лампочка) і слідкують за зростанням температури в колбі. Після досягнення

рідиною стану кипіння та стабілізації температури записують показання вакуумметра і термометру. Потім обережно відкривають вентиль "Байпас" і повільно зменшують розрідження приблизно на 10 % шкали. Після чого закривають вентиль "Байпас" і знову продовжують гріти рідину до кипіння. Записують показання термометру та вакуумметра і т.д. Таким чином, тиск в установці доводять до атмосферного, одержав при цьому 10÷15 значень температури кипіння та відповідних їм значень тиску в системі.

Тиск в системі розраховують за формулою, кПа:

$$P = B - (100 - n) \cdot 0,933,$$

де B – показання лабораторного атмосферного барометра під час виконання роботи, кПа; n – показання вакуумметра (в поділках шкали). Результати всіх вимірювань та пов'язаних з ними розрахунків зводять до табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Температура кипіння		1/T	B, кПа	n, поділ. шкали, %	P, кПа	ln P
t, °C	T, K					

### Висновки з роботи

Висновки з роботи повинні в стислій формі містити:

- відомість про мету роботи, обраний об'єкт дослідження, про межі зміни параметрів, які варіюються (T, P та ін.);
- відомість про метод дослідження, що застосовується, його апаратурне оформлення та його метрологічні можливості;
- конкретну інформацію про отримані експериментальні дані та результати їх обробки;
- результати оцінки похибки в отриманих числових величинах.

### 8.4 Лабораторна робота № 4. Побудова діаграм фазових рівноваг бінарної евтектичної системи

**Мета роботи** – побудувати діаграму фазових рівноваг системи  $KNO_3-NaNO_3$  методом термічного аналізу.

Внаслідок виконання роботи студенти повинні:

- знати основні поняття та закономірності теорії фазових рівноваг;
- вміти користуватися експериментальною установкою, проводити експеримент, обробляти і аналізувати одержані при цьому дослідні дані.

#### Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми курсу "Фазові діаграми двокомпонентної системи з простою евтектикою".

Підготувати відповіді на контрольні запитання.

Підготувати форму звіту про майбутню роботу у відповідності з його розділами, приведеними далі.

## Контрольні запитання

1. Основні поняття теорії фазових рівноваг (число фаз системи, число компонентів, число ступенів свободи).
2. Правило фаз.
3. Загальний вигляд діаграми фазових рівноваг простої бінарної евтектичної системи.
4. Криві охолодження.
5. Побудова фазових діаграм за кривими охолодження.

## Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних.
6. Висновки з роботи.

## Короткі теоретичні відомості з роботи

Двокомпонентні системи, які не утворюють хімічних сполучень та складаються з таких компонентів, що необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, але обидва компоненти повністю нерозчинні в твердому стані, належать до простих евтектичних систем. Типова діаграма фазових рівноваг простої двокомпонентної евтектичної системи показана на рис. 4.1. Основні елементи діаграми:

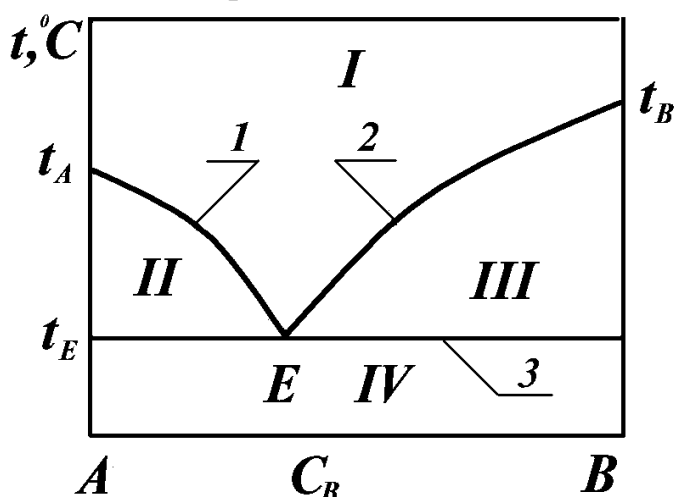


Рис. 4.1 – Діаграма фазових рівноваг простої двокомпонентної евтектичної системи

кристалів  $A$  і  $B$ ;

I – гомогенне (однорідне) поле рідкої фази з компонентів  $A$  і  $B$ , нижньою межею яких є лінії ліквідусу 1 і 2, що відповідає рідким фазам (розплавом), які насичені відповідно компонентом  $A$  (лінія 1) або  $B$  (лінія 2);

II, III – двофазні поля, обмежені лінією ліквідусу (1 і 2) і лінією солідусу 3, які відповідають співіснуванню кристалів  $A$  з розплавом і кристалів  $B$  з розплавом відповідно;

IV – двофазне поле (нижче лінії солідусу 3), яке відповідає рівноважному співіснуванню

$t_A, t_B$  – температури плавлення чистих компонентів А і В відповідно;

Е – точка, розплав якої знаходиться в рівновазі з кристалами речовини А і речовини В та розплав при цьому називається рідкою евтектикою, а температура її кристалізації ( $t_E$ ) – евтектичною температурою. Внаслідок сталості рідкої фази кристалізація евтектичного розплаву протікає за сталої температури ( $t_E$ ), подібно кристалізації рідкої індивідуальної речовини.

Найбільш поширений спосіб визначення температури рівноваги між твердими і рідкими фазами – метод термічного аналізу, який не потребує ні механічного розподілу, ні хімічного аналізу фаз, які знаходяться в рівновазі. Однією з методик термічного аналізу є метод кривих охолодження. Дослідні дані в цьому методі наводяться графічно в координатах температура – час.

Метод кривих охолодження зводиться до того, що чистий компонент (чи суміш компонентів вибраного складу) спочатку нагрівають до температури, яка завідомо вища його температури плавлення (чи температури ліквідуса вибраного складу). Потім за умовами обмеженого тепловідводу одержаний розплав охолоджують до повного затвердіння та при цьому фіксують за часом (з відповідним інтервалом) його температуру. Одержані таким чином криві є кривими охолодження відповідних розплавів (рис. 4.2).

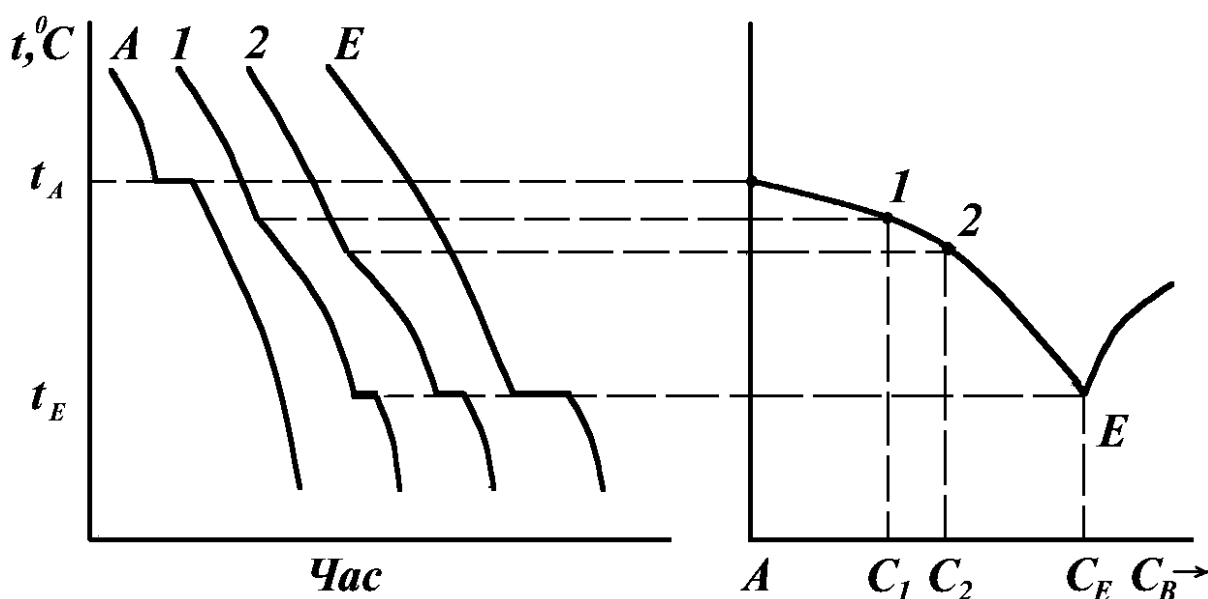


Рис. 4.2 – Побудова діаграми фазових рівноваг системи за кривими охолодження

В методі кривих охолодження використовується той факт, що доки система охолоджується не виникає ніяких перетворень, і температура системи знижується практично з постійною швидкістю. Поява кристалів в розплаві супроводжується виділенням тепла кристалізації. Внаслідок цього температура залишається постійною і дорівнює температурі плавлення до закінчення процесу кристалізації (горизонтальна ділянка кривих А і Е). Отже, всякий злом на кривій охолодження вказує на те, що це початок процесу кристалізації розплаву. За допомогою набору кривих охолодження ряду розчинів різних

концентрацій будується діаграма фазових рівноваг вивчаємої системи (див. рис. 4.2).

Необхідно звернути увагу на те, що протягом часу кристалізація чистих компонентів (крива А і подібна їй В), а також евтектичної рідини (крива Е), для яких температура в системі залишається постійною тому, що склад розплавів в цих випадках не змінюється і на кривих охолодження з'являються горизонтальні ділянки. Температури останніх є температурами плавлення чистих компонентів ( $t_A$  і  $t_B$ ) та їм відповідають лінії солідуса в вибраній системі.

Під час кристалізації розплавів неевтектичного складу (криві 1,2) проходить зниження темпу охолодження і спостерігається зміна нахилу кривої. Початку процесу кристалізації охолодження відповідає злом, температура якого відповідає температурі ліквідусу для даного сплаву. Горизонтальний участок на кривих охолодження сплавів з'являється тоді, коли починається кристалізація останніх порцій розплаву, які відповідають за складому рідкій евтектиці. Криві охолодження сплавів для доевтектичних і заевтектичних складів однотипні. На рис. 4.2 показано побудову діаграми фазових рівноваг двокомпонентної системи за кривими охолодження розплавів чистих компонентів, розплавом евтектичного складу та розплавом доевтектичного складу (точки 1 і 2).

### Прилади і реактиви

Блок управління; термічний блок; блок реєстрації; термопари; пробірки – 10 шт.; пробірководержувач; сіль  $KNO_3$ ; сіль  $NaNO_3$ .

### Опис лабораторної експериментальної установки

Принципова схема установки, за допомогою якої виконують роботу, показана на рис. 4.3. Основними елементами цієї установки є блоки: термічний, управління і реєстрації, які з'єднані електрично між собою.

Перед початком роботи необхідно підготувати 11 п'ятиграмових наважок солевих сумішей, які потрібно дослідити, їх засипають в 11 окремих пробірок. Для виготовлення сумішей використовують солі  $KNO_3$  і  $NaNO_3$  марки "ХЧ" чи "ЧДА". Склади сумішей, що досліджуються, задані в табл. 4.1.

Приготовлені пробірки з наважками вибраних солевих сумішей встановлюють в чарунці 5.

Перед вмиканням установки необхідно переконатись в правильності встановлення заданої температури (червоний відмітчик повинен бути на рівні  $\sim 360$  °С) на регулюючому мілівольтметрі 7. Потім вмикають тумблери 11 ("Мережа") та нагрів 10 і при необхідності регулятором 9 за допомогою вольтметра 8 встановити напругу 30 В на нагріваючому елементі 2. Після досягнення заданої температури за допомогою пробірководержувача розмістити одну приготовлену пробірку, з розміщеною в ній термопарою 3, в нагрівальну чарунку 2 "Нагрів".

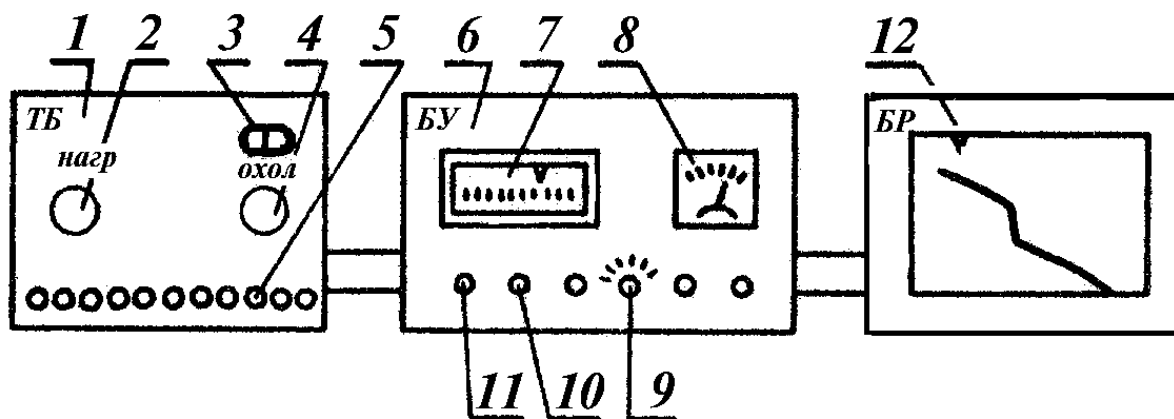


Рис. 4.3 – Принципова схема установки:

1 – термічний блок; 2 – чарунка нагріву зразка; 3 – термопара; 4 – чарунка охолодження зразку; 5 – чарунка для пробірок; 6 – блок управління; 7 – регулюючий мілівольтметр; 8 – вольтметр; 9 – регулятор; 10 – тумблер "Нагрів"; 11 – тумблер "Мережа"; 12 – блок реєстрації

Таблиця 4.1

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Масова частина $C_{KNO_3}$ , %	100	0	70	60	55	50	45	40	30	10	0
Масова частина $C_{NaNO_3}$ , %	0	10	30	40	45	50	55	60	70	90	100

Для вмикання блоку реєстрації 12 необхідно відкрити прилад КСП-4 і вмикнути тумблер "Прибор" (нижній тумблер з правого боку). Нагріту до заданої температури (відхилення пера самописця до температури  $\sim 360$  °C) пробірку з розплавом і термопарою, що знаходиться в ній, витягують із нагрівального елемента та розміщують в чарунку 4 "Охолодження". Такий захід забезпечує оптимальну швидкість охолодження. В блоці реєстрації 12 необхідно вмикнути тумблер "Діаграма". Запис кривої охолодження слід проводити до повного затвердіння розплаву, а після закінчення запису вимкнути тумблер "Діаграма". Всі зазначені операції проводити з кожною приготовленою пробіркою.

### Обробка дослідних даних

Після закінчення дослідів для всіх зразків приступають до обробки кривих охолодження. Для пробірок №1 і №11 визначають температури плавлення ( $t_A$  і  $t_B$ ) чистих компонентів  $KNO_3$  і  $NaNO_3$  відповідно. За кривими

охолодження розплавів № 2...10 визначають температури ліквідусу ( $t_L$ ) і температуру евтектичного перетворення ( $t_E$ ) для відповідних складів. Після повної обробки дослідних даних результати роботи узагальнюються побудуванням діаграми фазових рівноваг системи  $KNO_3 - NaNO_3$ . З побудованої фазової діаграми для вивченої системи визначають масову частку її евтектики у відсотках.

**Примітка.** При побудові діаграми  $KNO_3 - NaNO_3$  необхідно враховувати ті обставини, що при тривалому зберіганні реактивів  $KNO_3$  і  $NaNO_3$  може мати місце реакція їх розкладу:



що змінює дійсні температури плавлення як чистих речовин, так і їх сумішей.

### Висновки з роботи

Висновки з роботи повинні в стислій формі містити:

- відомість про мету роботи, обраний об'єкт дослідження, про межі зміни параметрів, які варіюються (Т, С та ін.);
- відомість про метод дослідження, що застосовується, його апаратурне оформлення та його метрологічні можливості;
- конкретну інформацію про отримані експериментальні дані та результати їх обробки;
- результати оцінки похибки в отриманих числових величинах.

### 8.5 Лабораторна робота № 5. Визначення коефіцієнта розподілу розчиненої речовини між рідинами, які не змішуються

**Мета роботи** – визначити дослідним шляхом коефіцієнт розподілу йоду між рідинами, які не змішуються (типу вода – органічний розчинник) за кімнатної температури.

Внаслідок виконання роботи студенти повинні:

- знати основні поняття та кількісні співвідношення розподілу розчинених речовин між рідинами, які не змішуються;
- вміти проводити експеримент, обробляти і аналізувати одержані при цьому дослідні дані.

### Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми курсу "Розподіл розчиненої речовини між рідинами, які не змішуються". Підготувати відповіді на контрольні запитання.

Підготувати форму звіту про майбутню роботу у відповідності з його розділами, приведеними далі.

## Контрольні запитання

1. Рідини, які не змішуються.
2. Умови рівноважного розподілу розчиненої речовини між рідинами, які не змішуються.
3. Часткова і загальна форми запису закону розподілу.
4. Коефіцієнт розподілу.
5. Методика визначення коефіцієнта розподілу.

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних.
6. Висновки з роботи.

### Короткі теоретичні відомості з роботи

Рідини, що за даної температури мають досить малу чи обмежену взаємну розчинність, називаються рідинами, які не змішуються. Якщо до двох рідин, що не змішуються, додати яку-небудь речовину (і), що розчиняється в цих рідинах, то після досягнення термодинамічної рівноваги в цій системі додана речовина буде знаходитись в їх рідких фазах. Відповідно теорії фазових рівноваг, термодинамічна активність впровадженої в систему речовини ( $a_i$ ) для двох рідин при цьому буде однаковою. Тоді для вибраної двофазної системи умови рівноважного розподілу розчиненої речовини між рідинами, які не змішуються, записується в вигляді

$$(a_i)_{P1} = (a_i)_{P2}, \quad (5.1)$$

де  $(a_i)_{P1}$  і  $(a_i)_{P2}$  – термодинамічні активності речовини (і) відповідно для 1-ої і 2-ої рідини.

Якщо для двох одержаних розчинів виконується закон Генрі (закон безконечно розбавлених розчинів для розчиненої речовини), то рівність (5.1) може бути зображено відношенням

$$(K_i C_i)_{P1} = (K_i C_i)_{P2}, \quad (5.2)$$

в якому  $K_i$  і  $C_i$  – коефіцієнт Генрі та концентрація розчиненої речовини відповідно для 1-ої і 2-ої рідини.

Після перегрупування членів рівняння (5.2), одержимо

$$\frac{(C_i)_{P1}}{(C_i)_{P2}} = \frac{(K_i)_{P2}}{(K_i)_{P1}}. \quad (5.3)$$

Стосовно до однієї конкретної речовини, яка розподілена між двома рідинами, вираз (5.3) можна спростити, якщо провести наступну заміну:

$$(C_i)_{P1} = C_1; \quad (C_i)_{P2} = C_2; \quad \frac{(K_i)_{P2}}{(K_i)_{P1}} = K.$$



З урахуванням цієї заміни одержимо

$$\frac{C_1}{C_2} = K. \quad (5.4)$$

В виразі (5.4) постійна  $K$  називається коефіцієнтом розподілу, а сам вираз (5.4) носить назву закону розподілу. Закон розподілу в вигляді рівняння (5.4) справедливий для таких часткових випадків, коли форма існування розчиненої речовини однакова в обох рідинах (молекулярна, атомна чи іонна). В протилежному випадку закон розподілу приймає тільки загальний вигляд:

$$\frac{C_1}{C_2^n} = K, \quad (5.5)$$

де  $n$  – постійна, яка визначається природою вибраної системи і температурою.

Коефіцієнт розподілу  $K$ , який визначається виразами (5.4) і (5.5) в загальному випадку залежить від природи вибраної системи (тобто природи вибраних рідин і природи розчинених в них речовин) і від температури. Величина  $K$  не залежить від концентрації розчиненої речовини в рідинах. Практично не залежить вона і від тиску в системі (по крайній мірі при тисках не більше  $10^8$  Па).

### Прилади і реактиви

Ділильна лійка об'ємом 200 мл – 4 шт; пляшки з притертими пробками на 250 мл – 4 шт; градуйована піпетка на 10 мл – 2 шт; піпетки на 5 мл – 4 шт; піпетки на 25 мл – 4 шт; колби для титрування об'ємом 100 мл – 8 шт; бюретка на 25 мл – 1 шт; бюретка на 50 мл – 1 шт; стакани на 50 мл – 4 шт; стакани на 150 мл – 4 шт; циліндр об'ємом 100 мл – 1 шт; розчин йоду в органічному розчиннику 0,05 н.; розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 0,05 н.; розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 0,001 н.; розчин крохмалю; органічний розчинник по вказівці викладача; дистильована вода; лід.

### Програма проведення досліду

В чотирьох темних пляшках з притертими пробками готують суміш з 0,05 н. розчину йоду в органічному розчиннику і води, які задані в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

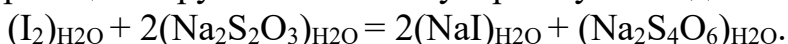
Номер суміші	Кількість 0,05 розчину йоду в органічному розчиннику, мл	Кількість розчинника, мл	Кількість води, мл
1	5	15	100
2	10	10	100
3	12	8	100
4	15	5	100

Ємкість щільно закривають пробками та струшують. Після цієї операції вміст пляшок виливають в ділильні лійки та залишають їх для розшарування на

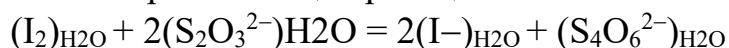
10...15 хвилин. Органічну фазу від водної відділяють в стакани на 50 мл, а водний шар зливають в стакани об'ємом 150 мл.

Для визначення вмісту йоду в органічній фазі від неї відбирають пробу 5 мл піпеткою (обов'язково грушою), зливають пробу в колби для титрування. Потім до них додають по 25...30 мл води і титрують їх 0,05 н. розчином натрію тіосульфата (до знебарвлення в присутності крахмалу); об'єм титранту розраховують як середній результат трьох паралельних визначень. Слід пам'ятати, що при титруванні необхідно досить інтенсивно струшувати колбу для повної екстракції йоду в водну фазу.

Рівняння реакції титрування в молекулярному вигляді можна записати:



Молекулярно-іонне рівняння цієї реакції



показує, що дві молекули  $Na_2S_2O_3$  відновлюють молекулу йоду та при цьому знебарвлюють його водний розчин.

Визначення вмісту йоду в водній фазі подібно, тільки для титрування відбирають об'єм 25 мл титрують 0,001 н. розчином  $Na_2S_2O_3$  (до знебарвлення в присутності крохмалю). Кожний розчин титрують три рази і визначають середній результат. Одержані таким чином дані зводять до табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Номер пляш-ки	Номер визначення	Водна фаза		Органічна фаза	
		Об'єм 0,001 н. розчину $Na_2S_2O_3$ , що пішло на титрування	Середній об'єм титранту, мл	Об'єм 0,05 н. розчину $Na_2S_2O_3$ , що пішло на титрування	Середній об'єм титранту, мл

### Обробка експериментальних даних

Для початкового рівняння (5.5) приймаємо:  $C_1$  – концентрація йоду в верхньому шарі рідини, а  $C_2$  – в нижньому. Рівноважна концентрація йоду в обох рідинах розраховують за формулою:

$$C = \frac{N_{титр} \cdot V_{титр} \cdot EI_2}{V_{пр}},$$

де  $N_{титр}$  – нормальність розчину  $Na_2S_2O_3$ ;  $V_{титр}$  – об'єм розчину  $Na_2S_2O_3$ ;  $EI_2$  – еквівалент йоду (для даного випадку він дорівнює його грамаммольній масі);  $V_{пр}$  – об'єм проби.

Оскільки за дослідними даними необхідно розрахувати величину  $K$  і  $n$  з виразу (5.5), то використовуємо як робоче рівняння його логарифмічну форму

$$\ln C_1 = \ln K + n \ln C_2. \quad (5.6)$$

Розраховані за експериментальними даними значення  $C_1$  і  $C_2$  для всіх досліджуваних варіантів сумішей та відповідні їм значення  $\ln C_1$  і  $\ln C_2$  зводять до табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Номер суміші	$C_1$	$C_2$	$\ln C_1$	$\ln C_2$	K	n

Потім за дослідними даними  $\ln C_1 - \ln C_2$  будують графік лінійної залежності  $\ln C_1$  від  $\ln C_2$ . Екстраполяцією цієї залежності до  $\ln C_2 = 0$  знаходимо на осі ординат значення  $\ln K$  (і відповідно після антилогарифмування – коефіцієнт розподілу). Значення показника ступені  $n$  визначають як тангенс кута нахилу одержаної на графіку прямої (як відношення  $\Delta \ln C_1 / \Delta \ln C_2$  для довільно вибраного інтервалу зміни  $\ln C_2$ ). Визначені за допомогою графіка значення  $K$  і  $n$  також заносять до табл 5.3.

### Висновки з роботи

Висновки з роботи повинні в стислій формі містити:

- відомість про мету роботи, обраний об'єкт дослідження, про межі зміни параметрів, які варіюються ( $T$ ,  $C$  та ін.);
- відомість про метод дослідження, що застосовується, його апаратурне оформлення та його метрологічні можливості;
- конкретну інформацію про отримані експериментальні дані та результати їх обробки;
- результати оцінки похибки в отриманих числових величинах.

### 8.6 Лабораторна робота № 6. Побудова діаграми "Температура кипіння – склад двокомпонентної системи" для рідин, які необмежено змішуються

**Мета роботи** – побудувати діаграму "температура кипіння – склад" двокомпонентної системи для рідин, які необмежено змішуються.

Внаслідок виконання роботи студенти повинні:

- знати основні поняття і закони теорії розчинів, методику виконання експерименту;
- вміти проводити експеримент, обробляти і аналізувати одержані при цьому дослідні дані.

### Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми курсу "Газова фаза над розчинами". Підготувати відповіді на контрольні запитання.

Підготувати форму звіту про майбутню роботу у відповідності з його розділами, приведеними далі.

### Контрольні запитання

1. Ідеальні і реальні розчини. Закон Рауля та відхилення від нього, поняття про азеотропи.

2. Діаграми стану бінарних систем.
3. Рефрактометрия. Рефрактометр – устрій, призначення і застосування.
4. Експериментальна установка і методика дослідження.

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних.
6. Висновки з роботи.

### Короткі теоретичні відомості з роботи

Діаграми переганяння (рівновага – пара) системи для двох рідин, які необмежено змішуються, застосовують для узгодження можливості розподілу тої чи іншої системи на складаючі компоненти. Розподілення перегонкою засновано на відмінності в складах пари і рідини в двокомпонентних системах. Системи із рідин, які необмежено змішуються (рис. 6.1) можуть підлягати закону Рауля (ідеальні розчини), давати позитивні (ацетон – сірчуглець, етиловий спирт – етиловий ефір, ацетон – бензол, чотирьоххлористий вуглець – бензол та ін.) і негативні (вода – нітратна кислота, хлороформ – бензол, хлороформ – ацетон та ін.) відхилення від нього і переганяються без змін складу (азеотропи).

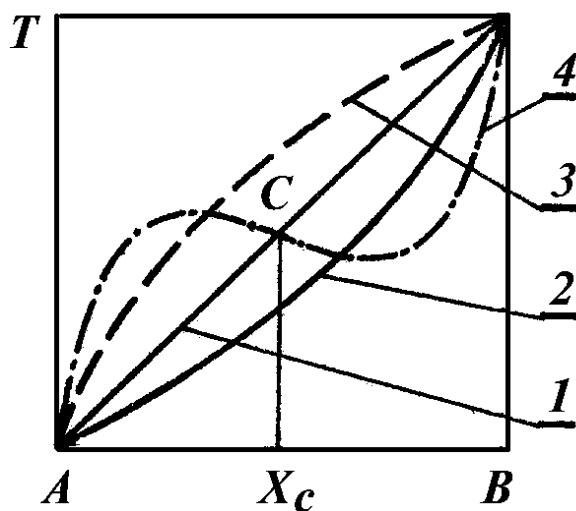


Рис. 6.1 – Діаграма склад пари – склад рідини для визначення виду розчину:

1 – ідеальний; 2 – з позитивними відхиленнями від закону Рауля; 3 – з негативними відхиленнями від закону Рауля; 4 – азеотроп; С – азеотропна точка;  $X_c$  – склад азеотропа

Відзначена відмінність властивостей цих систем обумовлює різницю в характеристиці їх діаграм стану. Ідеальні системи з незначним відхиленням від закону Рауля, а також системи, які складаються з близьких за властивостями

компонентів (Н-гексан–Н-гептан, вуглецю (IV) тетрахлорид – кремнія (IV) тетрахлорид та ін.), дають діаграми типу чечевиця, інші – діаграми з максимумом і мінімумом в координатах температура – склад  $T = f(C)$  чи тиск – склад  $P = f(C)$ .

### Прилади і реактиви

Рефрактометр; ебуліоскоп; електронагрівач; зворотний холодильник; термометр; вода з таючим льодом; набір пробірок з притертими пробками – 10 шт; піпетки на 10 мл – 1 шт; груша; дистильована вода.

### Опис лабораторної експериментальної установки

М метою роботи є визначення температури кипіння чистих речовин і розчинів, а також склад рівноважного з даною рідиною пари за температури кипіння. Склад визначають одним з відомих методів спектрального аналізу – рефрактометрією, яка ґрунтується на існуванні пропорційної залежності між коефіцієнтом заломлення ( $n$ ) речовини і її складом. Аналіз проводять за допомогою рефрактометра, опис будови і порядок роботи якого приведено в окремій інструкції.

Робота складається з двох етапів. На першому етапі вирішується задача одержання даних для побудови калібровочного графіка  $n = f(C)$ , а на другому проводиться перегонка. Вихідні компоненти суміші завдає викладач.

Рекомендується використовувати висококиплящі рідини – толуол, вуглець (IV) чотирьоххлористий, хлорбензол, а другим компонентом – ацетон, хлороформ.

### Програма проведення дослідів і обробка експериментальних даних

Етап 1. В 10 сухих пробірках з притертими пробками в відповідності з табл. 6.1 готують вихідні суміші по 10 см<sup>3</sup> в кожній. В пробірки №1 і №10 вміщують по 10 см<sup>3</sup> чистих речовин.

Таблиця 6.1

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Висококип`яча рідина, %	100	95	90	85	80	70	60	45	30	0

Для збереження постійності складу сумішей їх охолоджують у міру виготовлення. Для цього пробірки розміщують в холодній воді з таючим льодом. За допомогою рефрактометра вимірюють показник заломлення ( $n$ ) чистих речовин, а потім і їх сумішей. Одержані результати вимірів чистих компонентів з допомогою рефрактометра ( $n$  визначають з точністю до чотирьох знаків після коми) порівнюють з довідковими даними для цих же чистих компонентів.

За одержаними даними будують калібровочний графік  $n = f(C)$ .

Етап 2. Як чисті речовини, так і кожен суміш піддають перегонці. Експеримент ведуть на установці, яка показана на рис. 6.2.

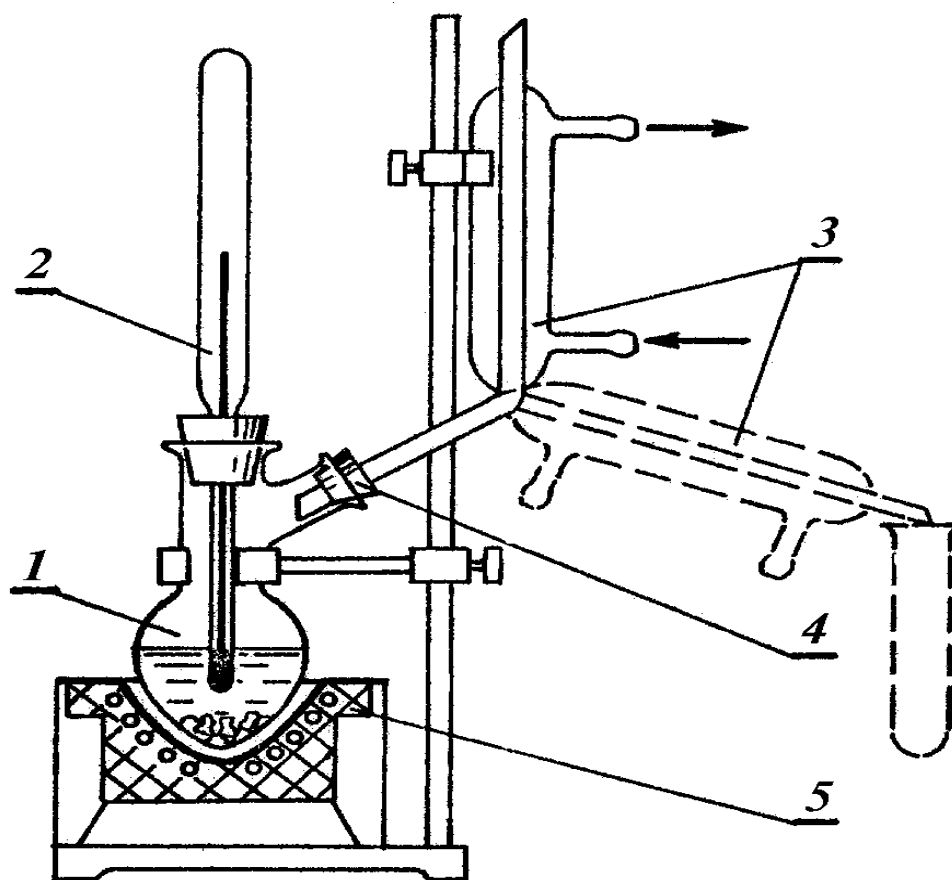


Рис. 6.2 – Схема установки для вивчення процесу перегонки:

1 – колба; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – коркова пробка; 5 – нагрівач

Вона складається із колби 1 (прилад для виміру температури кипіння – ебуліоскоп) з термометром 2, зворотнього холодильника 3 і нагрівача 5. Холодильник сполучається із колбою 1 з допомогою скляної трубки, яка вільно обертається в пробці із корка. Таке з'єднання холодильника з колбою дає можливість відбирати дистилят в пробірку шляхом повороту донизу холодильника навколо осі пробки 4. Для проведення експерименту в колбу 1 наливають  $10 \text{ см}^3$  досліджуваної суміші. Крім того, в цій колбі розміщують шматочки фарфору чи запаяні з одного кінця скляні капіляри. Термометр 2 зі шкалою на  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  повинен бути встановлений в колбі 1 таким чином, щоб його куля зі ртуттю була занурена в рідину.

Після заповнення колби 1 досліджуваною рідиною необхідно зворотний холодильник заповнити водою (шляхом підключення його до водопроводу), а потім вмикнути електронагрівач 5. Він нагріває посудину 1 і рідина в ньому починає кипіти. Постійну температуру кипіння рідини фіксують як температуру кипіння з допомогою термометра 2. Потім холодильник обережно повертають до низу і розпочинають відбір конденсату в пробірку. На цей

момент часу відмічають температуру кипіння розчину. Щоб не змінити склад суміші і температуру її кипіння після відбору проби із 4...5 крапель конденсату, їх швидко занурюють в кристалізатор з льодом чи холодною водою. Після закінчення відбору холодильник повертають в вертикальне положення і протягом 2...3 хв. фіксують температуру кипіння, яка не повинна відрізнятись на більше ніж 1 °С від тієї, під час якої відбирали пробу. Виконавши цю умову нагрівання рідини закінчують і з колби 1 виливають суміш після її охолодження в колбу для відходів. Аналогічно проводять досліди з іншими сумішами. Вимірюючи температуру кипіння чистих компонентів куля зі ртуттю термометру не повинна бути занурена в рідину, і також не потрібно відбирати пробу конденсату. При виконанні кожного досліду посудину 1 мнуть, висушують та замінюють капіляри.

Склад пари визначають з допомогою калібровочного графіка  $n = f(C)$  за значеннями які послідовно одержали вимірюючи коефіцієнти заломлення для відібраних проб конденсату.

Оскільки показник заломлення залежить від температури його виміри ( $n$ ) для сумішей і проб конденсату необхідно проводити за постійної температури.

Експериментальні дані заносять до табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Номер проби	Температура кипіння, °С			Показник заломлення		Об`ємна доля рідини, %	Об`ємна доля пари, %
	до відбору проби	після відбору проби	середня	вихідна рідина	конденсат		

Для обробки експериментальних даних потрібно:

- побудувати калібровочний графік  $n = f(C)$  – виконується одночасно з експериментом;

- діаграму перегонки температура–склад, яка складається із двох кривих (типу чечевиця); нижня крива (рідина) будується за значеннями температури кипіння до відбору проб і складу вихідних сумішей, а верхня (крива пари) – за середніми значеннями температури кипіння і складу пари;

- побудувати діаграму склад пари – склад рідини; бажано графіки і діаграму будувати на одному аркуші міліметровки та розташувати їх послідовно зверху донизу;

- на діаграмі  $T = f(C)$  вказати всі характерні поля, точки і криві; згідно вигляду діаграми дати відповідь на запитання: чи можливо розділити на окремі компоненти вивчену систему;

- за діаграмою склад пари – склад рідини визначити тип системи (див. рис. 6.1).

## Висновки з роботи

Висновки з роботи повинні в стислій формі містити:

- відомість про мету роботи, обраний об'єкт дослідження, про межі зміни параметрів, які варіюються (Т, С та ін.);
- відомість про метод дослідження, що застосовується, його апаратне оформлення та його метрологічні можливості;
- конкретну інформацію про отримані експериментальні дані та результати їх обробки;
- результати оцінки похибки в отриманих числових величинах.

### 8.7 Лабораторна робота № 7. Кінетика реакції інверсії тростинного цукру

**Мета роботи** – визначення константи швидкості гомогенної реакції першого порядку.

#### Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми курсу фізичної хімії “Кінетика хімічних реакцій”. Підготувати усні відповіді на контрольні запитання. Підготувати форму звіту до майбутньої роботи відповідно до його розділів, приведених нижче.

#### Контрольні запитання

1. Швидкість хімічних реакцій.
2. Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації, закон дії мас. Хімічна рівновага.
3. Молекулярність і порядок реакцій.
4. Методи визначення порядку реакцій.
5. Розрахунок зміни концентрації реагуючих речовин у часі.
6. Каталітичні реакції. Гомогенний каталіз.
7. Техніка виконання експерименту.

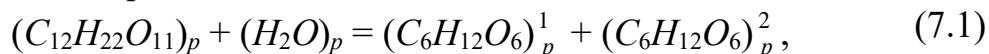
#### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Стислі теоретичні відомості по ній.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис експериментальної установки.
5. Методика проведення дослідів.
6. Обробка експериментальних даних.
7. Висновки з виконаної роботи.



### Короткі теоретичні відомості з роботи

Метою даної роботи є визначення константи швидкості реакції інверсії тростинного цукру (сахарози) на глюкозу і фруктозу. Сумарно цей процес може бути поданий таким рівнянням:



де  $(C_6H_{12}O_6)_p^1$  – глюкоза, а  $(C_6H_{12}O_6)_p^2$  – фруктоза. Ця реакція, що проводиться у водяному розчині, є гомогенною й у звичайних умовах являється практично необоротною (такою, що протікає “зліва направо” до кінця, до повного витрачення сахарози).

Швидкість  $v$  хімічної реакції найчастіше визначається за зміною концентрації одного з вхідних реагентів в одиницю часу. Тоді для реакцій, що протікають за постійного об'єму в закритих системах, швидкість реакції виражається таким рівнянням:

$$v_\tau = \pm \frac{dC_\tau}{d\tau}, \quad (7.2)$$

де  $C_\tau$  – поточна концентрація реагенту;  $\tau$  – час.

Відповідно до закону дії мас, швидкість реакції  $v$  пропорційна добутковій концентрації речовин, що реагують, у степенях, які дорівнюють відповідним порядкам реакції. Для реакції (7.1) першого порядку, що протікає зліва направо (пряма реакція), поточна (для даного моменту часу  $\tau$ ) швидкість реакції виражається рівнянням

$$v_\tau = KC_\tau, \quad (7.3)$$

де  $K$  – константа швидкості реакції, а  $C_\tau$  – поточна концентрація сахарози. Поєднуючи рівняння (7.2) і (7.3), одержимо

$$-\frac{dC_\tau}{d\tau} = KC_\tau. \quad (7.4)$$

Оскільки для практичних розрахунків шукана залежність повинна бути представлена в інтегральній формі, після поділу змінних отримане рівняння (7.4) необхідно проінтегрувати:

$$K \int_0^\tau d\tau = - \int_{C_0}^{C_\tau} \frac{dC_\tau}{C_\tau}, \quad (7.5)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація сахарози (для  $\tau = 0$ ). Після інтегрування рівняння (7.5) у згорнутому вигляді прийме такий вигляд

$$K\tau = \ln \frac{C_0}{C_\tau}. \quad (7.6)$$

Кінетичне рівняння (7.6) для хімічних реакцій першого порядку є ізотермою. Оскільки для розрахунків часто використовується спад концентрації  $\Delta C_x$  обраного реагенту, то величина  $C_\tau$  визначається як

$$C_\tau = C_0 - \Delta C_x. \quad (7.7)$$

Підставивши значення  $C_\tau$  із рівняння (7.7) у вираз (7.6) і, розв'язавши отримане співвідношення щодо константи швидкості реакції  $K$ , одержимо:

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - \Delta C_x}. \quad (7.8)$$

Гідроліз тростинного цукру в нейтральному водянному розчині за кімнатної температури практично не йде. Тому його прискорюють додаванням як каталізатора сильної (тобто добре дисоціюючої) кислоти. Оскільки каталізатор при цьому також знаходиться у водянному розчині, реакція (7.1) залишається, як і раніше, гомогенною. Константу швидкості цієї реакції обчислюють з допомогою рівняння (7.8), а для вираження відношення концентрацій у ньому користуються властивістю оптичної активності розчинів.

Всі три речовини в хімічній реакції (7.1) мають асиметричні атоми карбону і є оптично активними. Водяний розчин тростинного цукру обертає площину поляризації проникаючого світла вправо, розчин продуктів реакції – вліво. В міру перебігу реакції праве обертання замінюється лівим. Тому аналізовану реакцію називають інверсією (зміною знака кута обертання площини поляризації світла). Концентрація води в даній реакції змінюється настільки незначно, що можна вважати її постійною. Саме тому взаємодія (7.1) фактично є хімічною реакцією першого порядку.

В наслідок пропускання поляризованого світла (довжина хвилі  $\lambda = 589,3$  нм) крізь розчин оптично активної речовини положення площини поляризації світла змінюється (обертається). Кут обертання площини поляризації (коротко – кут обертання)  $\alpha$  пов'язаний із концентрацією оптично активної речовини  $C$  і товщиною шару  $l$  розчину співвідношенням:

$$\alpha = [\alpha] \cdot C \cdot l. \quad (7.9)$$

Величина  $[\alpha]$  для  $C = 1$  г/мл і  $l = 100$  мм називається питомим обертанням. Знаки “+” і “–” відповідають при цьому відповідно правому і лівому обертанням. У тростинного цукру  $[\alpha] = +66,55^\circ$  кутових або  $+192,31^\circ S$  ( $^\circ S$  – одиниці міжнародної цукрової шкали;  $100^\circ S$  цієї шкали відповідає  $34,62^\circ$  кутових, якщо температура навколишнього повітря  $20^\circ C$ , а в камері приладу знаходиться кювета довжиною  $l = 100$  мм із водяним розчином цукру концентрацією  $0,52$  г/мл), у глюкози  $[\alpha] = +52,56^\circ$  кутових або  $+151,82^\circ S$ , у фруктози  $[\alpha] = -91,9^\circ$  або  $-205,45^\circ S$ . Кут обертання суміші оптично активних речовин являє собою алгебраїчну суму кутів обертання окремих речовин (властивість адитивності кута обертання суміші).

З рівняння (7.9) випливає, що концентрації сахарози пропорційні величинам відповідних кутів обертання  $\alpha$  і дорівнюють:

$$C_0 = A(\alpha_0 - \alpha_{кин}); \quad \Delta C_x = A(\alpha_0 - \alpha_\tau), \quad (7.10)$$

де  $\alpha_0$  – початковий кут обертання, що відповідає початковій концентрації тростинного цукру в реакційній посудині;  $\alpha_{кин}$  – кут обертання, що відповідає кінцевому стану реакції інверсії (1.1);  $\alpha_\tau$  – поточне значення кута обертання;  $A$  – постійна величина ( $A = [\alpha] \cdot l$ ), тому що для обраного приладу величини  $[\alpha]$  і  $l$  постійні.

З урахуванням (7.10) рівняння константи швидкості реакції прийме такий вигляд:

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{A(\alpha_0 - \alpha_{кин})}{A(\alpha_0 - \alpha_{кин}) - A(\alpha_0 - \alpha_\tau)}. \quad (7.11)$$

Після скорочення величини  $A$  в рівності (7.11) одержимо остаточне розрахункове рівняння константи швидкості реакції (7.1) у вигляді

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{ривн}}{\alpha_\tau - \alpha_{ривн}}. \quad (7.12)$$

Визначення величин  $\alpha_0$ ,  $\alpha_{кин}$  і  $\alpha_\tau$  у даній роботі здійснюється за допомогою приладу, названого сахариметром.

Відповідно з викладеним, для дослідного визначення константи швидкості реакції (7.1) необхідно:

1. Визначити початковий кут обертання  $\alpha_0$  для часу  $\tau = 0$ .
2. Визначити поточні кути обертання  $\alpha_\tau$  для  $\tau = 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100$  хв. після початку досліду.
3. Визначити кут обертання  $\alpha_{кин}$ , що відповідає кінцевому стану досліджуваної реакції.
4. Обчислити з використанням дослідних даних і співвідношення (7.12) величину  $K$  для різноманітних  $\tau$  і знайти її середню величину.
5. Порівняти отриману величину  $K_{сер}$  із її довідковим значенням і розрахувати похибку її експериментального визначення за допомогою використаного методу.

### Прилади і реактиви

Сахариметр універсальний типу СУ-1; термостат сухоповітряний типу ТС-80М-2; мірна колба на 50 мл – 1шт.; циліндр об'ємом 25 мл – 1шт.; колба конічна об'ємом 100 мл – 2шт.; баня водяна – 1шт.; 20 % розчин сахарози; 1М водяний розчин  $H_2SO_4$ ; 1М водяний розчин  $HCl$ .

### Опис лабораторної експериментальної установки

Експериментальна установка складається із сахариметра універсального типу СУ-4, призначеного для визначення концентрації сахарози за кутом обертання, і термостата сухоповітряного ТС-80М-2, призначеного для термостатування розчинів за заданої температури. Розглянемо конструкцію і принцип дії цих приладів.

Сахариметр складається з вимірювальної голівки 2 (рис. 7.1) і освітлювального вузла 9, сполучених між собою траверсою 6. Траверса кріпиться стійкою 13 до підставки 14. На траверсі закріплене кюветне відділення 5 для поляриметричних кювет і оправа 7 із поляризатором і напівтіньовою пластиною.

З лицьової сторони вимірювальної голівки розташована лупа 1 для відліку показань шкали і зорова труба 16. З тильної сторони вимірювальної голівки знаходиться гвинт механізму 3 установки ноніуса, що служить для суміщення нульової поділки ноніуса з нульовою поділкою шкали за допомогою знімного ключа 4.

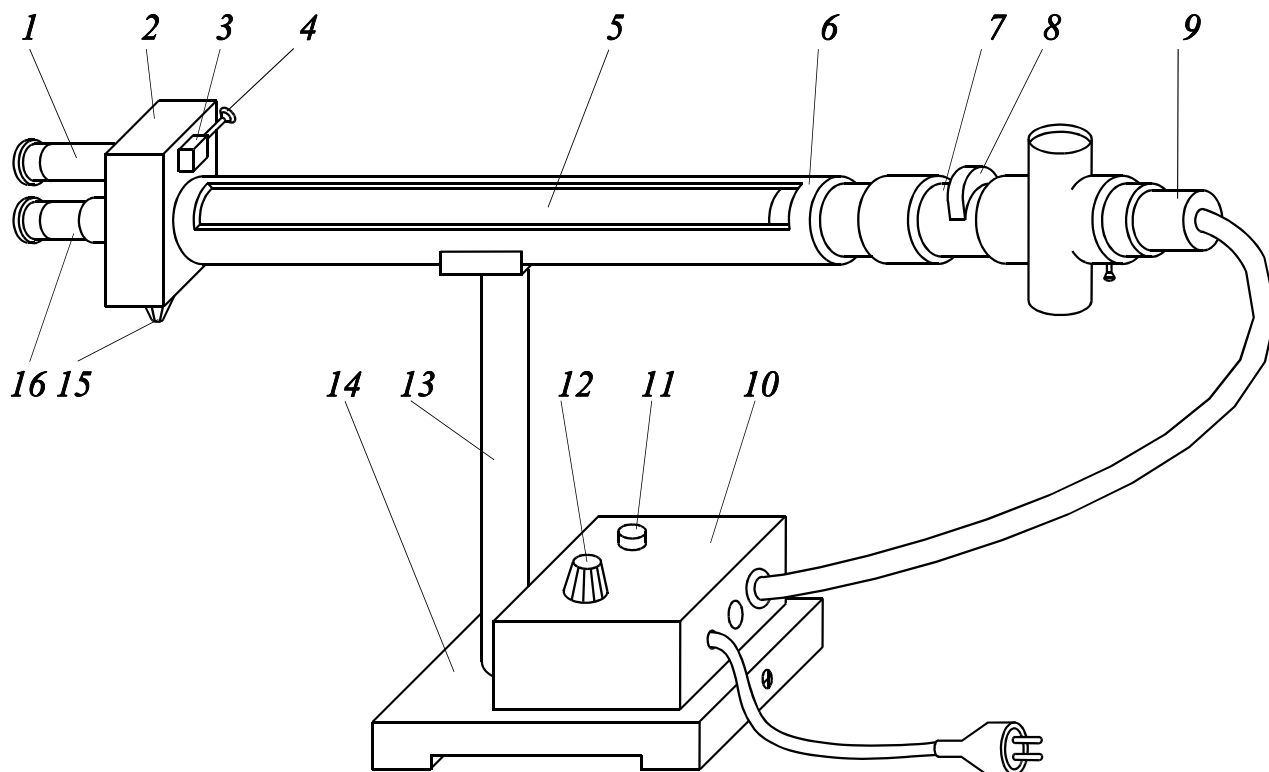


Рис. 7.1 – Сахариметр універсальний:

1 – лупа; 2 – вимірювальна голівка; 3 – механізм установки ноніуса; 4 – ключ; 5 – кюветне відділення; 6 – траверса; 7 – оправа поляризатора; 8 – поворотна обойма; 9 – освітлювальний вузол; 10 – кришка; 11 – кнопка; 12 – ручка резистора; 13 – стійка; 14 – підставка; 15 – ручка клинового компенсатора; 16 – зорова труба

У нижній частині вимірювальної голівки розташована ручка 15 клинового компенсатора, обертанням якої переміщують рухливий кварцовий клин і зв'язану з ним шкалу. Освітлювальний вузол 9 складається з патрона з лампою і поворотною обоймою 8 із світлофільтром і діафрагмою. На кришці підставки 14 установлені кнопка 11 для вмикання освітлювача і ручка 12 резистора для регулювання яскравості поля зору.

Усередині підставки вмонтований знижуючий трансформатор. На тильній стороні підставки знаходиться гвинт заземлення, вилка роз'єму (для підключення освітлювача до трансформатора) і запобіжник.

На рис. 7.2 подана оптична схема сахариметра. Світловий потік, що йде від джерела світла 1 через світлофільтр (що пропускає світлові промені з довжиною хвилі  $\lambda = 589,3 \text{ нм}$ ) із діафрагмою 2 і конденсор 3, проходить далі

через призму-поляризатор (призма Ніколя) 4, що перетворює його в поляризований потік світла. Потім потік світла проходить через напівтіньову пластину 5, що розділяє його на дві половини лінією розділу. Аналізатор (призма Ніколя) 9 пропускає рівні за яскравістю обидві половини світлового потоку й у полі зору зорової труби 10 (на рис. 7.1 зорова труба 16) спостерігаються дві однакові за яскравістю половини поля – поля порівняння, розділені тонкою вертикальною лінією.

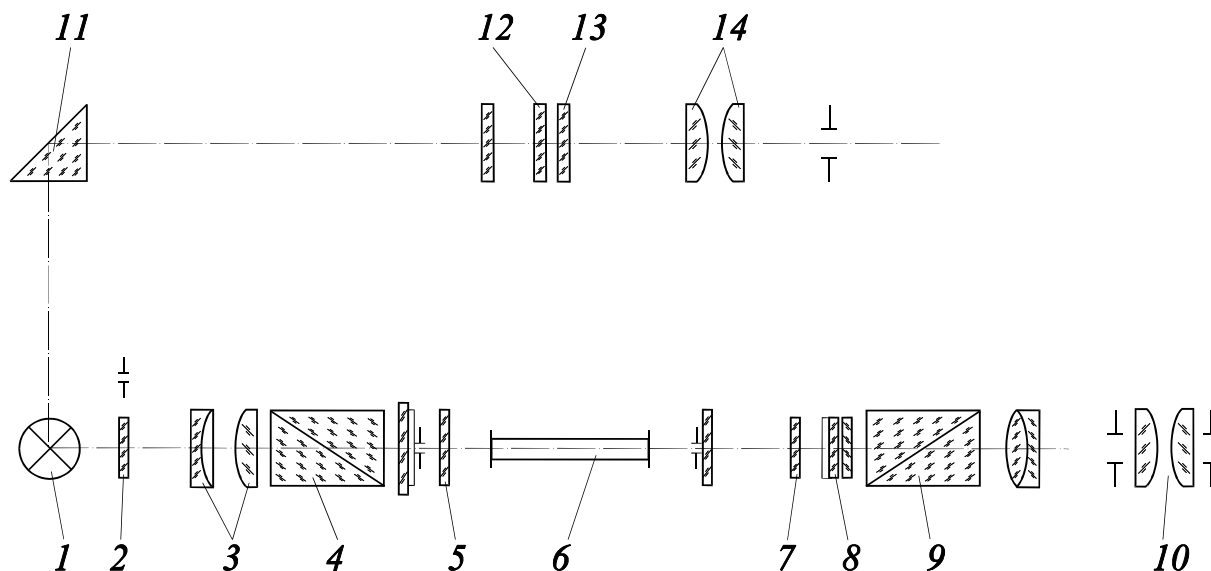


Рис. 7.2 – Оптична схема сахариметра:

1 – джерело світла; 2 – світлофільтр із діафрагмою; 3 – конденсор; 4 – призма – поляризатор; 5 – напівтіньова пластину; 6 – кювета; 7 – рухливий кварцовий клин; 8 – нерухомий контрклин; 9 – аналізатор; 10 – зорова труба; 11 – відбивна призма; 12 – шкала; 13 – ноніус; 14 – лупа

При час установки кювети з розчином 6 порушується рівність яскравості полів порівняння, тому що досліджуваний розчин повертає площину поляризації на кут, пропорційний концентрації розчину. Для вирівнювання яскравості полів порівняння в сахариметрі застосований клиновий компенсатор, що складається з рухливого кварцового клина 7 і нерухомого контрклину 8 правого обертання. Переміщення рухливого клина відносно контрклину (ручка клинового компенсатора 15 на рис. 7.1) компенсує кут повороту площини поляризації розчину. При цьому відбувається вирівнювання яскравостей полів порівняння. Одночасно з клином переміщається шкала 12. По нульовому значенню ноніусу 13 фіксують значення шкали коли однакові яскравості полів порівняння (шкала і ноніус спостерігається через лупу 14 і освітлюються лампою через відбивну призму 11).

Термостат сухоповітряний (рис. 7.3) складається з корпусу 1 коробчастої конструкції безкаркасного типу, виконаного з тонколистового металу. Усередині корпусу, що закривається дверцятами 2, установлена камера 3, у

нижній частині якої закріплені два нагрівальних елементи. Для зменшення теплових втрат простір між корпусом і камерою й усередині дверцят заповнено теплоізолятором. Усередині камери на гребінках установлені полицки 4. Попереду проріз камери закривається дверцятами 5, виконаними з листового скла. Вздовж його периметру кріпиться гумова прокладка з магнітною вставкою, що служить для ущільнення між дверцятами і робочою камерою термостата. Термостат вкомплектований блоком керування 7, що забезпечує вимірювання і регулювання температури в робочій камері за допомогою датчика 6. На лицьовій панелі блоку керування встановлене цифрове табло 8 для індикації температури, ручки перемінних резисторів “грубо”, “точно”, тумблер “установка – контроль” і тумблер “сеть”. Термостат дозволяє підтримувати температуру в інтервалі 25...60 °С з похибкою стабілізації температури робочої камери не більш  $\pm 0,25$  °С.

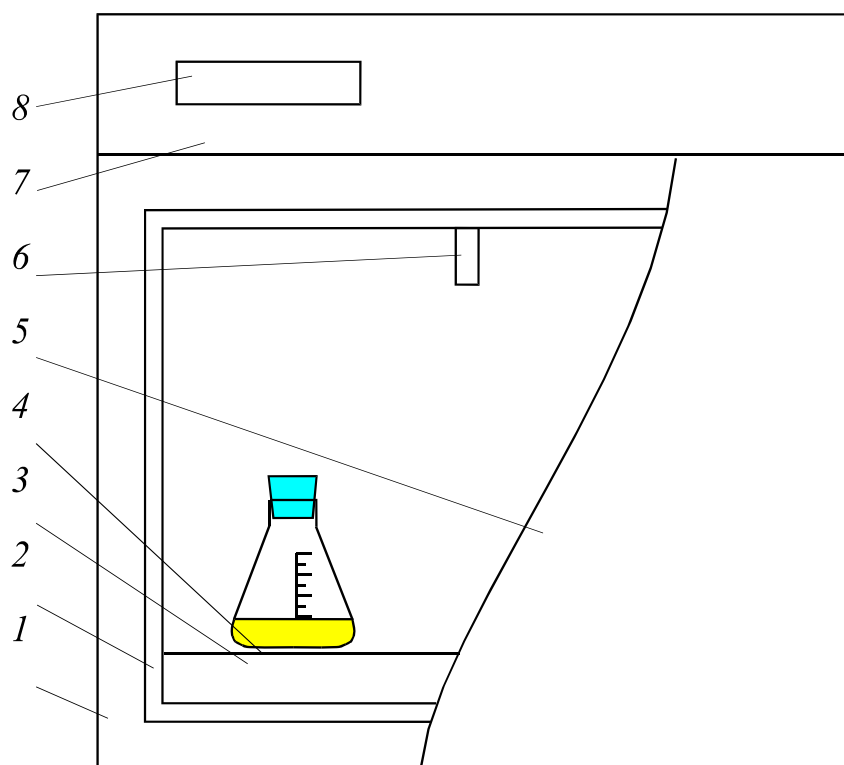


Рис. 1.3 – Термостат сухоповітряний:

1 – корпус; 2 – скляні дверцята; 3 – камера; 4 – полиця; 5 – дверцята; 6 – датчик; 7 – блок керування; 8 – цифрове табло

### Методика виконання роботи

Вивчення інверсії тростинного цукру проводиться за постійної температури, обмеженої інтервалом 20...32 °С. Тому роботу варто починати з налаштування термостата на задану викладачем температуру. Для цього включають тумблер “сеть” (див. рис. 3.1), потім тумблер “установка - контроль” перемикають у положення “установка” і з допомогою перемінних

резисторів “грубо” і “точно” установлюють на цифровому табло задану температуру. Після перемикавання тумблера “установка – контроль” у положення “контроль” і досягнення заданої температури термостат підготовлений до роботи.

Установивши температурний режим у термостаті, приступають до приготування 20 % (масових) вихідного розчину сахарози об'ємом 50 мл. Якщо розчин, що утворився, виявився каламутним, його необхідно відфільтрувати. Далі відбирають піпеткою 25 мл розчину сахарози в конічну колбу на 100 мл і поміщають у термостат. Виконують аналогічну операцію з каталізатором, тобто з 1М розчином кислоти ( $HCl$  або  $H_2SO_4$  за вказівкою викладача). Час термостатування розчинів 15...20 хв.

Підготовка сахариметра до роботи проводиться в такому порядку:

- включіть сахариметр у електромережу;
- включіть кнопкою 11 освітлювач (див. рис. 7.1);
- встановіть обойму 8 у положення “С”;
- установіть ручкою 12 резистора таку яскравість, яка не стомлює зір і при котрій найбільш чітко сприймається різниця в яскравості полів порівняння, якщо змістити ноніус механізмом установки 3 на одну поділку з його нульового положення;
- перевірте правильність установки нуля, якщо суміщення нульової поділки ноніуса з нульовою поділкою шкали немає, перемістіть ноніус ключем 4.

Перед наповненням досліджуваним розчином промийте кювети цим розчином. Потім у кювету, закриту з однієї сторони склом і гайкою, налийте вхідного розчину так, щоб він виступав вище країв трубки. Після того, як бульбашки повітря, що можуть бути у розчині, піднімуться нагору, закрийте кювету попередньо вимитим і витертим насухо склом. Для того, щоб під склом не залишалася повітряної бульбашки, ставте скло швидко, насуваючи його на торець трубки (при цьому мов би зрізуючи виступаючий розчин). Якщо ж повітряна бульбашка залишиться, установку скла слід повторити.

Заповнену сахарозою трубку поміщають у термостат на 15 хв., після чого визначають початковий кут обертання  $\alpha'_0$  для часу реакції  $\tau = 0$ . Для цього кювету виймають із термостата і поміщають її в кюветне відділення 5 сахариметра (рис. 7.1) і за допомогою ручки 15 зрівнюють яскравість полів порівняння, контролюючи цей процес через зорову трубу 16. Через лупу 1 роблять відлік показань за шкалою і ноніусом значення  $\alpha'_0$  з точністю до 0,05 °D. Оскільки надалі розчин сахарози розбавляється кислотою до 10 % концентрації, істинне значення початкового кута обертання визначають так :

$$\alpha_0 = \frac{\alpha'_0}{2}. \quad (7.13)$$

Після закінчення визначення  $\alpha'_0$  кювету підготовлюють до подальших вимірів.

Термостатовані розчини сахарози і кислоти об'ємом по 25 мл змішують, інтенсивно перемішуючи і фіксуючи по годиннику початок реакції. Сумішшю,

що реагує, негайно заповнюють поляриметричну трубку і поміщають її в термостат. В подальшому трубку витягають із термостата тільки для вимірів поточних значень  $\alpha_\tau$ . Кут обертання визначають через 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 хв. після початку досліду.

Після вимірів усіх значень  $\alpha_\tau$  слід визначити кут обертання  $\alpha_{кін}$ , що відповідає кінцевому стану процесу (повному перетворенню сахарози в глюкозу і фруктозу). Відомо, що інверсія сахарози за кімнатної температури протікає за 1.0 ÷ 1,5 доби. Прискорити доведення реакції до кінця можна підвищенням температури. Тому суміш, що залишилась після заповнення поляриметричної трубки, нагрівають на водяній бані протягом 20...30 хв за температури 70...80 °С (за температури вищій ніж 80 °С відбувається засмолювання цукру). Потім колбу охолоджують до температури досліду, заповнюють поляриметричну трубку і вимірюють  $\alpha_{кін}$ . Цю операцію проводять декілька разів із тим, щоб переконатися в сталості  $\alpha_{кін}$ . По закінченні роботи необхідно промити поляриметричну трубку, тому що кислота руйнує її металеву оправу.

### Експериментальні дані і розрахункові значення швидкості реакції

Отримані дослідні та розраховані з їх використанням дані заносять до таблиці.

№ п/п	Проміжок часу від початку реакції $\tau$ , хв.	$\alpha_\tau$	$\alpha_\tau - \alpha_{кін}$	$K_\tau$	$K_{сер} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{n}$	Похибка, %
1	5					
2	10					
...	...					
8	100					

З допомогою величини  $K_{сер}$ , знайденої в даній роботі дослідним шляхом, розраховують значення напівперіоду реакції ( $\tau_{1/2}$ ) з використанням рівняння

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{сер}}. \quad (7.14)$$

Величина  $\tau_{1/2}$  так само, як і  $K_{сер}$ , є важливою кінетичною характеристикою хімічного процесу. Вона дозволяє більш наочно подавати фактичну швидкість протікання реакції в заданих умовах.

Висновки по роботі повинні містити в стислій формі:

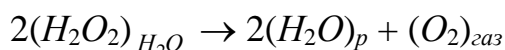
- відомості про мету роботи, природу вивченої реакції, про параметри процесу (Т, Р, С та ін.) і природу застосованого каталізатора;
- відомості про застосований метод дослідження і його апаратурне оформлення;



- числові значення  $K$  і  $\tau_{1/2}$  для досліджуваної реакції за заданої температури;
- доказ того, що вивчена реакція в обраних умовах її проведення є реакцією першого порядку;
- інформацію про результати аналізу отриманих експериментальних даних.

### 8.8 Лабораторна робота № 8. Кінетика реакції каталітичного розкладання пероксиду водню

**Метою роботи** є експериментальне визначення константи швидкості гетерогенної реакції



в присутності каталізатора за заданої температури.

#### Домашнє завдання

Вивчити за посібником, підручниками або за конспектами лекцій теми з курсу фізичної хімії “Кінетика хімічних реакцій”. Підготувати усні відповіді на контрольні запитання. Підготувати форму звіту до майбутньої роботи відповідно до його розділів, наведених нижче .

#### Контрольні запитання

1. Швидкість хімічних реакцій.
2. Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації, закон дії мас. Хімічна рівновага.
3. Молекулярність і порядок реакцій.
4. Методи визначення порядку реакцій.
5. Розрахунок зміни концентрації речовин, що реагують, у часі.
6. Каталітичні реакції. Гомогенний каталіз.
7. Методика виконання експерименту в даній роботі, опис установки.

#### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Стислі теоретичні відомості про роботу.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Методика проведення дослідів.
6. Обробка експериментальних даних.
7. Висновки з виконаної роботи.

### Стислі теоретичні відомості про роботу

Під час протікання хімічної реакції концентрації вихідних речовин зменшуються, а концентрації продуктів реакції збільшуються (рис. 8.1).

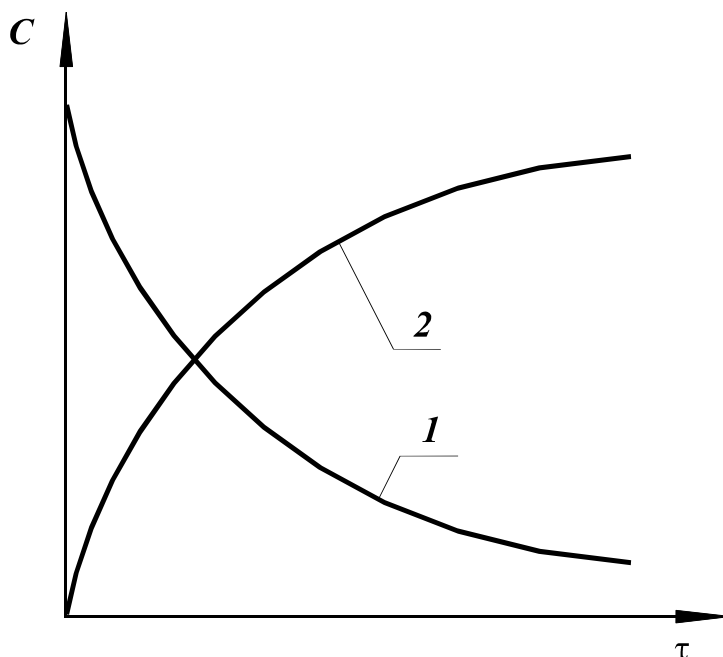


Рис. 8.1 – Зміна концентрації однієї з вихідних речовин (1) і одного з продуктів (2) при протіканні хімічної реакції

Поточну для даного моменту часу  $\tau$  швидкість реакції при цьому визначають за зміною концентрації одного з реагентів в одиницю часу і виражають першою похідною виду

$$v_{\tau} = \pm \frac{dC_{\tau}}{d\tau}, \quad (8.1)$$

Знак “+” у рівнянні (8.1) означає, що швидкість реакції задається зміною вмісту в реакторі одного з продуктів реакції, а знак “-” – одного з вихідних реагентів.

Швидкість хімічної реакції в загальному випадку залежить від природи хімічної реакції (тобто від природи реагентів і їхнього фазового стану), від поточних концентрацій реагентів, від температури, наявності в системі каталізатора або інгібітора, тиску в системі (якщо в реакції приймають участь газоподібні реагенти).

Для взаємодії типу



швидкість реакції можна виразити співвідношенням

$$v_T = K_T C_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3}, \quad (8.2)$$

де  $C_A$ ,  $C_B$  і  $C_C$  – концентрації вихідних речовин для заданого моменту часу;  $n_1$ ,  $n_2$  і  $n_3$  – коефіцієнти, названі порядками даної реакції відносно відповідних реагентів.

Формула (8.2) виражає суть одного з основних законів хімічної кінетики – закону дії мас. З цього рівняння випливає, що швидкість хімічної реакції є функція  $T$ ,  $C_i$ ,  $\tau$ . Константа ж швидкості реакції залежить від тих же параметрів, що і швидкість, за виключенням тільки концентрації реагентів ( $C_i$ ). Фізичний зміст константи швидкості реакції такий: величина  $K$  чисельно дорівнює швидкості хімічної реакції за умови, що концентрації всіх речовин, які реагують, дорівнюють одиниці.

У формальній кінетиці існує певна кінетична класифікація реакцій. Основу цієї класифікації складають два поняття: молекулярність і порядок хімічної реакції. Молекулярність хімічної реакції дорівнює числу молекул, що беруть участь в елементарному акті даної хімічної реакції. За числом молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної реакції, розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярні реакції. Найбільш рідко зустрічаються тримолекулярні реакції, тому що можливість одночасного зіткнення трьох молекул дуже мала. Тому хімічні реакції з великим числом вихідних реагентів протікають багатостадійно, через цілий ряд простих реакцій, що протікають послідовно, (із молекулярністю не більшою ніж 3).

Порядок хімічної реакції може бути окремим (відносно окремого реагента) і загальним (для реакції в цілому). Окремий порядок реакції – це показник ступеня, із котрим концентрація даного реагенту входить у кінетичне рівняння реакції типу (8.2).

Загальний порядок хімічної реакції дорівнює сумі окремих порядків:

$$n = n_1 + n_2 + n_3.$$

Оскільки хімічні реакції, як правило, є багатостадійними, то окремі порядки реакції в більшості випадків не дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам, тобто.  $n_1 \neq a$ ,  $n_2 \neq b$ ,  $n_3 \neq c$ . Окремі порядки реакції можуть дорівнювати нулю або будь-якому позитивному числу (як цілочисельному, так і дробовому). Якщо реакція одностадійна, то виконується умова  $n_1 = a$ ,  $n_2 = b$ ,  $n_3 = c$ . За абсолютною величиною загального порядку реакцій останні поділяють: на реакції першого порядку ( $n=1$ ), на реакції другого порядку ( $n=2$ ), на реакції третього порядку ( $n=3$ ) і т.п.

Для поточної швидкості реакції першого порядку основне кінетичне рівняння (вираз для закону дії мас) має вигляд

$$v_\tau = KC_\tau. \quad (8.3)$$

Поєднуючи рівність (8.3) із рівнянням (8.1), отримуємо

$$-\frac{dC_\tau}{d\tau} = KC_\tau. \quad (8.4)$$

Інтегрування виразу (8.4) дає рівняння

$$K\tau = \ln \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (8.5)$$

де  $C_0$  і  $C_\tau$  – початкова і поточна концентрації вихідної речовини. Рівняння (8.5) можна представити також у вигляді

$$K\tau = \ln \frac{C_0}{C_0 - \Delta C_\tau}, \quad (8.6)$$

де  $\Delta C_\tau$  – величина спаду концентрації вихідної речовини за час  $\tau$ .  
Якщо  $C_\tau = C_0/2$ , то

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}, \quad (8.8)$$

де  $\tau_{1/2}$  – напівперіод реакції (або час піврозпаду, тобто час, протягом якого прореагує половина вхідного реагенту).

Поточна швидкість хімічної реакції другого порядку, наприклад, може дорівнювати

$$v_\tau = K(C_A)_\tau \cdot (C_B)_\tau.$$

Якщо прийняти, що  $C_\tau = (C_A)_\tau = (C_B)_\tau$  для будь-якого  $\tau$ , то

$$v_\tau = KC_\tau^2. \quad (8.9)$$

З іншого боку, відповідно до рівності (2.1), маємо:

$$-\frac{dC_\tau}{d\tau} = KC_\tau^2.$$

Розділивши змінні в рівності (8.9) і проінтегрувавши її, одержимо для реакції другого порядку інтегральну форму основного кінетичного рівняння

$$\left( \frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right) = K\tau. \quad (8.10)$$

При  $\tau = \tau_{1/2}$ ,  $C_\tau = 1/2C_0$ , тому для хімічних реакцій із  $n=2$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{KC_0}. \quad (8.11)$$

Для реакції третього порядку, проробивши аналогічні операції, можливо отримати такі рівняння

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = K\tau, \quad (8.12)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2KC_0^2}. \quad (8.13)$$

Порядок хімічної реакції визначається дослідним шляхом. Для цього у фізичній хімії розроблено кілька методів.

Як уже відзначалося, на швидкість хімічної реакції впливає наявність каталізатора в реагуючій системі. Якщо реакція в присутності каталізатора прискорюється, каталіз вважається позитивним, якщо сповільнюється – негативним. Розрізняють гомогенний каталіз, коли реагенти і каталізатор знаходяться в одній фазі, і гетерогенний каталіз, коли реагенти і каталізатор знаходяться в різних фазах. Збільшення швидкості хімічної реакції під впливом каталізатора пов'язано, як правило, із зменшенням енергії активації процесу.

Каталітичні процеси характеризуються такими особливостями:

- порівняно мала кількість каталізатора викликає значну зміну швидкості реакції;
- кількість каталізатора в системі, що реагує, постійна;
- каталізатор хімічно незмінний;
- дія каталізатора специфічна;
- каталізатор, хоча і бере участь у реакції, положення рівноваги її не зрушує.

### Опис лабораторної експериментальної установки

Принципова схема експериментальної установки подана на рис. 8.2.

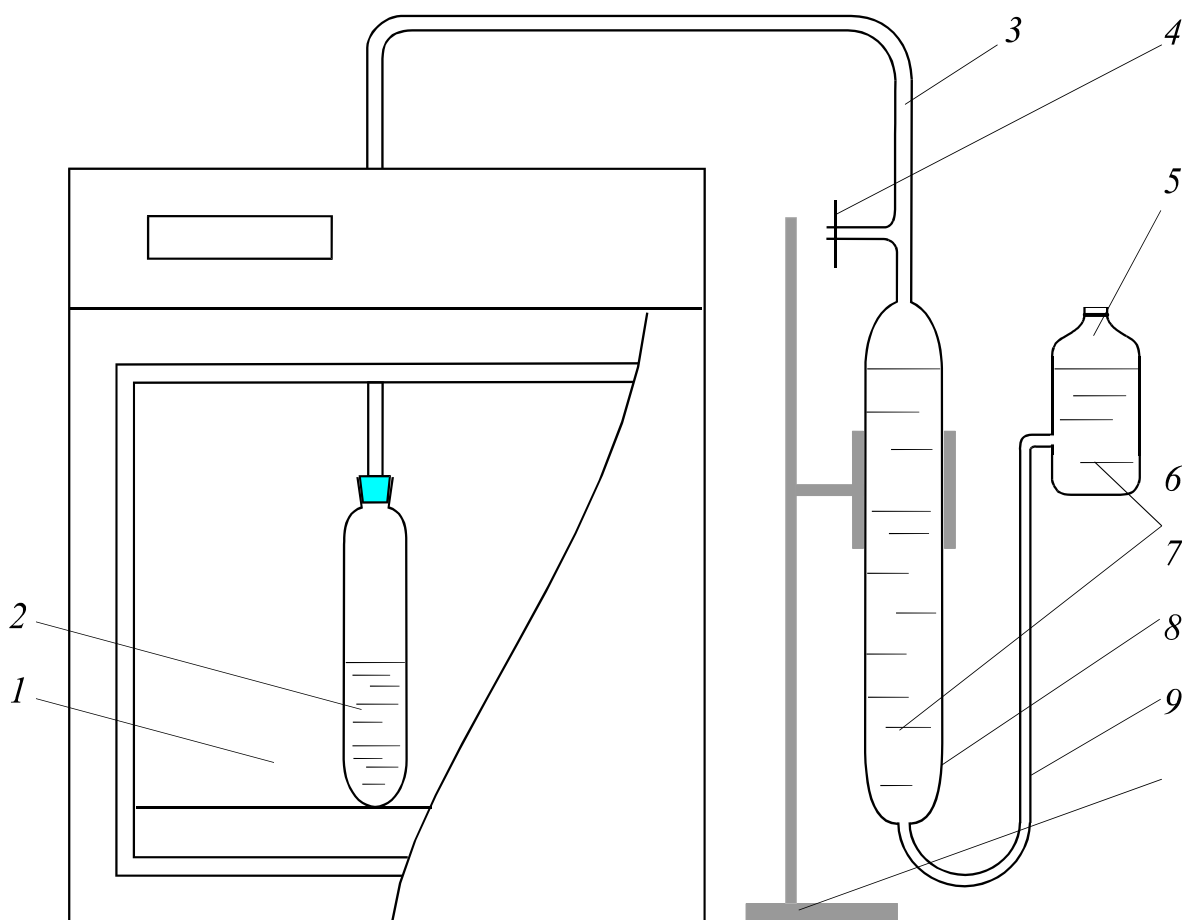


Рис. 8.2 – Принципова схема експериментальної установки:

- 1 – повітряний термостат; 2 – пробірка-реактор; 3, 8 – гумові сполучні трубки; 4 – одноходовий кран; 5 – зрівняльна склянка; 6 – затворна рідина; 7 – газова бюретка; 9 – штатив

Вона дозволяє спостерігати перебіг реакції за постійної температури (тобто в ізотермічному режимі). Останнє забезпечується розміщенням пробірки-реактора 2 у повітряному термостаті 1. У роботі для цього використовується сухоповітряний термостат типу ТС-80М-2. Технічний опис його і правила роботи з ним приведені в лабораторній роботі 1 даного

посібника. Температура каталітичного розкладання пероксиду задається викладачем. За звичай вона вибирається в інтервалі 50...70 °С.

Як видно з стехіометричного рівняння досліджуваної реакції, у її продуктах виявляються дві речовини – вода і газоподібний молекулярний кисень. Оскільки розчинність кисню у воді і різноманітних водяних розчинах зневажливо мала, то за ходом даної реакції порівняно просто спостерігати, міряючи по ходу досліду об'єм кисню, що виділився. Для цього в експериментальній установці (рис. 8.2) пробірка-реактор з'єднана з газометром. Основними елементами газометру є: газова бюретка 7 на 100 мл і зрівняльна склянка 5. Газова бюретка 7 сполучена з пробіркою-реактором 2 еластичною трубкою 3. Також еластичною трубкою 8 сполучені газова бюретка і зрівняльна склянка. У газовій бюретці 7 і зрівняльній склянці 5 знаходиться затворна рідина (підфарбована вода). Одноходовий скляний кран 4 дозволяє з'єднувати газометр з атмосферою під час витиснення газу з бюретки 7. Газометр змонтований на штативі 9. Описаний газометр дозволяє визначати загальний об'єм кисню, що виділився від початку реакції за заданий час  $\tau$ .

### Методика виконання роботи

Роботу починають з установлення термостата (рис. 8.2) на задану температуру. Поки встановлюється задана температура термостата, готують 3 % розчин  $H_2O_2$  і каталізатор. Для цього в мірну колбу на 50 мл піпеткою відбирають 5 мл 30 % пероксиду водню, доливають дистильованої води до мітки і старанно перемішують. Відбирають 10 мл приготовленого 3 % розчину пероксиду і переносять у пробірку-реактор 2 (рис. 8.2).

У даній роботі для приготування каталізатора використовують мідну пластинку. Оскільки каталітичну властивість має закис міді, пластинку (для утворення шару  $Cu_2O$ ) оброблюють слабким розчином кислоти за кімнатної температури, старанно промивають дистильованою водою і протягом декількох хвилин кип'ятять на спиртівці в 3 % розчині  $H_2O_2$ . Швидкість реакції, тобто зміну концентрації  $H_2O_2$  у часі, відстежують за зміною об'єму ( $V_{O_2}$ ) кисню, що виділився в ході реакції, кількість котрого пропорційна спаду концентрації  $H_2O_2$ . Виміри  $V_{O_2} = f(\tau)$  ведуть за допомогою газової бюретки 7, зрівняльної склянки 5 – за величиною об'єму витиснутої води. Експеримент проводять у два етапи. На 1 етапі вивчають кінетику реакції розкладання  $H_2O_2$  без каталізатора, на 2 етапі – із каталізатором, беручи в обох випадках по 10 мл 3 % пероксиду.

Перший етап. Поміщають пробірку-реактор 2 (рис. 8.2) із 10 мл 3 % пероксиду в термостат 1 і при відкритому крані 4 витримують протягом 10...15 хв. до встановлення в ньому температури досліду. При цьому кисень, що виділяється, витискує повітря з реактора і сполучної трубки 3. Потім встановлюють однакові рівні рідини в бюретці 7 і зрівняльній склянці 5, закривають кран 4 і роблять перший вимір, фіксуючи рівень у бюретці і час

початку досліду. Наступні виміри об'єму кисню, що виділяється,  $(V_{O_2})_\tau$  роблять через 5, 10, 15, 25, 45, 60 і 90 хв. від початку досліду. Доцільно перші виміри робити через 2-5 хв. з урахуванням температури досліду, причому, чим вища температура, тим менший інтервал часу між вимірами. Рівні рідини в бюретці і зрівняльній склянці при кожному вимірі величини  $(V_{O_2})_\tau$  встановлюються однаковими.

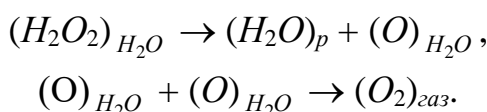
Другий етап. На другому етапі повністю повторюють досліди першого етапу, але з попередньо підготовленим каталізатором. При відкритому крані 4 каталізатор занурюють у термостатований (за 10...15 хв.) реактор із пероксидом і швидко закривають реактор пробкою з трубкою 3. Кран 4 закривають і приступають до вимірів.

Через 1,0..1,5 год, коли виділення кисню практично припиниться, приступають до визначення об'єму кисню  $(V_{O_2})_\infty$ , що відповідає повному розкладанню  $H_2O_2$ . З цією метою реактор 2, не від'єднуючи від бюретки 7, виводять із термостата і, нагріваючи його на спиртівці, кип'ятять вміст до повного розкладання пероксиду водню, при цьому зрівняльну склянку 5 встановлюють у крайнє (по довжині сполучної трубки 3) верхнє положення. Реакція вважається закінченою, коли рівень рідини в бюретці перестане змінюватися. Після цього реактор знову поміщають у термостат на 10...15 хв. для охолодження до температури досліду і, установивши однакові рівні в газовій бюретці 7 і склянці 5, фіксують об'єм, який дорівнює значенню  $(V_{O_2})_\infty$ .

Повторивши операції визначення об'єму  $(V_{O_2})_\infty$  двічі і переконавшись у його сталості, закінчують експериментальну частину роботи.

### Обробка експериментальних даних

Механізм протікання досліджуваної реакції може бути поданий двома основними стадіями



Перша з них виявляється лімітуючою, і тому вона визначає всі кінетичні параметри даного гетерогенного процесу. Відповідно до своєї природи вона є реакцією першого порядку. Отже, для розрахунку константи швидкості вивченої реакції можливо застосувати рівняння (8.6).

Відповідно до особливостей застосованої в даній роботі методики вираз (8.6) може бути поданий у вигляді

$$\ln \frac{(V_{O_2})_\infty}{(V_{O_2})_\infty - (V_{O_2})_\tau} = K\tau. \quad (8.14)$$

Співставляючи рівності (8.6) і (8.14), можна бачити, що в аналізованому випадку величина  $C_0$  виявляється пропорційною величині  $(V_{O_2})_\infty$ , а  $\Delta C_\tau$  –

величина  $(V_{O_2})_\tau$ . Можна також показати, що коефіцієнт пропорційності в обох цих варіантах однаковий.

Основним завданням при обробці отриманих дослідних даних є розрахунок константи швидкості досліджуваної реакції за заданої температури  $T$ . Робочим рівнянням для цього приймаємо тоді співвідношення

$$K_T = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(V_{O_2})_\infty}{(V_{O_2})_\infty - (V_{O_2})_\tau}. \quad (8.15)$$

За допомогою рівняння (8.15) можна обчислити декілька значень  $K_T$  і знайти  $(K_T)_{сер}$  (для всіх дослідних величин  $\tau$ , крім  $\tau = 0$ ), обравши зручну форму розмірності для  $\tau$  (наприклад, хв.). Такі обчислення необхідно провести для протікання вивченої реакції в двох режимах: без каталізатора і з каталізатором. Дослідні дані і результати їхньої обробки зводять у таблицю такої форми:

Реакція без каталізатора				Реакція з каталізатором			
$\tau$ , хв.	$(V_{O_2})_\tau$ , мл	$(K_T)_\tau$	$(K_T)_{сер}$	$\tau$ , хв.	$(V_{O_2})_\tau$ , мл	$(K_T)_\tau$	$(K_T)_{сер}$
5				5			
10				10			
...				...			
90				90			
$\tau = \infty$	$(V_{O_2})_\infty =$			$\tau = \infty$	$(V_{O_2})_\infty =$		

З допомогою рівняння (8.8) для обох режимів реакції обчислюють величини  $\tau_{1/2}$ . Прискорюючу дію каталізатора обчислюють із співвідношення

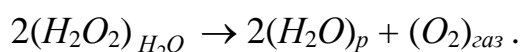
$$m = \frac{[(K_T)_{сер}]_{кат}}{[(K_T)_{сер}]_{без\ кат}}.$$

Звіт за результатами виконаної роботи завершується висновками. Вони в стислій формі повинні містити:

- відомості про мету роботи, природу вивченої реакції, про параметри процесу ( $T$ ,  $P$ ,  $C_0$  і ін.) і природу застосованого каталізатора;
- відомості про застосований метод дослідження і його апаратне оформлення;
- числові значення  $(K_T)_{сер}$  і  $\tau_{1/2}$  для обох варіантів проведення реакції;
- інформацію про результати аналізу отриманих даних.

## 8.9 Лабораторна робота № 9. Залежність швидкості хімічної реакції від температури

**Метою роботи** є вивчення впливу температури на швидкість реакції розкладання пероксиду за схемою





Для кількісного вираження зазначеного впливу в роботі дослідним шляхом визначається величина енергії активації швидкостей цієї реакції для заданих умов її проведення (без каталізатора і з каталізатором).

### Домашнє завдання

Вивчити, використавши підручники (або конспект лекцій), розділ курсу фізичної хімії “Кінетика хімічних реакцій”. Підготувати усні відповіді на контрольні запитання. Підготувати форму звіту до майбутньої роботи відповідно до його розділів, наведених нижче .

### Контрольні запитання

1. Швидкість хімічних реакцій.
2. Молекулярність хімічних реакцій.
3. Каталіз хімічних реакцій.
4. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.
5. Методи експериментального визначення енергії активації швидкості хімічних реакцій.
6. Фізичний зміст енергії активації в хімічній кінетиці.
7. Методика проведення експерименту в даній роботі, описання експериментальної установки.

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Стислі теоретичної відомості про роботу.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис лабораторної експериментальної установки.
5. Методика проведення дослідів.
6. Обробка експериментальних даних.
7. Висновки з виконаної роботи.

### Стислі теоретичні відомості про роботу

Швидкість хімічних реакцій за невеликим винятком завжди зростає під час підвищення температури. Для кількісного описання впливу температури на швидкість хімічних реакцій у фізичній хімії використовується в основному два такі методи.

Перший метод – за допомогою температурного коефіцієнта швидкості хімічної реакції. Означальними рівняннями для нього прийняті співвідношення

$$\gamma = \frac{V_{T+10}}{V_T}, \quad \gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T}.$$

Таким чином, коефіцієнт  $\gamma$  показує, у скільки разів зростає швидкість реакції за підвищення температури на 10 К. Наведені означальні рівняння для  $\gamma$  показують також, що вплив температури на швидкість хімічної реакції виявляється через вплив температури на константу швидкості хімічної реакції.

Коефіцієнт  $\gamma$  залежить лише від природи хімічної реакції і від присутності в системі, що реагує, каталізатора. Він не залежить від температури і концентрації реагентів. З його допомогою відносно легко обчислити ступінь прискорення реакції під час підвищення температури від  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Звичайно числові значення  $\gamma$  для різноманітних реакцій знаходяться в межах від 2 до 4.

За допомогою першого методу вплив температури на величину швидкості хімічної реакції може бути кількісно однозначно функціонально описаний лише в обмеженій області температур (поблизу кімнатної температури). Це пов'язано з тим, що за підвищених температур коефіцієнт  $\gamma$  стає залежним від температури і прямує до одиниці ( $\gamma \rightarrow 1$ ). Тому перший метод не є універсальним (тобто придатним для будь-яких обраних температур).

Другий метод – за допомогою експонентної залежності виду

$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Цей вираз називається іноді рівнянням Арреніуса. У ньому  $v_0$  – це передекспоненційний множник, залежний від природи реакції і не залежний від температури.  $E$  – енергія активації хімічної реакції, що залежить від природи хімічної реакції (у тому числі і від участі в ній каталізатора і його природи) і не залежить від температури. Величина  $E$  завжди позитивна, її розмірність – Дж/моль. Рівняння Арреніуса застосовується часто й у такій еквівалентній формі:

$$K_T = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Для даного рівняння  $K_0$  – також константа:  $K_0 \neq f(T)$ . Другий метод кількісного виразу залежності  $v_T = f(T)$  універсальний: він застосовується для будь-якої області температур. Значення  $E$  для різноманітних хімічних реакцій в основному знаходиться емпірично (дослідним шляхом).

Все різноманіття експериментальних способів визначення енергії активації швидкостей хімічних реакцій може бути зведене усього до двох методичних варіантів.

Перший варіант – варіант двох дослідних точок. Він значно менш трудомісткий, але і набагато менш точний у порівнянні з другим варіантом.

При використанні першого варіанту знаходять для двох температур  $T_1$  і  $T_2$  дослідним шляхом два значення швидкості реакції (для однакових поточних

концентрацій реагентів), тобто відповідно  $v_{T_1}$  і  $v_{T_2}$ . Потім складають систему рівнянь

$$\begin{cases} v_{T_1} = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \\ v_{T_2} = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}} \end{cases}$$

і, вирішуючи її знаходять розрахункове рівняння для  $E$ :

$$E = \frac{R(\ln v_{T_2} - \ln v_{T_1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (9.1)$$

Якщо за умовами експерименту виявляється простішим визначити величини  $K_{T_1}$  і  $K_{T_2}$ , то в практичних розрахунках застосовують еквівалентне рівняння (9.1) співвідношення:

$$E = \frac{R(\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1})}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (9.2)$$

Другий варіант – варіант множини точок. Цей варіант дозволяє знайти величину  $E$  з достатньо високою точністю (із низькою похибкою). У цьому випадку для порівняно великого числа температур процесу (від 5 до 50 різноманітних температур) визначають експериментально відповідний їм ряд значень  $v_T$  або  $K_T$ . Їх наносять на графік в координатах  $\ln v_T - \frac{1}{T}$  (або  $\ln K_T - \frac{1}{T}$ ) і усереднюють прямою лінією. Ця операція показана на рис. 9.1.

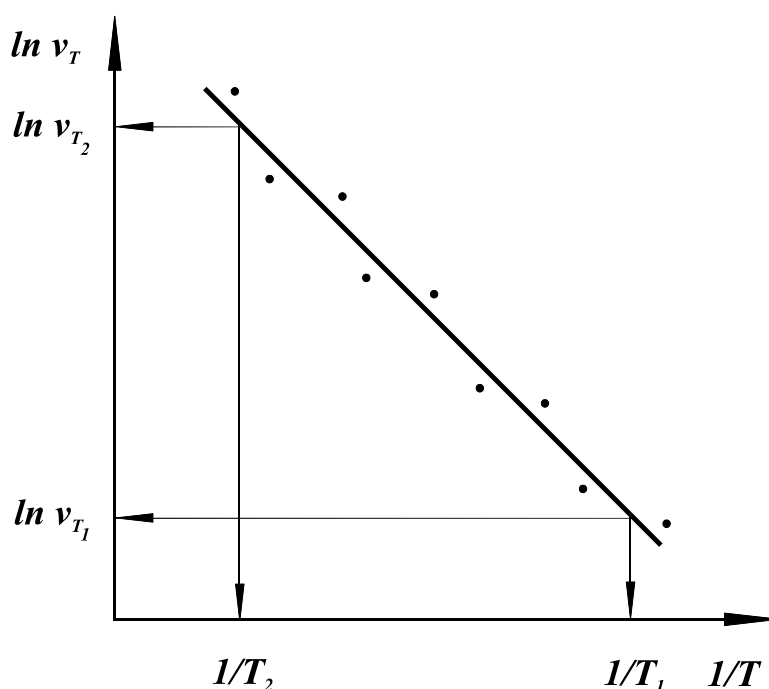


Рис.9.1 – Графічна обробка дослідних даних для визначення величини  $E$  (за другим варіантом)

Графічне усереднення дослідних даних прямою лінією в другому варіанті визначення енергії активації впливає з того, що після логарифмування рівняння Арреніуса утворюється лінійне рівняння

$$\ln v_T = \ln v_0 - E/RT,$$

у котрому  $R$ ,  $v_0$  і  $E$  – константи. У цьому рівнянні  $\ln v_T$  – функція, а  $1/T$  (зворотна температура) – аргумент.

Остаточно на прямій графіка в координатах  $\ln v_T - \frac{1}{T}$  (або в координатах  $\ln K_T - \frac{1}{T}$ ) вибирають дві точки (звичайно на кінцях прямої), знаходять для них  $\ln v_{T_1}$  і  $\ln v_{T_2}$  (або  $\ln K_{T_1}$  і  $\ln K_{T_2}$ ) і відповідно  $1/T_1$  і  $1/T_2$ , а потім обчислюють величину  $E$  з допомогою рівнянь (9.1) або (9.2).

Маючи знайдену величину  $E$  та одне з усереднених значень  $v_T$  (або  $K_T$ ) для будь-якої температури, можна далі з відповідного рівняння Арреніуса (у загальній формі) розрахувати і значення передекспоненційного множника  $v_0$  (або  $K_0$ ). Тоді рівняння Арреніуса для обраної реакції приймає конкретну форму (із числовими значеннями  $v_0$  або  $K_0$  і  $E$ ).

### Описання лабораторної експериментальної установки

У даній роботі для проведення дослідів використовується та ж експериментальна установка, що й у попередній роботі (№ 8).

### Методика виконання роботи

Виконання експериментальної частини роботи здійснюється так само, як і в роботі № 8. Досліди, проте, проводяться за двох різноманітних температур, що задаються викладачем. Викладач визначає також і варіант проведення процесу розкладання пероксиду водню у водяному розчині: а) без каталізатора; б) із каталізатором. Для варіанту “а” при цьому рекомендується інтервал температур від 55 до 70 °С, а для варіанту “б” – від 50 до 65 °С.

### Обробка експериментальних даних

Отримані (для заданого варіанту проведення реакції) дослідні дані і результати їхньої попередньої обробки заносяться до таблиці такої форми:

Для реакції за $T_1=$				Для реакції за $T_2=$			
$\tau$ , хв.	$(v_{O_2})_\tau$ , мл	$(K_T)_\tau$	$(K_T)_{сер}$	$\tau$ , хв.	$(v_{O_2})_\tau$ , мл	$(K_T)_\tau$	$(K_T)_{сер}$
5				5			
10				10			
...				...			
90				90			
$\tau = \infty$	$(v_{O_2})_{\infty} =$			$\tau = \infty$	$(v_{O_2})_{\infty} =$		

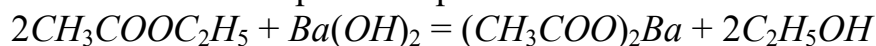
На закінчення за допомогою співвідношення (9.2) з допомогою отриманих значень  $K_{T_1}$  і  $K_{T_2}$  обчислюють величину  $E$  – енергії активації вивченої хімічної реакції (для заданого варіанта її проведення).

Звіт за результатами виконаної роботи завершується висновками. Вони в стислій формі повинні містити:

- відомості про мету роботи, природу вивченої реакції, про параметри процесу ( $T_1$  і  $T_2$ ,  $P$ ,  $C_0$  та ін.) і природу застосованого каталізатора;
- відомості про обраний метод дослідження і його апаратурне оформлення;
- числові значення константи швидкості вивченої хімічної реакції (із указівкою варіанта її проведення) для температур  $T_1$  і  $T_2$ ;
- числові значення енергії активації вивченої хімічної реакції;
- інформацію про результати аналізу отриманих дослідних даних.

### 8.10 Лабораторна робота № 10. Кінетика омилення оцтово - етилового ефіру лугом

**Метою роботи** є експериментальне визначення основних характеристик реакції омилення оцтово-етилового ефіру у водяному розчині, яка протікає відповідно до такого стехіометричного рівняння:



за заданої температури. При цьому визначаються – загальний порядок реакції ( $n$ ), константа швидкості реакції ( $K_T$ ) і напівперіод реакції ( $\tau_{1/2}$ ).

#### Домашнє завдання

Вивчити, використавши для цього підручники (або конспект лекцій), розділ курсу фізичної хімії “Кінетика хімічних реакцій”. Підготувати усні відповіді на контрольні запитання. Підготувати форму звіту до майбутньої роботи відповідно до його розділів, наведених нижче.

#### Контрольні запитання

1. Швидкість хімічних реакцій.
2. Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації, закон дії мас. Хімічна рівновага.
3. Молекулярність і порядок реакцій.
4. Методи визначення порядку реакцій.
5. Розрахунок зміни концентрації речовин, що реагують, у часі.
6. Техніка виконання експерименту.

#### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Стислі теоретичні відомості про роботу.

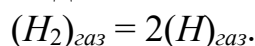
3. Прилади і реактиви.
4. Опис експериментальної установки.
5. Методика проведення дослідів.
6. Обробка експериментальних даних.
7. Висновки з виконаної роботи.

### Стислі теоретичні відомості про роботу

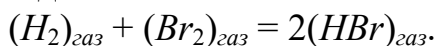
У формальній кінетиці існує певна класифікація хімічних реакцій. Основу цієї класифікації складають два поняття: молекулярність і порядок хімічних реакцій.

Молекулярністю хімічної реакції називається число, яке дорівнює числу молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної реакції. За цією кінетичною характеристикою хімічні реакції поділяються на три типи: мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярні.

Мономолекулярні реакції – це хімічні реакції, в елементарних актах яких бере участь одна молекула. Наприклад:



Бімолекулярні реакції – це реакції, в елементарних актах яких беруть участь дві молекули. Наприклад:



Тримолекулярні реакції – це хімічні реакції, в елементарних актах яких беруть участь три молекули. Можливість зіткнення відразу трьох молекул мізерно мала, тому такі реакції досить рідкісні і мають дуже низьку швидкість. Реакції з більшим, ніж три, числом вихідних молекул, що реагують, протікають багатостадійно, тобто через послідовний ряд простих реакцій із низькою молекулярністю (не більше трьох).

Порядок хімічної реакції може бути окремим (відносно окремого реагенту) і загальним (для реакції в цілому). Окремий порядок реакції – це показник ступеня, з котрим концентрація даного реагенту входить у кінетичне рівняння реакції типу (8.2).

Загальний порядок хімічної реакції дорівнює сумі окремих порядків:

$$n = n_1 + n_2 + n_3.$$

Оскільки хімічні реакції, як правило, є багатостадійними, то окремі порядки в більшості випадків не дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам, тобто  $n_1 \neq a$ ,  $n_2 \neq b$ ,  $n_3 \neq c$ . Окремі порядки реакції дорівнюють нулю або будь-якому позитивному числу (як цілому, так і дробовому). Якщо реакція одностадійна, то виконується умова  $n_1 = a$ ,  $n_2 = b$ ,  $n_3 = c$ . За абсолютною величиною загального порядку реакції останні підрозділяють: на реакції першого порядку ( $n=1$ ), на реакції другого порядку ( $n=2$ ), на реакції третього порядку ( $n=3$ ) і т.п.

Константи швидкості і напівперіоди реакції різноманітного порядку (для  $n=1, 2$  і  $3$ ) пов'язані з початковими ( $C_0$ ) і поточними ( $C_t$ ) концентраціями реагентів, а також із тривалістю реакції ( $\tau$ ) такими співвідношеннями:

Для реакції	Константи швидкості реакції	Напівперіоди реакцій
Першого порядку	$K_T = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_T}$
Другого порядку	$K_T = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{K_T C_0}$
Третього порядку	$K_T = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2K_T C_0^2}$

Як окремі порядки –  $n_1, n_2, n_3 \dots$  і т.д. (для кожного вхідного реагенту окремо), так і загальні порядки реакції ( $n$ ) в основному визначаються дослідним шляхом. Числові значення величин  $n_1, n_2, n_3 \dots$  і  $n$  залежать у загальному випадку від природи хімічної реакції і від природи застосованого каталізатора, але не залежать від температури і концентрації реагентів. Для емпіричного визначення порядків реакції у фізичній хімії розроблено декілька методів. Найбільш поширеними з них є такі:

Перший метод. Він є найбільш простим і неуніверсальним. Цей метод може бути застосований лише в тих випадках, коли ставиться завдання визначити загальний порядок реакції і явно відомо (або передбачається), що він виражається цілим числом, тобто рівним одиниці, двом або трьом.

При практичному використанні цього методу дослідним шляхом для ряду  $\tau$  знаходять відповідні значення  $C_\tau$  (для відомої величини  $C_0$ ). Далі, для всіх дослідних величин  $\tau$  і відповідних їм  $C_\tau$  знаходять величини поточних  $(K_T)_\tau$ , використовуючи для цього три варіанти розрахункових формул (при  $n = 1, n = 2$  і  $n = 3$ ), зазначених у наведеній раніше таблиці. Загальний порядок досліджуваної реакції при цьому визначається тим варіантом розрахункового рівняння, якому відповідає умова  $(K_T)_\tau \neq f(\tau)$  з урахуванням звичайного для експерименту деякого розкиду даних.

Другий метод. Область його застосування і принципова суть аналогічні таким для першого методу. У цьому випадку для різноманітних  $\tau$  (при відомих  $C_0$  і  $C_\tau$ ) спочатку знаходять значення  $(K_T)_\tau$ , а потім відповідні їм поточні значення  $(\tau_{1/2})_\tau$ , використовуючи для обчислень формули таблиці і пророблюючи послідовно варіанти допущень  $n = 1, n = 2$  і  $n = 3$ . Шукане значення  $n$  визначається тим варіантом розрахунків, що забезпечує умову  $(\tau_{1/2})_\tau \neq f(\tau)$ .

Перший і другий методи можуть бути названі методами перебору кінетичних рівнянь.

Третій метод. Як і два попередні методи, він дозволяє знайти дослідним шляхом загальний порядок хімічної реакції. Але, на відміну від них, він може

бути застосований до реакцій як із цілочисловими значеннями  $n$ , так і з дробовими. Тому він більш універсальний.

Для перших миттєвостей протікання хімічних реакцій (коли  $\tau \cong 0$ ) їхню швидкість можна виразити як

$$v_{\tau \rightarrow 0} = K_T C_0^n . \quad (10.1)$$

Для двох окремих дослідів із різноманітними величинами вихідних концентрацій реагентів співвідношення (10.1) дає два рівняння

$$(v_{\tau \rightarrow 0})_1 = K(C_0)_1^n ; \quad (10.2)$$

$$(v_{\tau \rightarrow 0})_2 = K(C_0)_2^n . \quad (10.3)$$

Розділивши вираз (10.2) на (10.3) і прологарифмувавши отриману рівність, знаходимо

$$\ln \frac{(v_{\tau \rightarrow 0})_1}{(v_{\tau \rightarrow 0})_2} = n \ln \frac{(C_0)_1}{(C_0)_2} .$$

Звідси робочим розрахунковим рівнянням виявиться співвідношення

$$n = \ln \frac{(v_{\tau \rightarrow 0})_1}{(v_{\tau \rightarrow 0})_2} / \ln \frac{(C_0)_1}{(C_0)_2} .$$

Провівши декілька дослідів із різноманітними парами величин  $C_0$ , одержують декілька значень  $n$ . Потім їх усереднюють.

Четвертий метод. Останній метод є цілком універсальним. Він дає можливість знаходити порядки реакції відносно кожного з вихідних реагентів і для всієї реакції. Проте він є і самим трудомістким. Принципові основи його такі.

Нехай досліджувана реакція в узагальненому вигляді протікає за схемою



Тоді основне кінетичне рівняння для неї (рівняння закону дії мас) приймає вигляд

$$v_T = K_T C_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3} .$$

На першому етапі дослідів задаємося такою умовою їхнього проведення:  $C_B \gg C_A \ll C_C$ . У цьому випадку величини  $C_B$  і  $C_C$  в ході дослідів можна вважати незмінними, а фактичне кінетичне рівняння реакції представимо як

$$v_T \cong K_T^I C_A^{n_1} .$$

Тут  $K_T^I = K_T C_B^{n_2} C_C^{n_3}$ . Організуючи далі досліді першого етапу й оброблюючи їхні результати відповідно до принципів третього методу (див. вище), знаходять величину  $n_1$ .

На другому етапі дослідів задаємося умовою  $C_A \gg C_B \ll C_C$  і подаємо кінетичне рівняння досліджуваної реакції у вигляді

$$v_T \cong K_T^{II} C_B^{n_2} ,$$

у якому  $K_T^{II} = K_T C_A^{n_1} C_C^{n_3}$ . Повторюючи аналогічну (як у першому етапі дослідів) операцію, знаходимо значення  $n_2$ .

На третьому етапі дослідів приймаємо умову  $C_A \gg C_C \ll C_B$  і маємо

$$v_T \cong K_T^{III} C_C^{n_3} ,$$



де  $K_T^{III} = K_T C_A^{n_1} C_B^{n_2}$ . Далі знаходимо вже описаним прийомом величину  $n_3$ .

Загальний порядок розглянутої в загальному вигляді реакції знаходимо зі співвідношення

$$n = n_1 + n_2 + n_3.$$

### Прилади і реактиви

Термостат сухоповітряний типу ТС-80М-2; водяна баня – 1шт.; конічна колба на 200 мл – 1шт.; мірна колба на 100 мл – 1шт.; мірний циліндр на 100 мл – 1шт.; піпетка на 10 мл – 1шт.; піпетка на 20 мл – 1шт.; конічні колби на 100 мл – 8шт.; розчин  $Va(OH)_2$  – 1/40 н; розчин оцтово-етилового ефіру 1/60 н; розчин  $HCl$  0,01 н; фенолфталеїн.

### Методика виконання експерименту

У мірну колбу на 100 мл відбирають піпеткою на 10 мл оцтово-етиловий ефір 1/60 нормальності і доводять рівень рідини в ній до мітки, у колбу на 200 мл циліндром відмірюють 100 мл барію гідроксиду 1/40 нормальності. Колбочки з розчинами поміщають у термостат на 30...40 хв. для встановлення заданої температури реакції (температура задається викладачем у межах 40...50 °С). Після цього вміст двох колбочок зливають в одну, перемішують. Для визначення концентрації в початковий момент часу ( $\tau=0$ ) відбирають пробу об'ємом 20 мл. Колбу із сумішшю, що залишилася, знову ставлять у термостат. Момент зливання засікають за годинником. Аналіз проводять таким чином: узятую пробу вносять у конічну колбу на 100 мл, куди заздалегідь було влито 25 мл охолодженої до 273 К дистильованої води (охолоджена вода необхідна для різкого гальмування реакції на час титрування, тобто для одержання більш точних значень об'ємів, затрачених на титрування). Узятую пробу титрують в присутності фенолфталеїну розчином  $HCl$  0,01 нормальності, визначаючи в такий спосіб  $S_0$ ,  $S_\tau$ . Пробу відбирають на 10, 15, 25, 35, 45 і 60 хв. від початку реакції. Після останнього титрування приступають до визначення  $S_\infty$ , що відповідає  $\tau = \infty$ , тобто кінцю реакції. Для цього колбу виймають із термостата і суміш, що залишилася, нагрівають на водяній бані зі зворотним холодильником на протязі 1 год. Потім колбу охолоджують, відбирають піпеткою 20 мл і титрують. Кількість кислоти, витраченої на цей аналіз, приймають за кінцеву, що відповідає повному омиленню ефіру.

### Обробка експериментальних даних

Константу швидкості даної хімічної реакції визначають з допомогою рівняння для кожного  $\tau$

$$K_T = \frac{V}{\tau \cdot S_\infty \cdot m} \cdot \ln \frac{S_\tau (S_0 - S_\infty)}{S_0 (S_\tau - S_\infty)},$$

де  $m$  – нормальність кислоти;  $V$  – об'єм проби, узятій для титрування, мл.

Методом підбору кінетичного рівняння визначають порядок реакції  $n$ .

Для знайдених значень  $K_T$  і  $n$  визначають напівперіод реакції  $\tau_{1/2}$ .

Отримані експериментальні розрахункові значення зводять у таку таблицю:

$\tau$ , хв.	$(S)_\tau$ , мл	$(K_T)_\tau$	$(K_T)_{сер}$	$n$	$\tau_{1/2}$
10					
15					
...					
60					
$\tau = \infty$	$S_{\infty} =$				

### Зміст звіту

Звіт за результатами виконаної роботи завершується висновками. Вони в стислій формі повинні містити:

- відомості про мету роботи, природу вивченої реакції, про параметри процесу ( $T$ ,  $P$ ,  $C_0$  та ін.);
- відомості про застосований метод дослідження і його апаратне оформлення;
- числові значення  $(K_T)_{сер}$ ,  $(n)$  і  $(\tau_{1/2})$ ;
- інформацію про результати аналізу отриманих дослідних даних.

### 11 Лабораторна робота № 11. Електропровідність розчинів електролітів

**Мета роботи** – визначення електрохімічних параметрів розчинів електролітів.

#### Домашнє завдання

Вивчити, використавши підручники (або конспект лекцій), розділ курсу фізичної хімії “Електрохімія”. Підготувати усні відповіді на контрольні запитання. Підготувати форму звіту до майбутньої роботи відповідно до його розділів, наведених нижче .

#### Контрольні запитання

1. Основні поняття: електролітична дисоціація, питома та еквівалентна електропровідності електролітів, розведення розчину.
2. Ступінь та константа дисоціації електроліту, їх зв'язок з електропровідністю розчину.
3. Принципові основи визначення електропровідності розчинів електролітів
4. Методика проведення дослідів та обробки результатів вимірювань

## Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Стислі теоретичні відомості про роботу.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис експериментальної установки.
5. Методика проведення дослідів.
6. Обробка експериментальних даних.
7. Висновки з виконаної роботи.

### Стислі теоретичні відомості про роботу

Розчинами електролітів називаються розчини, які проводять електричний струм. Провідність електролітів за своєю фізичною природою являється іонною. Кількісно електропровідність розчинів електролітів описується в основному з допомогою таких характеристик:  $\chi$  – питома електропровідність;  $\lambda_{\varphi}$  – еквівалентна електропровідність. Фізичний зміст питомої електропровідності ( $\chi$ ) – це електропровідність одного кубічного сантиметра розчину, який знаходиться між двома електродами, відстань між якими дорівнює одному сантиметрові і площа кожного з них – один сантиметр квадратний.

Питома електропровідність пов'язана з питомим опором ( $\rho$ )

$$\chi = \frac{1}{\rho}.$$

Звідси одиницею виміру електропровідності електролітів є  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Питома електропровідність для конкретних розчинів електролітів визначається емпірично. Для добре вивчених розчинів вона являється довідниковою величиною.

В загальному випадку питома електропровідність розчинів електролітів залежить від таких факторів: природи розчинника, природи електроліту, температури (з ростом температури питома електропровідність зростає), концентрації електроліту.

Електропровідність розчинів електролітів в електрохімії дуже часто виражають через еквівалентну електропровідність ( $\lambda$ ), визначальним рівнянням для котрої є

$$\lambda_{\varphi} = \chi \cdot \varphi,$$

де  $\varphi$  – розведення розчину, тобто кількість розчину, виражена в  $\text{см}^3$ , яка вміщує один грам-еквівалент даного електроліту. Розведення розчину пов'язане з концентрацією електроліту, вираженою в одиницях нормальності ( $\text{г-екв/л}$ ).

Розведення визначається за формулою

$$\varphi = \frac{1000}{C}.$$

Одиницею виміру розведення є  $\text{см}^3 \cdot \text{г-екв}^{-1}$ . Отже вираз для еквівалентної електропровідності набирає такого вигляду

$$\lambda_{\varphi} = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

Одиницею виміру еквівалентної електропровідності є  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$ . Еквівалентна електропровідність залежить від тих же факторів, що і питома електропровідність електролітів.

При нескінченному розведенні електроліту еквівалентна електропровідність має постійне значення  $\lambda_{\infty}$  і називається еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні.

Електролітична дисоціація електролітів характеризується двома кількісними характеристиками: ступенем дисоціації  $\alpha$  і константою дисоціації  $K_{\text{дис}}$ . Ступінь дисоціації виражається таким співвідношенням

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{заг}}},$$

де  $n_{\text{дис}}$  – число молекул, які протисоціювали,  $n_{\text{заг}}$  – загальне число молекул електроліту.

Процес електролітичної дисоціації не доходить до кінця, а досягає певного стану рівноваги, який визначається константою рівноваги (в даному випадку вона є константою дисоціації). Наприклад, реакція дисоціації оцтової кислоти



характеризується константою дисоціації, яка виражається таким рівнянням

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

де  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ ,  $C_{\text{H}^+}$  – концентрації молекул і відповідних іонів, виражені в  $\text{г-екв/л}$ .

Знаючи еквівалентну електропровідність та електропровідність для нескінченного розведення, можна визначити ступінь дисоціації електроліту:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\varphi}}{\lambda_{\infty}},$$

де  $\lambda_{\varphi}$  – еквівалентна електропровідність для вибраного розведення  $\varphi$ . Ступінь дисоціації може мати значення  $\alpha < 1$ , якщо розведення має деяке кінцеве значення, і ступінь дисоціації  $\alpha \cong 1$ , якщо розведення нескінченне. Останнє рівняння широко використовується в електрохімії для визначення ступеня дисоціації електролітів в різних розчинах.

Значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розведенні  $\lambda_{\infty}$  для найбільш поширених розчинів електролітів є довідниковими величинами. Величина  $\alpha$ , розрахована з допомогою останнього рівняння, використовується для розрахунку константи дисоціації електролітів (молекули яких при дисоціації розпадаються на два однозарядних іони)

$$K_{\text{дис}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації електролітів не є однаковою для розчинів всіх електролітів. Для розчинів слабких електролітів (для яких  $\alpha < 0,05$ , або  $\alpha \ll 1$ ) залежність між  $\lambda_\varphi$  та  $C$  добре описується рівнянням

$$\ln \lambda_\varphi = A - \frac{1}{2} \cdot \ln C,$$

а для сильних електролітів (для яких  $\alpha \rightarrow 1$ ) співвідношенням

$$\lambda_\varphi = \lambda_\infty - B \cdot \sqrt{C}.$$

В останніх рівняннях  $A$  і  $B$  – емпіричні константи. Вони визначаються природою розчину та температурою, але не залежать від концентрації  $C$ . Із цих рівнянь видно, що з ростом концентрації електроліту еквівалентна електропровідність зменшується для всіх типів електролітів. В розчинах слабких електролітів це обумовлюється в основному зниженням ступеню дисоціації в наслідок підвищення концентрації  $C$ , в розчинах сильних електролітів – в основному зниженням рухливості іонів.

В розчинах слабких електролітів за будь-яких розведень іони рухаються незалежно один від одного, і їхня електропровідність при нескінченному розведенні характеризується властивістю адитивності, тобто складається з суми іонних електропровідностей:

$$\lambda_\infty = (l_k)_\infty + (l_a)_\infty,$$

де  $l_k$  і  $l_a$  – рухливості катіонів і аніонів, які характеризують міграцію іонів до електродів. Для всіх типів електролітів еквівалентна електропровідність в загальному випадку визначається виразом

$$\lambda_\varphi = \alpha (l_k + l_a).$$

Для добре вивчених розчинів електролітів і поширених розчинників значення  $(l_k)_\infty$  і  $(l_a)_\infty$  за  $T = 298$  К приводяться в довідниках.

Таким чином, еквівалентна електропровідність виявляється величиною, безпосередньо пов'язаною з такими важливими характеристиками електролітів, як ступінь дисоціації та рухливості їх іонів. Тому відомості про них мають велике значення як для теоретичної, так і для практичної електрохімії.

В більшості лабораторних методів визначенням електропровідності рідких розчинів електролітів емпірично знаходиться величина питомої електропровідності, а еквівалентна електропровідність розраховується з урахуванням концентрації даного електроліту.

Під час роботи з розчинами з метою вимірювання їхньої питомої електропровідності застосовують спеціальні вимірювальні посудини. Розміщення електродів у них та об'єм розчину повинні бути фіксованими. Вимірювану величину питомої електропровідності заданого розчину, який заливають у вимірювальну посудину, знаходять із співвідношення

$$\chi = \frac{C_{noc}}{R_x},$$

де  $C_{noc}$  – постійна вимірювальної посудини,  $R_x$  – електричний опір даного розчину, що знаходиться в даній вимірювальній посудині. Величина  $C_{noc}$  визначається попереднім калібруванням вимірювальної посудини з допомогою розчинів з відомою питомою електропровідністю.

### Прилади і реактиви

Електрична схема дослідної лабораторної установки включає до свого складу: магазин опорів типу МСР–63, осцилограф типу С1–67, вимірювальну посудину з вимірювальними електродами та мостову схему підключення вимірювальної посудини, зібрану в окремому блоці. Мірні колби на 100 мл – 2 шт., мірні колби на 50 мл – 4 шт., піпетка на 50 мл – 1 шт., піпетка на 10 мл – 1 шт., піпетка на 5 мл – 1 шт., розчини:  $KCl$  0,05 нормальності,  $NaCl$  0,01 нормальності,  $CH_3COOH$  1,0 нормальності.

### Методика виконання експерименту

В ході даної роботи виконуються два такі завдання.

Перше: вивчають концентраційну залежність електропровідності водяного розчину слабкого електроліту (оцтової кислоти), і з допомогою отриманих даних розраховують для вибраних концентрацій ступені і константи дисоціації  $CH_3COOH$  за заданої температури.

Друге: з допомогою вимірювань електропровідності водяного розчину сильного електроліту ( $NaCl$ ) за різних концентрацій визначають для заданої температури параметри  $\lambda_\infty$  і  $B$  рівняння  $\lambda_\varphi = \lambda_\infty - B \cdot \sqrt{C}$ .

Для виконання сформульованих завдань необхідно, по-перше, провести калібрування вимірювальної посудини. Цю операцію виконують з допомогою розчинів  $KCl$  заданих концентрацій, для яких питома електропровідність відома і приведена нижче в таблиці.

Температура, °С	Значення $\chi$ ( $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ ) для концентрацій $KCl$ (г-екв/л)					
	0,0005	0,001	0,005	0,010	0,020	0,050
18	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$6,22 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	–	$5,78 \cdot 10^{-3}$
25	$7,38 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$

Для визначення  $C_{noc}$  вибирають три з вказаних в таблиці концентрації  $KCl$ . Для приготування розчину  $KCl$  0,01 нормальності в мірну колбу на 50 мл піпеткою відбирають 10 мл базового (0,05 нормальності) розчину і доливають до мітки дистильованою водою. Для приготування розчину  $KCl$  0,005 нормальності в мірну колбу на 50 мл піпеткою відбирають 5 мл базового (0,05 нормальності) розчину і доливають до мітки дистильованою водою. Відмірюють циліндром

50 мл вибраного розчину, заливають у вимірювальну посудину і знаходять значення  $R_x$ . Для цього занурюють вимірювальні електроди в досліджуваний розчин і вмикають прилад з дозволу викладача або лаборанта. Поворотом рукояток на магазині опорів добиваються, щоб на екрані осцилографа вертикальна лінія перетворилась у точку. Записують отриманий результат  $R_x$ . Потім із співвідношення  $\chi = C_{noc}/R_x$  розраховують величини  $C_{noc}$  для кожного вимірювання і отримані значення усереднюють. Результати вимірювань і розрахунків зводять до табл. 11.1.

Вимірювання  $R_x$  для визначення  $C_{noc}$  слід починати з найменшої концентрації.

Таблиця 11.1

Результати калібрування вимірювальної посудини

Наповнення посудини	Температура, °C	Концентрація, г-екв/л	$R_x$ , Ом	$\chi$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$C_{noc}$	
					Поточне значення	Середнє значення
1						
2						
3						

Для виконання першого завдання дослідним шляхом визначають величини  $R_x$  для водних розчинів оцтової кислоти всіх заданих концентрацій (1; 0,5; 0,25 нормальності). Для цього відбирають піпеткою 50 мл базового розчину в мірну колбу на 100 мл і доводять дистильованою водою до мітки; 50 мл отриманого розчину переносять піпеткою в мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Перед початком вимірювання  $R_x$  розчинів оцтової кислоти попередньо промивають вимірювальну посудину. Вимірювання  $R_x$  слід починати з найбільш концентрованого розчину. При переході від однієї концентрації до іншої ні промивати, ні сушити вимірювальну посудину не потрібно. Досить, виливши з посудини перший розчин, ополоснути її двічі іншим розчином і т. д.

З метою виконання другого завдання готують розчини  $NaCl$  (див. методику приготування дослідних розчинів  $KCl$ ) заданих концентрацій (0,01; 0,002; 0,001 нормальності). Вимірювання  $R_x$  в цьому випадку починають з розчину з найменшою концентрацією  $NaCl$ .

### Обробка експериментальних даних

Для виконання першого завдання обробку експериментальних даних проводять в такій послідовності:

1. З використанням співвідношення  $\chi = C_{noc}/R_x$  визначають величини питомої електропровідності для всіх заданих концентрацій оцтової кислоти.

- З допомогою рівняння  $\lambda_{\phi} = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$  визначають значення  $\lambda_{\phi}$  для заданих концентрацій розчинів  $CH_3COOH$ .
- Підставивши необхідні величини в рівняння  $\alpha = \frac{\lambda_{\phi}}{\lambda_{\infty}}$ ,  $K_{дис} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$ , а також даних про іонні електропровідності ( $l_k$  і  $l_a$ ) при нескінченному розведенні визначають значення  $\alpha$  та  $K_{дис}$  для заданих розчинів.
- Всі дослідні дані та розраховані величини зводяться до табл. 11.2.

Таблиця 11.2

Концентрація, г-екв/л	Температура, °C	$R_x$ , Ом	$\chi$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\phi}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> · г-екв <sup>-1</sup>	$\alpha$	$K_{дис}$	
						Поточне значення	Середнє значення
1							
2							
3							

Для виконання другого завдання обробку експериментальних даних проводять в такій послідовності:

- Для розчинів  $NaCl$  заданих концентрацій з використанням рівняння  $\lambda_{\phi} = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$  знаходять значення відповідних еквівалентних електропровідностей.
- Застосовуючи дослідні дані будують графік в координатах  $\lambda_{\phi} - \sqrt{C}$ . Результати усереднюють прямою лінією відповідно до рівняння  $\lambda_{\phi} = \lambda_{\infty} - B \cdot \sqrt{C}$ .
- Використовуючи координати двох точок на отриманій прямій складають систему з двох лінійних рівнянь. Вирішивши систему, визначають числові значення параметрів  $\lambda_{\phi}$  і  $B$ .

### Зміст звіту

Звіт за результатами виконаної роботи завершується висновками. Вони в стислій формі повинні містити:

- відомості про мету роботи, про основні параметри дослідів (Т, С та ін.);
- відомості про застосований метод дослідження і його апаратне оформлення;
- числові значення ( $\chi$ ,  $\lambda_{\phi}$ ,  $\alpha$ ,  $K_{дис}$ );
- інформацію про результати аналізу отриманих дослідних даних, таблиці, графіки.



## 8.12 Лабораторна робота № 12. Вимірювання електрорушійних сил хімічних гальванічних елементів

**Мета роботи** – визначення електрорушійної сили мідно-цинкового гальванічного елементу

### Домашнє завдання

Вивчити, використавши підручники (або конспект лекцій), розділ курсу фізичної хімії “Електрохімія”. Підготувати усні відповіді на контрольні запитання. Підготувати форму звіту до майбутньої роботи відповідно до його розділів, наведених нижче.

### Контрольні запитання

1. Електрохімічні електроди. Природа процесів, що їх породжує. Типи електрохімічних електродів
2. Електродний потенціал. Стандартний електродний потенціал. Водневий електрод.
3. Гальванічні елементи, концентраційні та хімічні гальванічні елементи.
4. Методика проведення дослідів та обробки результатів вимірювань.

### Зміст звіту

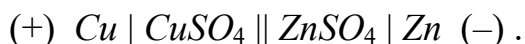
1. Мета роботи.
2. Стислі теоретичні відомості про роботу.
3. Прилади і реактиви.
4. Опис експериментальної установки.
5. Методика проведення дослідів.
6. Обробка експериментальних даних.
7. Висновки з виконаної роботи.

### Стислі теоретичні відомості про роботу

Гальванічним елементом називається прилад, в якому енергія хімічної реакції перетворюється в електричну. В найпростішому випадку конструктивно він виконується з двох металевих електродів, занурених в розчини електролітів. Електричний контакт між розчинами здійснюється з допомогою електролітичного містка (сифонної трубки, заповненої розчином  $KCl$ ). Якщо в зовнішньому ланцюзі з'єднати електроди металевим провідником, то по ньому піде електричний струм. При роботі гальванічного елементу на одному з електродів протікає реакція окиснення (він заряджається позитивно), а на другому – реакція відновлення (він заряджається негативно).

В хімічних гальванічних елементах поєднуються електроди, які різні за природою та мають за заданої температури різні величини електродних потенціалів  $\varphi_T$ .

Найкраще вивчений гальванічний елемент Даніеля, який може бути зображений схематично так:



Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента  $E$  дорівнює різниці електродних потенціалів

$$E_T = (\varphi_T)_1 - (\varphi_T)_2.$$

Причому в останньому рівнянні завжди виконується умова

$$(\varphi_T)_1 > (\varphi_T)_2.$$

Розмірність електродних потенціалів  $\varphi$  та ЕРС –  $V$  (вольт).

Електрохімічні електроди класифікуються так: електроди I роду, електроди II роду та окисно-відновні електроди (III роду).

В електродах I роду потенціалоутворюючим процесом являється обмін катіонами між яким-небудь металом і розчином його солі. Наприклад, мідний електрод, занурений в розчин солі  $\text{CuSO}_4$ . Тоді в такому електроді (в залежності від його функції в гальванічному елементі) може протікати один з варіантів таких напівреакцій:



В першому випадку на електроді здійснюється відновлювальний процес, він заряджається при цьому позитивно і в гальванічному елементі називається катодом. В другому випадку електрод виявляється анодом і заряджається негативно, на ньому протікає окиснювальна напівреакція. Електродний потенціал електродів I роду визначається виразом

$$\varphi_T = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_k$$

де  $\varphi_0$  – стандартний електродний потенціал даного електроду (за  $P = 101325$  Па,  $T = 298$  К,  $a_k = 1$ ). Величина  $a_k$  – термодинамічна активність потенціалоутворюючих катіонів в розчині. Для достатньо розбавлених водяних розчинів електролітів можна прийняти  $a_k \cong C_k$ , якщо концентрацію електроліту виражати в  $g\text{-екв/л}$ . Число  $n$  – кількість електронів, що беруть участь в напівреакції.

З урахуванням указанного вище вираз для електроду першого роду може мати такий вигляд:

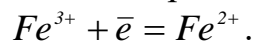
$$\varphi_T = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_k.$$

В електродах II роду потенціалоутворюючим процесом є процес обміну аніоном. Прикладом такого електроду може служити платиновий стержень, занурений у розчин  $\text{HCl}$ . Стержень безперервно омивається газоподібним хлором, що подається знизу. Для електродів II роду електродні потенціали визначаються таким чином:

$$\varphi_T = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_a \quad \text{або} \quad \varphi_T = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln C_a.$$

В останніх рівняннях  $a_a$  та  $C_a$  – термодинамічна активність та концентрація (в  $g\text{-екв/л}$ ) потенціалоутворюючих аніонів.

В окисно-відновних електродах (III роду) потенціалоутворюючі процеси обумовлені перезаряджуванням катіонів одного й того ж металу різного ступеню окисненості. Прикладом такого процесу може служити реакція типу



Практично такий електрод являє собою платиновий стержень, занурений в водяний розчин двох солей –  $(FeCl_3 + FeCl_2)$ . При цьому катіон, що має меншу зарядність, є відновлена форма, а катіон, що має більшу зарядність – це окисна форма.

Електродні потенціали електродів III роду визначаються співвідношенням

$$\varphi_T = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\kappa})_{ок}}{(a_{\kappa})_{від}},$$

де  $(a_{\kappa})_{ок}$  – термодинамічна активність окисненої форми катіонів ( $Fe^{3+}$ ),  $(a_{\kappa})_{від}$  – термодинамічна активність відновленої форми катіонів ( $Fe^{2+}$ ).

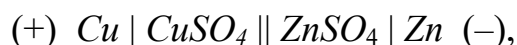
В практичних розрахунках для достатньо розбавлених розчинів можна використовувати рівняння, в якому термодинамічні активності відповідних катіонів замінені на їхні концентрації:

$$\varphi_T = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C_{\kappa})_{ок}}{(C_{\kappa})_{від}}.$$

Електрорушійна сила гальванічного елемента – це його рівноважна характеристика. Під час роботи гальванічного елемента, тобто після підключення до його зовнішнього ланцюга споживача, його ЕРС не зберігає свого постійного значення внаслідок змін, що відбуваються біля електродів і в об'ємах розчинів. Тому точні значення  $E_T$  гальванічних елементів отримують компенсаційним методом з допомогою різного типу потенціометрів. Для компенсації ЕРС досліджуваного елемента назустріч їй направляється відома за величиною ЕРС вимірювального потенціометра. Після досягнення стану компенсації в провідниках, які з'єднують елемент з вимірювальним приладом, електричний струм відсутній ( $I = 0$ ), тобто гальванічний елемент знаходиться в стані термодинамічної рівноваги і, відповідно, вимірювана різниця потенціалів являє собою ЕРС даного гальванічного елемента.

### Опис лабораторної експериментальної установки

Головною складовою частиною лабораторної установки є мідно-цинковий гальванічний елемент. Даний гальванічний елемент складається з двох електродів першого роду. Його принципова будова може бути подана такою схемою



а також рисунком

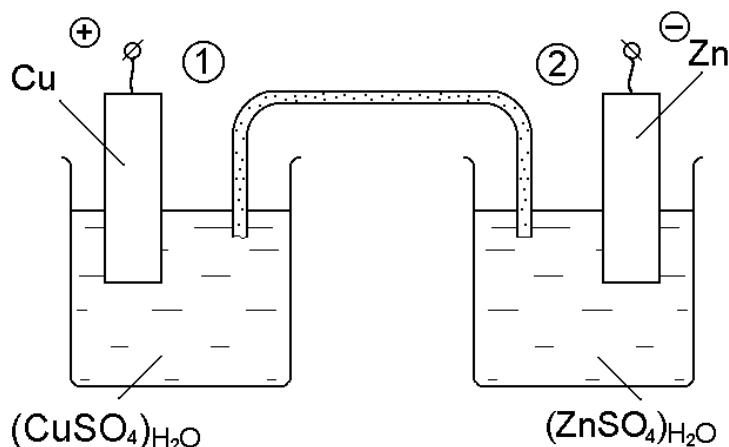
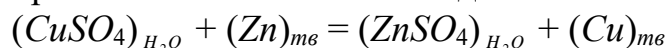


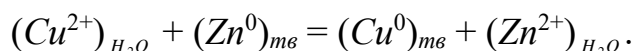
Рис. 12.1 – Принципова схема експериментальної установки

Для забезпечення електричного контакту між розчинами елемента застосовується сольовий місток, виконаний у вигляді П-подібної трубки, заповненої желеподібною речовиною, яка насичена водяним розчином  $KCl$ .

Такий елемент може забезпечувати в зовнішньому ланцюзі електричний струм за рахунок енергії такої окиснювально-відновлювальної реакції



або



Цинковий електрод у даному елементі виявляється анодом (-), а мідний – катодом (+). Для виготовлення металевих частин електродів застосовані пластини з чистих міді та цинку, закріплених в спеціальній оправці. Значення стандартних електродних потенціалів для електродів елемента Данієля такі:  $(\varphi_0)_{Cu} = 0,337 \text{ В}$ ;  $(\varphi_0)_{Zn} = -0,763 \text{ В}$ .

### Прилади і реактиви

Електрична схема лабораторної установки включає до свого складу мідно-цинковий гальванічний елемент, потенціометр типу Р307, нуль-гальванометр типу ГМП 149. Мірні колби на 100 мл – 2 шт., піпетки на 10 мл – 2 шт., циліндри на 50 мл – 2 шт, склянки на 50 мл – 4 шт, розчини:  $CuSO_4$  нормальності 1,0,  $ZnSO_4$  нормальності 1,0.

### Методика виконання експерименту

Для виконання роботи готують по 100 мл децинормальних розчинів  $CuSO_4$  та  $ZnSO_4$ . З цією метою піпеткою на 10 мл набирають базового розчину  $CuSO_4$ , переносять у мірну колбу на 100 мл, додають дистильованої води, доводячи рівень рідини в колбі до мітки, і ретельно перемішують отриманий розчин. Такі ж операції виконують для приготування децинормального розчину  $ZnSO_4$ .

З допомогою циліндрів по 50 мл базових (однорормальних) і приготовлених (децинормальних) розчинів електролітів наливають у склянки. Очищують шліфувальним папером робочі поверхні металевих частин електродів і з дозволу викладача або лаборанта складають гальванічний елемент у відповідності з рисунком. Комбінуючи різні концентрації розчинів електролітів, роблять по три вимірювання відповідних значень  $E_T$ , які потім усереднюють. Всі дослідні дані заносять до табл. 12.1.

Таблиця 12.1

№ пп	$C_{CuSO_4}$ , г-екв/л	$C_{ZnSO_4}$ , г-екв/л	t, °C	Дослідне значення $E_T$ , В	Розрахункове значення $E_T$ , В	Відносне відхилення, %
1	1,0	1,0				
2	1,0	0,1				
3	0,1	0,1				
4	0,1	1,0				

### Обробка експериментальних даних

Розрахункові значення ЕРС досліджуваного гальванічного елемента знаходять з використанням рівнянь

$$E_T = (\varphi_T)_1 - (\varphi_T)_2$$

та

$$\varphi_T = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_k$$

і також заносять до таблиці. Відносне відхилення  $\eta$  експериментальних значень ЕРС від розрахункових знаходять, користуючись таким співвідношенням:

$$\eta = \frac{|(E_T)_{експ} - (E_T)_{розра}|}{(E_T)_{розра}} \cdot 100\%,$$

де  $(E_T)_{експ}$  – усереднене дослідне значення ЕРС чергового варіанту гальванічного елемента,  $(E_T)_{розра}$  – розрахункове значення ЕРС цього ж варіанту гальванічного елемента.

### Зміст звіту

Звіт за результатами виконаної роботи завершується висновками. Вони в стислій формі повинні містити:

- відомості про мету роботи, про основні параметри дослідів (Т, С і ін.);
- відомості про застосований метод дослідження і його апаратне оформлення;
- числові значення ( $\varphi_T$  та  $E_T$ );
- інформацію про результати аналізу отриманих дослідних даних, таблиці, графіки.

## 9 ПРАКТИЧНІ ЗАНЯТТЯ

### 9.1 Ідеальні гази

Газ прийнято вважати ідеальним в тому випадку, коли величини, які характеризують його стан, підкоряються закону Клайперона-Менделєєва:

$$PV=nRT,$$

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

Треба пам'ятати, що за  $P=1,013 \cdot 10^5$  Па та  $T=273,15$  К в об'ємі 22,4 л ( $0,0224$  м<sup>3</sup>) міститься 1 моль ідеального газу або  $6,0238 \cdot 10^{23}$  його молекул.

Газові суміші вважаються ідеальними в умовах, за яких величини, які характеризують їх стан ( $P$ ,  $V$ ), підкоряються законам Дальтона і Амага.

Закон Дальтона ( $T=\text{const}$ ):

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i,$$

$$p_i = P \cdot N_i,$$

де  $P$  – загальний тиск суміші газів;  $p_i$  – парціальний тиск компонента газової суміші;  $N_i$  – мольна доля  $i$ -го компонента суміші.

Парціальним тиском називається тиск, який здійснював би кожний газ, який складає систему, якби він один займав об'єм суміші (за тієї же температури).

Закон Амага ( $T = \text{const}$ ):

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_i,$$

$$v_i = V \cdot N_i,$$

де  $V$  – загальний об'єм суміші газів;  $v_i$  – парціальний об'єм  $i$ -го компонента газів.

Парціальним об'ємом називається об'єм, який займає компонент суміші, якщо його тиск дорівнює загальному тискові. Парціальний тиск та парціальний об'єм компонента і зв'язані рівнянням

$$v_i \cdot P = p_i \cdot V.$$

Величини, які характеризують стан газів ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ), підкоряються законам ідеальних газів за високих температур та низьких тисків. При розрахунках властивостей газів допустимо застосувати закони ідеальних газів в умовах, при яких мольний об'єм не менший ніж 5 л для одно- та двохатомних газів та не менший ніж 20 л для більш високомолекулярних газів при  $T=298$  К.

#### 9.1.1 Приклади

**1.** Привести до нормальних умов газ (обчислити об'єм, який займає дана кількість газу за  $T=273$  К та  $P=1,013 \cdot 10^5$  Па), якщо відомо, що за  $T=373$  К та  $P=13,33 \cdot 10^2$  Па його об'єм дорівнює  $3 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>.

*Розв'язання:* Відповідно до рівняння Клайперона-Менделєєва

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{PV}{T};$$

$$V = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T}{T_1 \cdot P} = \frac{13,33 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{373 \cdot 1,01325 \cdot 10^5} = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ (м}^3\text{)} = 0,3 \text{ (л)}$$

2. Обчислити парціальні об'єми води, азоту та кисню та парціальні тиски азоту і кисню в вологому повітрі. Загальний об'єм суміші – 2 л, загальний тиск –  $1,01325 \cdot 10^5$  Па, парціальний тиск води –  $1,233 \cdot 10^4$  Па. Склад повітря – 21 об.%  $O_2$ , та 79 об.%  $N_2$ .

*Розв'язання:* Обчислюємо парціальний об'єм води ( $v_{H_2O}$ ). За рівнянням  $v_i \cdot P = p_i \cdot V$

$$v_{H_2O} \cdot P = p_{H_2O} \cdot V;$$

$$v_{H_2O} = \frac{V \cdot p_{H_2O}}{P} = \frac{2 \cdot 1,233 \cdot 10^4}{1,01325 \cdot 10^5} = 0,24 \text{ (л)}$$

Сума парціальних об'ємів  $O_2$ , та  $N_2$ :

$$v_{O_2} + v_{N_2} = V - v_{H_2O} = 2 - 0,24 = 1,76 \text{ (л)}.$$

Оскільки із умов задачі витікає, що:

$$\frac{v_{O_2}}{v_{N_2}} = \frac{0,21}{0,79},$$

то

$$v_{O_2} = 1,76 \cdot 0,21 = 0,37 \text{ (л)},$$

$$v_{N_2} = 1,76 \cdot 0,79 = 1,39 \text{ (л)}.$$

Обчислюємо парціальні тиски  $O_2$ , та  $N_2$ :

$$p_{O_2} = \frac{V \cdot p_{H_2O}}{P} = \frac{2 \cdot 1,233 \cdot 10^4}{1,01325 \cdot 10^5} = 0,24 \text{ Па}$$

$$p_{N_2} = P - p_{H_2O} - p_{O_2} = 1,01325 \cdot 10^5 - 0,1233 \cdot 10^5 - 0,1866 \cdot 10^5 = 7,033 \cdot 10^4 \text{ (Па)}$$

### 9.1.2 Завдання для самостійної роботи

1. Яка кількість вуглецю (IV) діоксиду за  $P_{CO_2} = 5,066 \cdot 10^5$  Па та  $T_{CO_2} = 323$  К займає однаковий об'єм з 1 грамом гелію за  $P_{He} = 1,013 \cdot 10^4$  Па та  $T_{He} = 323,1$  К? Чому дорівнюють густини цих газів?

Відповідь: 0,465 кг, 8,3 кг/м<sup>3</sup>, 0,0179 кг/м<sup>3</sup>.

2. Найвища температура в газгольдері влітку 315 К, найнижча – взимку 243 К. Підрахувати, наскільки більше (за масою) метану може умістити газгольдер об'ємом 2000 м<sup>3</sup> взимку ніж влітку, якщо тиск у ньому постійний та дорівнює  $1,04 \cdot 10^5$  Па (змінюю об'єма газгольдера з температурою знехтувати).

Відповідь: 376,7 кг

3. Для суміші газів, яка містить (за масою)  $\text{Cl}_2$  – 67 %,  $\text{Br}_2$  – 28 %,  $\text{O}_2$  – 5 % обчислити: 1) склад за об'ємом; 2) парціальні тиски компонентів; 3) об'єм 1 кг суміші. Загальний тиск  $1,01325 \cdot 10^5$  Па, температура 373 К.

Відповідь:  $\text{Cl}_2$  – 74,1 об. %;  $\text{Br}_2$  – 13,7 об. %;  $\text{O}_2$  – 12,2 об. %;  $V=390$  л;  $p_{\text{Cl}_2} = 7,5 \cdot 10^4$  Па;  $p_{\text{Br}_2} = 1,39 \cdot 10^4$  Па;  $p_{\text{O}_2} = 1,23 \cdot 10^4$  Па.

4. З кисневого балону об'ємом 8 л кисень, який мав спочатку тиск  $1,216 \cdot 10^7$  Па, витік у резервуар, наповнений повітрям під тиском  $9,864 \cdot 10^4$  Па та за температурою  $T = 298$  К, об'єм резервуару –  $75 \text{ м}^3$ . Обчислити загальний тиск в резервуарі та парціальні об'єми азоту та кисню. (Склад повітря – 21 об.%  $\text{O}_2$ , та 79 об.%  $\text{N}_2$ ).

Відповідь:  $P = 1,000 \cdot 10^5$  Па;  $v_{\text{O}_2} = 16,56 \text{ м}^3$ ;  $v_{\text{N}_2} = 58,16 \text{ м}^3$ .

## 9.2 Закони термохімії

Тепловим ефектом хімічної реакції називається тепло, виділене або поглинуте в процесі, який протікає необоротньо за постійності об'єму або тиску, при чому продукти реакції мають ту ж температуру, що й вихідні речовини.

Теплові ефекти хімічних реакцій розраховують користуючись висновками з закону Гесса.

Перший висновок цього закону базується на понятті про мольне тепло утворення реагентів (для стандартних умов протікання хімічної реакції):

$$(\Delta H^\circ_{298})_{\text{х.р}} = \sum i [(\Delta H^\circ_{298})_{\text{утв}}]_{\text{прод}} - \sum j [(\Delta H^\circ_{298})_{\text{утв}}]_{\text{вих}},$$

де  $[(\Delta H^\circ_{298})_{\text{утв}}]_{\text{прод}}$ ,  $[(\Delta H^\circ_{298})_{\text{утв}}]_{\text{вих}}$  – мольні теплоти утворення продуктів та вихідних реагентів хімічної реакції,  $i$  та  $j$  – стехіометричні коефіцієнти при відповідних продуктах та вихідних реагентах хімічної реакції.

Другий висновок закона Гесса базується на понятті про мольну теплоту згоряння реагентів і для стандартних умов протікання хімічної реакції записується таким чином:

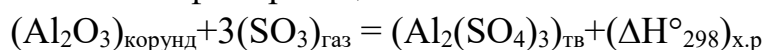
$$(\Delta H^\circ_{298})_{\text{х.р}} = \sum j [(\Delta H^\circ_{298})_{\text{згор}}]_{\text{вих}} - \sum i [(\Delta H^\circ_{298})_{\text{згор}}]_{\text{прод}},$$

де  $[(\Delta H^\circ_{298})_{\text{згор}}]_{\text{вих}}$  і  $[(\Delta H^\circ_{298})_{\text{згор}}]_{\text{прод}}$  – мольні теплоти згоряння реагентів та продуктів вихідних хімічної реакції,  $i$  та  $j$  – відповідні стехіометричні коефіцієнти при реагентах в рівнянні хімічної реакції.

Закони термохімії дозволяють проводити різні алгебраїчні дії з термохімічними рівняннями реакцій з метою одержання розрахунком значень теплових ефектів хімічних реакцій, які дуже важливо виконати експериментально.

### 9.2.1 Приклади

#### 1. Визначити тепловий ефект реакції





за температури 298 К та тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

*Розв'язання:* Для визначення величини  $(\Delta H^\circ_{298})_{x.p}$  скористуємося висновками з закону Гесса. Величини теплових ефектів утворення вихідних речовин та продуктів реакції з простих речовин знаходимо в довіднику (або в додатках даного методичного посібника).

$$[(\Delta H^\circ_{298})_{утв}]_{(Al_2O_3)_{корунд}} = -1669,79 \text{ кДж/моль.}$$

$$[(\Delta H^\circ_{298})_{утв}]_{(SO_3)_{газ}} = -395,18 \text{ кДж/моль.}$$

$$[(\Delta H^\circ_{298})_{утв}]_{(Al_2(SO_4)_3)_{тв}} = -3434,98 \text{ кДж/моль.}$$

$$(\Delta H^\circ_{298})_{x.p} = [(\Delta H^\circ_{298})_{утв}]_{(Al_2(SO_4)_3)_{тв}} - [(\Delta H^\circ_{298})_{утв}]_{(Al_2O_3)_{корунд}} - 3[(\Delta H^\circ_{298})_{утв}]_{(SO_3)_{газ}} = -3434,98 + 1669,79 + 3 \cdot 395,18 = -579,65 \text{ (кДж)}$$

**2.** Визначити тепловий ефект реакції, що записана у першому прикладі, за умов, що вона протікає в автоклаві за постійного об'єму та температури 298 К.

*Розв'язання:* Для вирішення поставленої задачі скористуємося значенням теплового ефекту, який знайдено в попередній задачі, а також рівнянням, яке пов'язує теплові ефекти реакції, яка протікає за постійного тиску ( $\Delta H$ ) та постійного об'єму ( $\Delta U$ ):

$$\Delta H^\circ_T = \Delta U^\circ_T + \Delta nRT,$$

де  $\Delta n$  – зміна числа молів газових компонентів хімічної реакції, яка визначається

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{вих}},$$

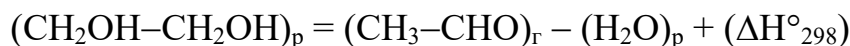
де  $n_{\text{прод}}$ ,  $n_{\text{вих}}$  – числа молів газових продуктів та газових вихідних реагентів хімічної реакції відповідно. Для заданої хімічної реакції

$$\Delta n = 0 - 3 = -3 \text{ (моля).}$$

Отже:

$$\begin{aligned} (\Delta U^\circ_{298})_{x.p} &= (\Delta H^\circ_{298})_{x.p} - \Delta nR \cdot 298 = -579,65 + 3 \cdot 8,314 \cdot 298 = \\ &= -572,22 \text{ (кДж)} \end{aligned}$$

**3.** Визначити тепловий ефект реакції за температури 298 К та тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па:



*Розв'язання:* В даному випадку зручно розрахувати тепловий ефект реакції за тепловими ефектами згоряння реагентів.

В довіднику (або в додатках до посібника) знаходимо значення теплових ефектів згоряння реагентів до вищих оксидів.

$$[(\Delta H^\circ_{298})_{згор}]_{(CH_2OH-CH_2OH)_p} = -1192,9 \text{ кДж/моль,}$$

$$[(\Delta H^\circ_{298})_{згор}]_{(CH_3-CHO)_r} = -1192,4 \text{ кДж/моль.}$$

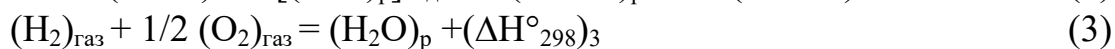
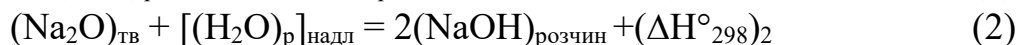
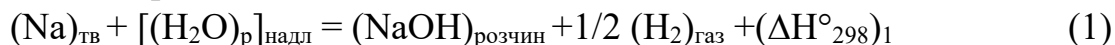
Тепловий ефект згоряння води дорівнює нулю, оскільки вода є вищим оксидом.

За другим висновком закону Гесса:

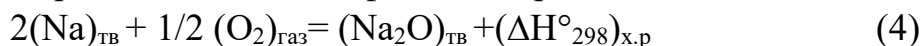
$$\begin{aligned} (\Delta H^\circ_{298})_{x.p} &= [(\Delta H^\circ_{298})_{згор}]_{(CH_2OH-CH_2OH)_p} - [(\Delta H^\circ_{298})_{згор}]_{(CH_3-CHO)_r} = \\ &= -1192,9 + 1192,4 = -0,5 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

4. При взаємодії 10 г металевого натрію з водою  $\Delta H^{\circ}_{298} = -79910$  Дж, а при взаємодії 20 г натрію оксиду з водою  $\Delta H^{\circ}_{298} = -76755$  Дж. В обох випадках вода береться з надлишками. Обчислити тепловий ефект реакції утворення оксиду натрію з простих речовин за температури 298 К та тиску  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

*Розв'язання:* Процес, який проходить у даному випадку, може бути зображений такими рівняннями:



Запишемо рівняння реакції, тепловий ефект якої треба визначити:



Дані в умовах задачі теплові ефекти потрібно відносити до одного моля:

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_1 = -79910 \cdot 23/10 = -183,79 \text{ (кДж/моль)}$$

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_2 = -76755 \cdot 62/20 = -237,94 \text{ (кДж/моль)}$$

З довідника (або в додатках до посібника) знаходимо значення  $(\Delta H^{\circ}_{298})_3 = -68,317$  кДж/моль.

Помноживши рівняння (1) на 2, додавши його до рівняння (3) та віднявши рівняння (2) одержимо задане рівняння (4). Ті ж самі дії проводимо з відповідними тепловими ефектами:

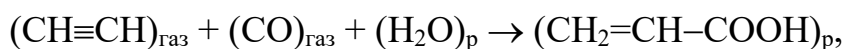
$$2(\text{Na})_{\text{тв}} + 1/2 (\text{O}_2)_{\text{газ}} = (\text{Na}_2\text{O})_{\text{тв}} + 2(\Delta H^{\circ}_{298})_1 - (\Delta H^{\circ}_{298})_2 + (\Delta H^{\circ}_{298})_3,$$

Тобто величину теплового ефекта утворення натрію оксиду з простих речовин

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = 2(\Delta H^{\circ}_{298})_1 - (\Delta H^{\circ}_{298})_2 + (\Delta H^{\circ}_{298})_3 = 2 \cdot (-183,79) + 237,94 - 285,84 = -415,48 \text{ (кДж/моль)}$$

## 9.2.2 Задачі для самостійної роботи

1. Визначити тепловий ефект  $(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}}$  реакції синтезу акрилової кислоти



якщо відомі значення теплових ефектів утворення реагентів з простих речовин

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}]_{(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{газ}}} = 226,90 \text{ кДж/моль,}$$

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}]_{(\text{CO})_{\text{газ}}} = -110,60 \text{ кДж/моль,}$$

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}]_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{р}}} = -283,03 \text{ кДж/моль,}$$

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}]_{(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})_{\text{р}}} = -382,66 \text{ кДж/моль.}$$

Визначити тепловий ефект цієї реакції за постійного об'єму.

Відповідь:  $(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = -212,93$  кДж;  $(\Delta U^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = 207,97$  кДж.

2. Визначити тепловий ефект реакції попередньої задачі за стандартних умов (перший варіант), якщо відомі значення теплових ефектів згорання всіх речовин, що приймають участь в реакції, до  $(\text{CO}_2)_{\text{газ}}$  та  $(\text{H}_2\text{O})_{\text{р}}$ .

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{згор}}]_{(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{газ}}} = -1300,50 \text{ кДж/моль,}$$

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{згор}}]_{(\text{CO})_{\text{газ}}} = -283,18 \text{ кДж/моль},$$

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{згор}}]_{(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})_{\text{р}}} = -1371,18 \text{ кДж/моль}.$$

Відповідь:  $(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = -212,5 \text{ кДж}$ ;  $(\Delta U^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = 207,0 \text{ кДж}$ .

3. Знайти тепловий ефект утворення метану з простих речовин за  $T=298\text{K}$  та за а)  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ; б)  $V = \text{const}$ , якщо відомі значення теплових ефектів:

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}]_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{р}}} = -283,03 \text{ кДж/моль},$$

$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}]_{(\text{CO}_2)_{\text{газ}}} = -393,78 \text{ кДж/моль},$$

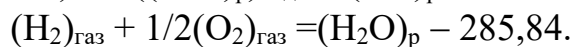
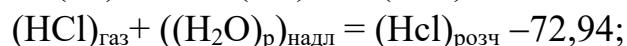
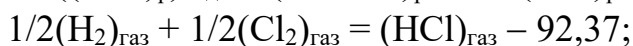
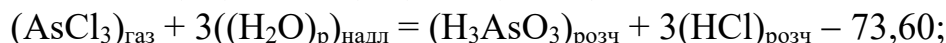
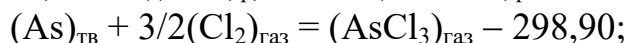
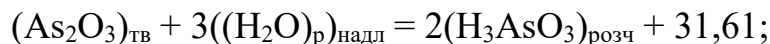
$$[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{згор}}]_{(\text{CH}_4)_{\text{газ}}} = -890,91 \text{ кДж/моль}.$$

Відповідь:  $(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = -74,93 \text{ кДж}$ ;  $(\Delta U^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = -72,15 \text{ кДж}$ .

4. Тепловий ефект утворення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з простих речовин дорівнює  $-822,71 \text{ кДж/моль}$ , а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $(-1670,91) \text{ кДж/моль}$ . Знайти тепловий ефект реакції відновлення 1 кмоль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  металевим алюмінієм.

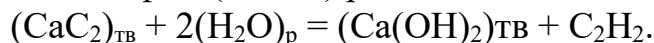
Відповідь:  $(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = -848,2 \cdot 10^3 \text{ кДж}$ .

5. Визначити тепловий ефект утворення  $\text{As}_2\text{O}_3$  з простих речовин за  $298 \text{ K}$  та стандартному тиску, якщо відомі значення теплових ефектів таких реакцій (в  $\text{кДж/моль}$ ):



Відповідь:  $[(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}]_{(\text{As}_2\text{O}_3)_{\text{тв}}} = -644,97 \text{ кДж/моль}$ .

6. Обчислити тепловий ефект  $(\Delta H^{\circ}_{298})$  реакції



Необхідні для розрахунку дані про теплові ефекти утворення з простих речовин взяти з довідника (або з додатків посібника).

Відповідь:  $(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = -125,49 \text{ кДж}$ .

### 9.3 Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Закон Кірхгофа

Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури виражається законом Кірхгофа:

$$d\Delta H^{\circ}_{\text{T}}/dT = \Delta C_{\text{p}}.$$

В результаті інтегрування цього рівняння одержимо:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{T}} = \Delta H^{\circ}_{\text{T}_1} + \int_{\text{T}_1}^{\text{T}} \Delta C_{\text{p}} dT,$$

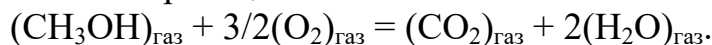
де  $\Delta C_{\text{p}}$  – зміна теплоємності системи, що реагує, в результаті протікання хімічної реакції. Обчислюється  $\Delta C_{\text{p}}$  як різниця сум молярних ізобарних теплоємностей продуктів реакції та вихідних речовин, взятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Закон Кірхгофа дає можливість обчислювати теплові ефекти реакцій за будь-яких температурах, якщо відомі залежності теплоємностей всіх вихідних речовин та продуктів реакції від температури, та тепловий ефект реакції за будь-якої температури.

Якщо в температурному інтервалі, в якому проводиться інтегрування рівняння Кірхгофа, відбувається фазове перетворення, то інтегрування слід провести від температури  $T_1$  до температури фазового перетворення, далі додати тепловий ефект фазового перетворення за цієї температури та узяти інтеграл від температури фазового перетворення до заданої температури  $T$ .

### 9.3.1 Приклади

1. Виразити рівнянням залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури, визначити тепловий ефект цієї реакції за температури 500 К та стандартному тиску. Рівняння реакції



*Розв'язання:* Для рішення задачі скористуємося законом Кірхгофа:

$$d\Delta H^\circ_T/dT = \Delta C_p,$$

а в інтегральній формі

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT.$$

Для одержання точного рішення цього рівняння слід установити залежність  $\Delta C_p = f(T)$ . Ця залежність виражається емпіричним рівнянням в вигляді ступінного ряду:

$$C_p = a + bT + cT^2.$$

Знаходимо у довіднику (або в додатках до посібника) значення коефіцієнтів ступінного ряду з урахуванням температурного інтервалу, в якому вони дійсні. Складаємо таблицю:

Речовина	Теплоємність, Дж/(моль·К)			Температурний інтервал, К
	a	b, $\times 10^{-3}$	c, $\times 10^{-6}$	
$(\text{CO}_2)_{\text{газ}}$	44,14	9,04	-8,54	298 – 2500
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}$	30,12	11,30	–	273 – 2000
$\sum (C_p)_{\text{прод}}$	104,38	31,64	-8,54	289 – 2000
$(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{газ}}$	20,42	103,68	-24,64	298 – 700
$(\text{O}_2)_{\text{газ}}$	31,46	3,39	-3,77	273 – 2000
$\sum (C_p)_{\text{вих}}$	67,61	108,77	-30,30	273 – 700
$\Delta C_p$	36,77	-77,13	-21,76	298 – 700

Отже  $\Delta C_p = 36,77 - 77,13 \times 10^{-3} T - 21,76 \times 10^{-6} T^2$ ; це рівняння справедливе лише в температурному інтервалі від 298 К до 700 К (найменший із всіх температурних інтервалів, в яких для реагентів справедливі рівняння  $\Delta C_p = f(T)$ ).

За законом Кірхгофа:

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T (36,77 - 77,13 \times 10^{-3} T - 21,76 \times 10^{-6} T^2) dT.$$

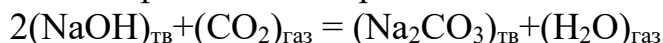
Тепловий ефект реакції за  $T = 298$  К знаходимо, як показано у попередньому розділі  $\Delta H^{\circ}_{298} = -676000$  Дж.

$$\Delta H^{\circ}_T = -676000 + 36,77(T - 298) - 1/2 \cdot 77,13 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - 1/3 \cdot 21,76 \cdot 10^{-6}(T^3 - 298^3) = 668659 + 36,77T - 38,56 \cdot 10^{-3}T^2 - 7,25 \cdot 10^{-6}T^3.$$

Базуючись на цьому рівнянні можна обчислювати теплові ефекти реакції в температурному інтервалі від 298 до 700 К. А тому підставивши значення заданої температури в рівняння  $\Delta H^{\circ}_T = f(T)$ , одержимо:

$$\Delta H^{\circ}_{500} = 668659 + 18,385 - 9640 - 906 = 676,5 \text{ (кДж)}$$

2. Визначити тепловий ефект хімічної реакції



за температури 700 К та стандартному тиску.

*Розв'язання:* Скористуємося даними довідника (або додатками в кінці посібника):

Речовина	$(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{утв}}$ , кДж/моль	Теплоємність, Дж/моль·К			Температурний інтервал, К
		a	b, $\times 10^{-3}$	c, $\times 10^{-6}$	
$(\text{NaOH})_{\text{тв}}$	-426,77	51,17	33,5	-	298 – 577
$(\text{NaOH})_{\text{р}}$	-	100,42	-22,84	-	595 – 1500
$(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{тв}}$	-1130,94	60,58	163,25	-	298 – 723
$(\text{CO}_2)_{\text{газ}}$	-393,514	44,14	9,04	-8,54	298 – 2500
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}$	-241,828	30,12	11,29	-	273 – 2000

Тепловий ефект плавлення NaOH при температурі 595 К дорівнює 6,819 кДж/моль.

При інтегруванні рівняння Кірхгофа в межах температур від 298 до 700 К необхідно врахувати, що за температури 595 К відбувається зміна агрегатного стану NaOH. Тому інтегрування потрібно провести в межах від 298 до 595 К (перший інтервал):

$$(\Delta C_p)_1 = (C_p)_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{тв}}} + (C_p)_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}} - 2(C_p)_{(\text{NaOH})_{\text{тв}}} - (C_p)_{(\text{CO}_2)_{\text{газ}}},$$

потім додати  $\Delta H_{\text{пл}}$ .

Другий етап інтегрування – в межах від 595 К до 700 К:

$$(\Delta C_p)_2 = (C_p)_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{тв}}} + (C_p)_{(\text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}} - 2(C_p)_{(\text{NaOH})_{\text{тв}}} - (C_p)_{(\text{CO}_2)_{\text{газ}}}.$$

Тоді рівняння Кірхгофа для заданої реакції матиме такий вигляд:

$$(\Delta H^{\circ}_{700})_{\text{х.р}} = (\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} + \int_{298}^{595} (\Delta C_p)_1 dT + (\Delta H_{\text{пл}})_{\text{NaOH}} + \int_{595}^{700} (\Delta C_p)_2 dT.$$

Для знаходження значення  $(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}}$  скористуємося висновком з закону Гесса:

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{х.р}} = -1130,94 - 241,83 + 2 \cdot 426,77 + 393,51 = -125,72 \text{ (кДж)}.$$

Далі знаходимо температурні залежності  $(\Delta C_p)_1$  та  $(\Delta C_p)_2$ :

$$(\Delta C_p)_1 = 60,58 + 163,25 \cdot 10^{-3}T + 30,12 + 11,29 \cdot 10^{-3}T - 2 \cdot 51,17 - 2 \cdot 33,5 \cdot 10^{-3}T - 44,14 - 9,04 \cdot 10^{-3} + 8,54 \cdot 10^{-5}T^2 = -55,78 + 98,50 \cdot 10^{-3}T + 8,54 \cdot 10^{-5}T^2;$$

$$(\Delta C_p)_2 = 60,58 + 163,25 \cdot 10^{-3}T + 30,12 + 11,29 \cdot 10^{-3}T - 2 \cdot 100,42 + 2 \cdot 22,84 \cdot 10^{-3}T - 44,14 - 9,04 \cdot 10^{-3}T + 8,54 \cdot 10^{-5}T^2 = -154,26 + 211,18 \cdot 10^{-3}T + 8,54 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Тоді величина теплового ефекту реакції за 700 К дорівнюватиме:

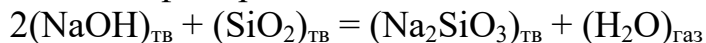
$$(\Delta H^\circ_{700})_{x.p} = -125720 + \int_{298}^{595} (-55,78 + 98,5 \cdot 10^{-3}T + 8,54 \cdot 10^{-5}T^2) dT + 6820 + \int_{595}^{700} (-154,26 + 211,18 \cdot 10^{-3}T + 8,54 \cdot 10^{-5}T^2) dT = -118900 - 55,78 \cdot (595 - 298) + 1/2 \cdot 98,5 \cdot 10^{-3} (595^2 - 298^2) - 1/3 \cdot 8,54 \cdot 10^{-5} (595^3 - 298^3) - 154,26 (700 - 595) + 1/2 \cdot 211,18 \cdot 10^{-3} (700^2 - 595^2) - 1/3 \cdot 8,54 \cdot 10^{-5} (700^3 - 595^3) = -133,26 \text{ (кДж)}.$$

### 9.3.2 Завдання для самостійної роботи

1. Знайти тепловий ефект утворення  $AlCl_3$  з простих речовин за 423 К та стандартного тиску. Необхідні для цього величини теплового ефекту за стандартних умов та температурні залежності молярних теплоємностей взяти з додатків до посібника.

Відповідь:  $(\Delta H^\circ_{423})_{x.p} = -693,386 \text{ кДж/моль}$ .

2. Визначити тепловий ефект реакції

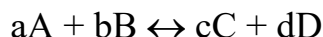


за стандартного тиску та температури 800 К. Здійснюючи розрахунки слід зважити на те, що за температури 595 К спостерігається фазовий перехід  $(\text{NaOH})_{\text{тв}} \rightarrow (\text{NaOH})_{\text{р}}$ . Всі необхідні для розрахунків величини взяти з додатків до посібника.

Відповідь:  $-39,66 \text{ кДж}$ .

### 8.4 Хімічна рівновага

Величину зміни енергії Гібса під час термодинамічно оборотного протікання хімічної реакції



можна обчислити за рівнянням ізотерми

$$\Delta G = RT \{ \ln [(a_C)^c \cdot (a_D)^d] / [(a_A)^a \cdot (a_B)^b] - \ln K_a \}.$$

Якщо  $\Delta G < 0$ , то можливе протікання прямої хімічної реакції; якщо  $\Delta G > 0$ , то можливе протікання зворотної хімічної реакції; якщо  $\Delta G = 0$ , система знаходиться в рівновазі.

Для стандартних хімічних реакцій, коли термодинамічні активності реагентів дорівнюють 1 рівняння ізотерми має такий вигляд:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_a.$$

За умов, коли реакція протікає між газовими компонентами і загальний тиск в системі не перевищує 10 атм, то

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p,$$

де  $K_p$  – константа рівноваги, яка виражена через парціальні тиски газових компонентів (в атм.).

Якщо ж послідовно дотримуватись системи СІ, тобто виражати парціальні тиски в Па, то

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta n RT \ln 1,01325 \cdot 10^5 - RT \ln K_p,$$

де  $\Delta n$  – зміна числа молів газових продуктів та вихідних реагентів.

Залежність константи рівноваги хімічної реакції від температури описується рівнянням ізобари

$$d \ln K_a / dT = \Delta H / (RT^2).$$

В найпростішому випадку можна допустити, що в невеликому інтервалі температур величина теплового ефекту реакції не залежить від температури. Тоді інтегральна форма рівняння ізобари має такий вигляд:

$$\ln K_a = -\Delta H / (RT^2) + B,$$

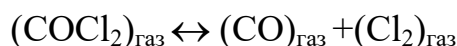
де  $B$  – постійна інтегрування.

Якщо відомий тепловий ефект реакції та константа рівноваги за якої-небудь температури, то можна визначити константу рівноваги за іншої температури.

#### 9.4.2 Приклади

1. За 823 К та стандартного тиску ступінь дисоціації фосгену на вуглецю оксид та хлор дорівнює 77 %. Визначити значення  $K_p$ .

*Розв'язання:* Реакцію дисоціації можна записати так:



Константа рівноваги, що виражається через парціальні тиски, буде мати вигляд

$$K_p = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{COCl}_2}$$

За визначенням, парціальний тиск  $i$ -го компонента  $p_i = P N_i$ , де  $N_i$  – мольна доля компонента газової суміші.

Оскільки, відповідно до стехіометричного рівняння та умов задачі, з одного моля  $\text{COCl}_2$  утворюються  $\alpha$  молів  $\text{CO}$  та  $\text{Cl}_2$  ( $\alpha$  – ступінь дисоціації), то кількість  $\text{COCl}_2$ , що залишився в рівноважній суміші буде дорівнювати  $(1-\alpha)$  молів. Всього ж в рівноважній суміші буде

$$\alpha_{\text{Cl}_2} + \alpha_{\text{CO}} + (1-\alpha)_{\text{COCl}_2} = (1+\alpha) \text{ молів.}$$

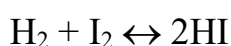
Звідти:

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = P \cdot \alpha / (1+\alpha), \quad P_{\text{COCl}_2} = P \cdot (1-\alpha) / (1+\alpha),$$

$$K_p = P^2 \alpha^2 (1+\alpha) / (1+\alpha)^2 P (1-\alpha) = P \alpha^2 / (1-\alpha^2);$$

$$K_p = 1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,77^2 / (1-0,77^2) = 1,48 \cdot 10^5 \text{ (Па)} = 1,4 \text{ (атм).}$$

2. Константа рівноваги реакції



заи  $T = 693 \text{ K}$  дорівнює 50. Визначити напрямок протікання реакції, якщо концентрації реагентів суміші мають такі значення:

- 1)  $C_{\text{H}_2} = 2 \text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{I}_2} = 5 \text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{HI}} = 10 \text{ моль/л}$ .
- 2)  $C_{\text{H}_2} = 1,5 \text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{I}_2} = 0,25 \text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{HI}} = 5 \text{ моль/л}$ .
- 3)  $C_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{I}_2} = 2,0 \text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{HI}} = 10 \text{ моль/л}$ .

*Розв'язання:* Скористувавшись рівнянням ізотерми хімічної реакції у всіх випадках можна визначити напрямок самоплинного процесу:

$$1) \Delta G = RT \{ \ln (C_{\text{HI}}^2 / C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}) - \ln K_c \} = 8,314 \cdot 693 (\ln (10^2 / 2 \cdot 5) - \ln 50) = -9,2637 \text{ (кДж)}$$

$$2) \Delta G = 8,314 \cdot 693 (\ln (5^2 / 1,5 \cdot 0,25) - \ln 50) = 1,6699 \text{ (кДж)}$$

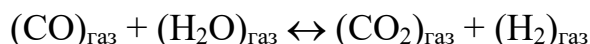
$$3) \Delta G = 8,314 \cdot 693 (\ln (10^2 / 2 \cdot 1) - \ln 50) = 0$$

У першому випадку реакція протікає самовільно в напрямку утворення HI, оскільки  $\Delta G < 0$ .

У другому випадку реакція протікає самовільно в зворотньому напрямку, оскільки  $\Delta G > 0$ .

В третьому випадку система знаходиться в стані рівноваги, оскільки  $\Delta G = 0$ .

### 3. Для реакції



визнасити  $K_p$  за  $600 \text{ K}$ , якщо за  $T = 298 \text{ K}$  константа рівноваги цієї реакції дорівнює  $1,0 \cdot 10^5$ .

*Розв'язання:* Оскільки температурний інтервал великий, нехтувати залежністю теплового ефекту від температури не можна. Цю залежність можна одержати, застосувавши закон Кірхгофа

$$d\Delta H^\circ_T / dT = \Delta C_p.$$

Залежності теплоємностей речовин, що приймають участь в реакції, від температури знаходимо в довіднику (або в додатках до посібника).

$$(\Delta H^\circ_{298})_{\text{х.р}} = -393,51 + 0 + 110,53 + 241,81 = -41,19 \text{ (кДж)}$$

$$\Delta C_p = 13,01 - 2,51 \cdot 10^{-3} T - 7,91 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Для підстановки в рівняння ізобари необхідно мати температурну залежність теплового ефекту хімічної реакції.

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + 13,01(T - 298) - 1/2 \cdot 2,51 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) - 1/3 \cdot 7,91 \cdot 10^{-6} (T^3 - 298^3) = -44890 + 13,01T - 1,26 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,64 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Речовина	$(\Delta H^\circ_{298})_{\text{утв}}$ , кДж/моль	Теплоємність, Дж/моль·К			Температурний інтервал, К
		a	b, $\times 10^{-3}$	c, $\times 10^{-6}$	
$(\text{CO}_2)_{\text{газ}}$	-393,51	44,14	9,04	-8,54	298 – 2500
$(\text{H}_2)_{\text{газ}}$	0	27,28	3,26	0,50	298 – 3000
$(\text{CO})_{\text{газ}}$	-110,53	28,41	4,10	-0,46	298 – 2500
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}$	-241,81	30,00	10,71	0,33	298 – 2500



Тоді рівняння ізобари має такий вигляд:

$$d\ln K_p/dT = (-44890 + 13,01T - 1,26 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,64 \cdot 10^{-6}T^3)/RT^2 = \\ = -44890/RT^2 + 13,01/RT - 1,26 \cdot 10^{-3}/R - 2,64 \cdot 10^{-6}T/R.$$

Невизначенне інтегрування цього рівняння дає такий результат:

$$\ln K_p = 44890/(RT) + 13,01/R \ln T - 1,26 \cdot 10^{-3}/R \cdot T - 2,64 \cdot 10^{-6}/(2 \cdot R) \cdot T^2 + B.$$

Константу інтегрування  $B$  можна знайти за відомим значенням константи рівноваги за 298 К:

$$\ln K_p = 44890/(8,314 \cdot 298) + 13,01/8,314 \ln 298 - 1,26 \cdot 10^{-3}/8,314 \cdot 298 - \\ - 2,64 \cdot 10^{-6}/(2 \cdot 8,314) \cdot 298^2 + B.$$

$$11,51 = 18,12 + 8,91 - 0,045 - 0,014 + B; B = -15,49.$$

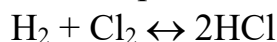
Підставивши значення константи інтегрування в одержане нами рівняння  $\ln K_p = f(T)$ , одержимо:

$$\ln K_p = 5399/T + 1,56 \ln T - 0,15 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,16 \cdot T^2 - 15,49.$$

Це рівняння залежності константи рівноваги від температури справедливе в інтервалі температур від 298 до 2500 К. Для температури 600 К знаходимо:

$$\ln K_p = 3,34; K_p = 28,22.$$

4. Константа рівноваги реакції, яка протікає в газовій фазі



може бути виражена рівнянням

$$\ln K_p = 22073/T - 1,013 \ln T + 4,974.$$

Визначити тепловий ефект та зміну теплоємності в цій реакції за  $T=1000$  К.

*Розв'язання:* Оскільки

$$d\ln K_p/dT = \Delta H^\circ_T/(RT^2),$$

то для визначення теплового ефекту необхідно продиференціювати рівняння  $\ln K_p = f(T)$  за температурою і одержану похідну помножити на  $RT^2$ :

$$d\ln K_p/dT = -22073/T^2 - 1,013/T,$$

$$\Delta H^\circ_T = -22073 \cdot R - 1,013 \cdot RT = -183,510 - 8,42 \cdot T.$$

Тоді за  $T=1000$  К,  $\Delta H^\circ_{1000} = -191,93$  кДж.

$\Delta C_p$  знаходимо з рівняння Кірхгофа:

$$d\Delta H^\circ_T/dT = \Delta C_p.$$

Для цього диференціюємо знайдене рівняння залежності ентальпії реакції від температури:

$$\Delta C_p = -8,42 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

## 9.4.2 Завдання для самостійної роботи

1. За 500 К константа рівноваги реакції

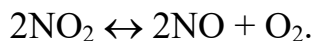


$K_p = 3,378 \cdot 10^4$  Па (0,333 атм). Визначити ступінь дисоціації  $PCl_5$  за цієї температури, якщо при досягненні рівноваги встановлюється загальний тиск

$8,106 \cdot 10^4$  Па (0,8 атм). При якому загальному тискові в системі ступінь дисоціації  $\text{PCl}_5$  буде дорівнювати 70 %.

Відповідь: 0,542,  $P=3,516 \cdot 10^4$  Па (0,347 атм).

2. За 767 К та тискові  $9,899 \cdot 10^4$  Па (0,977 атм) азоту (IV) диоксид дисоціює на 56,5 % за рівнянням

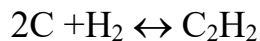


Визначити  $K_p$  та тиск, при якому  $\text{NO}_2$  за цієї температури дисоціює на 80%.

Відповідь:  $K_p = 3,20 \cdot 10^4$  Па,  $P = 1,75 \cdot 10^4$  Па (0,173 атм).

3. Чи буде відбуватись дисоціація  $\text{PCl}_5$  в газовій суміші, яка містить  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  та  $\text{PCl}_5$  за  $T=298$  К, якщо парціальні тиски реагентів мають такі значення:  $P_{\text{PCl}_3} = 1,0133 \cdot 10^4$  Па,  $P_{\text{PCl}_5} = 0,5066 \cdot 10^4$  Па,  $P_{\text{Cl}_2} = 2,0266 \cdot 10^4$  Па. Значення константи рівноваги визначити через  $(\Delta G^\circ_{298})_{\text{утв}}$ .

4. Тепловий ефект реакції



зі зміною температури змінюється приблизно прямолінійно і за 700 К дорівнює 225,20 кДж. Температурний коефіцієнт теплового ефекту  $d\Delta H_T/dT = -6,573$  Дж. Визначити константу рівноваги реакції за 1500 К, якщо  $(K_p)_{700} = 1,353 \cdot 10^{-9}$ .

## 9.5 Концентрація розчинів

Розчином називається однофазна система, утворена не менше ніж двома компонентами і спроможна у відомих межах безупинно змінювати свій склад.

Склад розчину, або його концентрацію, частіше усього виражають у молярностях (молях розчиненої речовини в одному літрі розчину), моляльностях (молях розчиненої речовини на один кілограм розчинника), мольних частках (мольних відсотках) і масових частках (масових відсотках). Для переходу від одного способу вираження концентрацій розчину до іншого необхідно знати молекулярні маси компонентів і густину розчину (при переході від масових концентрацій до об'ємних і назад).

Перераховування концентрацій для двокомпонентних розчинів здійснюється за допомогою таких рівнянь:

$$N = \frac{n_2}{\sum n_i} = \frac{M_1 C_m}{1 + M_1 C_m} = \frac{M_2 C_\mu}{\rho - C_\mu (M_2 - M_1)},$$

$$m = \frac{N}{M_1 (1 - N)} = \frac{n_2}{m} = \frac{C_\mu}{\rho - M_2 C_\mu},$$

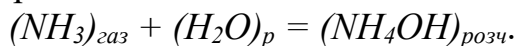
$$V_\mu = \frac{\rho N}{M_1 + N (M_2 - M_1)} = \frac{\rho C_m}{1 + M_2 C_m} = \frac{n_2}{V},$$

де  $N$  – мольна частка розчиненого компонента;  $C_m$  – моляльна концентрація розчиненої речовини;  $C_\mu$  – молярна концентрація розчиненої речовини;  $n_1$  і  $n_2$  – числа молів першого і другого компонентів;  $M_1$  та  $M_2$  – молярні маси першого і другого компонентів відповідно (індекс 1 відноситься до розчинника, індекс 2 – до розчиненої речовини);  $\rho$  – густина розчину;  $m_1$  – наважка розчинника, яка дорівнює 1 кілограму;  $V$  – об'єм розчину, який дорівнює одному літру.

### 9.5.1 Приклади

1. Визначити концентрацію амонію гідроксиду в водному розчині в молярностях, моляльностях, нормальностях, масових та мольних частках, якщо для приготування 1,25 літра цього розчину затратили 28 літрів аміаку за 273 К і 101325 Па. Густина розчину 0,950 г/мл.

*Розв'язання:* Процес утворення водного розчину  $NH_4OH$  супроводжується протіканням такої хімічної реакції



На утворення вказаної кількості розчину затратили 28 літрів газоподібного аміаку за нормальних умов, що за законом Авогадро становить  $28/22,4 = 1,25$  (молів).

Таким чином, можна визначити молярну концентрацію отриманого розчину

$$C_\mu = n_2/V = 1,25/1,25 = 1,00 \text{ (моль/л)}.$$

Виходячи з того, що один моль амонію гідроксиду містить один грам-еквівалент, нормальна концентрація отриманого розчину дорівнює 1,00 г-екв/л.

Для визначення моляльної концентрації розчину необхідно розділити кількість молів розчиненої речовини на масу розчинника в кілограмах. Обчислимо масу розчину, користуючись для цього значеннями густини та об'єму розчину:

$$m_{розч} = \rho_{розч} V_{розч} = 0,950 \text{ г/мл} \cdot 1250 \text{ мл} = 1187,5 \text{ г} \approx 1,188 \text{ кг}.$$

Маса розчиненої речовини обчислюється, виходячи з молярної маси розчиненої речовини (35 г/моль), концентрації розчину (1 моль/л) та його об'єму:

$$35 \cdot 1,00 \cdot 1,25 = 43,75 \text{ г}.$$

Отже, моляльна концентрація розчину дорівнює

$$C_m = n_2/m_1 = 1,25/(1,188 - 0,044) = 1,09 \text{ моль/1000 г } H_2O.$$

Масова частка амонію гідроксиду в розчині дорівнює

$$C = m_2/(m_1 + m_2) = 0,044/1,188 = 0,037 = 3,7\%.$$

Мольна частка розчиненої речовини обчислюється з використанням значення моляльної концентрації (молярна маса розчинника  $M_1 = 18 \text{ г/моль}$ )

$$N = C_m/(C_m + 1000/M_1) = 1,09/(1,09 + 1000/18) = 0,019 = 1,9 \text{ мол } \%.$$

### 9.5.2 Завдання для самостійної роботи

1. В одному літрі розчину натрію броміду міститься 321,9 г NaBr. Густина розчину за 293 К дорівнює  $1,2382 \text{ г/см}^3$ . Виразити концентрацію розчину в молярностях, моляльностях, нормальностях, мольних та масових частках.

Відповідь: 3,128 моль/л; 3,414 моль/1000 г  $H_2O$ ; 3,128 г-екв/л; 0,058; 26 %.

2. Густина 60 %-ного розчину фосфатної кислоти за 293 К дорівнює  $1,426 \text{ г/см}^3$ . Визначити молярну, моляльну, нормальну концентрації розчину та мольну частку кислоти в ньому.

Відповідь: 8,732 моль/л; 15,31 моль/1000 г  $H_2O$ ; 26,196 г-екв/л; 0,216.

### 9.6 Колігативні властивості розчинів

**Закон Рауля.** Найбільш прості закономірності відомі для так званих ідеальних розчинів, для всіх концентрацій компонентів яких виконується закон Рауля:

$$a_i = N_i,$$

де  $a_i$  – термодинамічна активність  $i$ -того компонента розчину;  $N_i$  – мольна частка  $i$ -того компонента розчину.

Відповідно до закону Рауля відносне зниження тиску пари розчинника над розчином дорівнює відношенню числа молів розчиненої речовини до суми чисел молів розчинника і розчиненої речовини:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

де  $P^0$  – тиск пари над чистим розчинником;  $P$  – тиск пари розчинника над розчином даної концентрації;  $\Delta P/P^0$  – відносне зниження тиску пари розчинника;  $n_1$  і  $n_2$  – число молів розчинника і розчиненої речовини відповідно.

При дисоціації або асоціації молекул розчиненої речовини, якщо розчин дуже розведений,  $n_2$  у всіх формулах замінюється добутком  $in_2$ , і висновок із закону Рауля набирає такого вигляду

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{i n_2}{n_1 + i n_2} \approx \frac{i n_2}{n_1},$$

де коефіцієнт  $i$  показує, у скільки разів зросло число молів унаслідок дисоціації, і називається коефіцієнтом Вант-Гоффа (або ізотонічним коефіцієнтом);

$$i = \frac{\text{загальне число молів за дисоціації розчиненої речовини}}{\text{загальне число молів без дисоціації розчиненої речовини}}$$

Якщо число молів розчиненої речовини до дисоціації  $m$ , ступінь дисоціації за даних умов  $\alpha$ , число молекул або іонів, на які розпадається одна молекула розчиненої речовини  $\nu$ , то в наслідок дисоціації число молів даної речовини, які піддалися розпаду, буде  $\alpha\nu$ , а число молів, що не розпалися,  $m -$

$m\alpha = m(1 - \alpha)$ . Оскільки кожна дисоціаційована молекула дає  $\nu$  нових часток, то внаслідок розпаду  $\alpha m$  молекул вихідної речовини утвориться  $\alpha m \nu$  часток продукту розпаду. Отже, загальне число молів у стані дисоціації дорівнює  $m(1 - \alpha) + \alpha m \nu$ . Тоді ізотонічний коефіцієнт дорівнює

$$i = \frac{m[1 + \alpha(\nu - 1)]}{m} = 1 + \alpha(\nu - 1).$$

**Температура кипіння розведеного розчину**, що містить нелетку розчинену речовину, вища від температури кипіння розчинника. Підвищення температури кипіння пропорційне концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m$$

або

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m,$$

де  $\Delta T_{\text{кип}}$  – підвищення температури кипіння;  $C_m$  – молярна концентрація розчину;  $E$  – постійна величина, названа ебуліскопічною константою або молярним підвищенням температури кипіння;  $i$  – коефіцієнт Вант-Гоффа.

Константа  $E$  залежить тільки від природи розчинника і може бути визначена за рівнянням

$$E = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 \cdot r},$$

де  $T_{\text{кип}}^0$  – температура кипіння чистого розчинника, К;  $r$  – питома теплота випару розчинника, Дж/г.

Вимірюючи підвищення температури кипіння розчину, можна визначити молярну масу розчиненої речовини за рівнянням

$$M_2 = \frac{1000 \cdot r \cdot m_2}{m_1 \cdot \Delta T_{\text{кип}}},$$

де  $M_2$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;  $m_2$  – маса розчиненої речовини, г;  $m_1$  – маса розчинника, г.

Якщо розчинена речовина і розчинник не утворюють твердого розчину, то температура замерзання розчину нижча від температури замерзання чистого розчинника. Для зниження температури замерзання справедливі такі співвідношення

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m \quad \text{або} \quad \Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m,$$

$$K = \frac{R(T_{\text{зам}}^0)^2}{1000 \cdot \lambda},$$

$$M_2 = \frac{1000 \cdot \lambda \cdot m_2}{m_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}},$$

де  $\Delta T_{\text{зам}}$  – зниження температури замерзання;  $K$  – криоскопічна константа розчинника або мольне зниження температури замерзання;  $T_{\text{зам}}^0$  – температура

замерзання чистого розчинника,  $K$ ;  $\lambda$  – питома теплота плавлення розчинника, Дж/г.

**Осмотичний тиск розчиненої речовини** дорівнює гідростатичному тиску, достатньому, щоб припинити проникнення чистого розчинника в розчин через нарівпроникну перегородку, що їх розділяє. Для розведених розчинів справедливий закон Вант-Гоффа, відповідно до якого осмотичний тиск дорівнює такому тиску газу, який чинила б розчинена речовина, знаходячись в ідеальному газоподібному стані і займаючи об'єм, що дорівнює об'ємові розчину за тієї же температури. Для розведених розчинів справедливе рівняння

$$\pi = C_{\mu} RT, \text{ або } \pi = i C_{\mu} RT,$$

де  $\pi$  – осмотичний тиск, Па;  $C_{\mu}$  – молярна концентрація розчину, моль/м<sup>3</sup>;  $i$  – коефіцієнт Вант-Гоффа.

### 9.6.1 Приклади

**1.** Тиск пари водного розчину, який містить нелетку розчинену речовину, на 2 % нижчий від тиску пари чистої води. Визначити моляльність розчину.

*Розв'язання:* Оскільки нелетка розчинена речовина не утворює пари, тиск пари розчину співпадає з тиском пари розчинника над розчином, тому можна скористуватись рівнянням

$$N_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}.$$

Прийнявши за 100 тиск пари чистого розчинника  $P_1^0$  та підставивши 98 замість  $P_1$ , одержимо

$$N_2 = \frac{100 - 98}{100} = 0,02.$$

Для визначення моляльності  $C_m$  розрахуємо число кіломолів розчиненої речовини на 1000 грамів води за рівнянням

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

де  $n_1$  – число молів води.

В даному прикладі  $n_1 = 1000/18 \cong 55,56$ . Після підстановки відповідних величин та вирішення рівняння відносно  $n_2$  одержуємо

$$C_m = n_2 = 1,134 \text{ моль/1000 г } H_2O.$$

**2.** Питома теплота випаровування води за температури кипіння 2,464 кДж/г. Визначити температуру кипіння водного розчину, який містить 0,05 молів нелеткої розчиненої речовини в 200 г води.

*Розв'язання:* Визначаємо підвищення температури кипіння розчину за рівнянням

$$\Delta T_{\text{кин}} = E \cdot C_m.$$

Спочатку розраховуємо значення  $E$  :

$$E = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 \cdot r} = \frac{8,314 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2,464 \cdot 10^3} = 0,513,$$

а потім моляльність розчину  $C_m = 0,05 \cdot 5 = 0,25$  моль/1000 г  $H_2O$ . Звідки

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,513 \cdot 0,25 = 0,128 \text{ К}.$$

Температура кипіння розчину дорівнює

$$T_{\text{кип}} = 373,000 + 0,128 = 373,128 \text{ К}.$$

**3.** Розчин, який містить 0,8718 моль/л тростинного цукру, за  $T = 291 \text{ К}$  є ізоосмотичним з розчином хлориду натрію, який містить 0,5 моль/л  $NaCl$ . Визначити уявний ступінь дисоціації та коефіцієнт Вант-Гоффа для натрію хлориду.

*Розв'язання:* Для розчину цукру осмотичний тиск визначається за рівнянням

$$\pi = (C_{\mu})_1 RT,$$

де  $(C_{\mu})_1$  – концентрація цукру в розчині. Для хлориду натрію осмотичний тиск розраховують за рівнянням

$$\pi = i(C_{\mu})_2 RT,$$

де  $(C_{\mu})_2$  – концентрація  $NaCl$  в розчині;  $i$  – коефіцієнт Вант-Гоффа. Оскільки осмотичні тиски цих розчинів рівні, то

$$(C_{\mu})_1 RT = i(C_{\mu})_2 RT,$$

звідки

$$i = (C_{\mu})_1 / (C_{\mu})_2, \text{ або } i = 0,8713 : 0,5 = 1,743.$$

За рівнянням  $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$  визначають уявний ступінь дисоціації. Оскільки молекула натрію хлориду в розчині розпадається на два іони, то  $\nu = 2$  і тоді

$$\alpha = (1,743 - 1) / (2 - 1) = 0,743.$$

### 9.6.2 Завдання для самостійної роботи

**1.** Чиста вода кипить за 372,4 К та атмосферного тиску. Визначити температуру кипіння розчину, який містить 3,291 г кальцію хлориду в 100 г води. Уявний ступінь дисоціації  $CaCl_2$  в даному розчині 68 %. Ебуліоскопічна константа для води – 0,516.

Відповідь: 373,18 К.

**2.** Тиск пари води за 293 К дорівнює 2338,5 Па. Тиск пари розчину 2295,8 Па. Визначити осмотичний тиск за 313 К, якщо густина розчину за цієї температури 1,01 г/см<sup>3</sup>. Молярна маса розчиненої речовини дорівнює 60 г/моль.

Відповідь:  $2,56 \cdot 10^6$  Па.

**3.** Температура замерзання розведеного водного розчину тростинного цукру 272,171 К. Тиск пари чистої води за цієї температури 568,6 Па, а теплота плавлення льоду 6029 Дж/моль. Обчислити тиск пари розчину.

Відповідь: 561,3 Па.

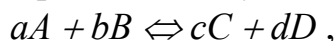
## 9.7 Хімічна КІНЕТИКА

Кінетика хімічних реакцій вивчає швидкості протікання реакцій і залежність цих швидкостей від різноманітних факторів (концентрації речовин, що реагують, температури, впливу каталізаторів та ін.). Розрізняють два типи хімічних реакцій – гомогенні і гетерогенні.

Гомогенними називаються такі реакції, під час яких усі вихідні речовини і продукти взаємодії знаходяться в одній і тій же фазі, при цьому атоми, молекули або іони речовин, що реагують, взаємодіють у всьому зайнятому об'ємі.

Гетерогенними називаються такі реакції, під час яких речовини, що беруть участь у реакції (включаючи і каталізатор), знаходяться в різних фазах, а самий процес протікає на межі поділу цих фаз.

Для гомогенного хімічного процесу, що протікає за постійного об'єму, швидкістю процесу по деякій речовині називається зміна концентрації цієї речовини за одиницю часу. Якщо реакція описується рівнянням



де  $a, b, c, d$  – стехіометричні коефіцієнти;  $A, B, C, D$  – вихідні речовини і продукти реакції, то між зміною числа молів речовин і, відповідно, зміною концентрації встановлюється співвідношення

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{d\tau} .$$

При цьому швидкості реакції за окремими компонентами однозначно пов'язані між собою, і можна ввести поняття швидкості реакції в цілому:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{d\tau} .$$

Швидкість реакції залежить від природи реагентів, їхньої концентрації, температури, від наявності і природи каталізаторів:

$$v = f(C, T, cat, \dots).$$

Залежність швидкості реакції від концентрації вихідних реагентів виражається законом дії мас. Якщо аналізована реакція є реакцією простого типу, то швидкість її може бути виражена у вигляді

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} ,$$

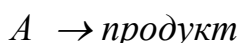
де  $n_1, n_2$  – додатні числа, що можуть і не дорівнювати відповідним стехіометричним коефіцієнтам  $a$  і  $b$ . Величина  $K$  не залежить від концентрації реагентів, але залежить від виду і природи каталізатора, температури, природи реакції і називається константою швидкості реакції.

Всі хімічні реакції формально поділяються на реакції нульового, першого, другого порядку і так далі. По тому, як фактично йде процес, тобто скільки молекул бере участь одночасно в елементарному акті реакції, розрізняють істинний порядок реакції: мономолекулярний, бімолекулярний і



так далі. Формально порядок визначається сумою всіх показників степенів концентрацій у виразі закону дії мас  $n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n$ .

Для реакції першого порядку



можна записати

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = K \cdot C_A.$$

Після інтегрування рівняння приймає вид

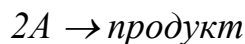
$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(C_A)_0}{(C_A)_\tau}.$$

Напівперіод для реакції першого порядку виражається рівнянням

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

і, як очевидно, не залежить від початкової концентрації реагенту  $(C_A)_0$ .

Для реакції другого порядку виду



кінетичне рівняння в диференціальній формі має такий вигляд:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = K \cdot C_A^2,$$

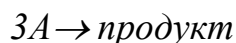
а в інтегральній

$$K = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{(C_A)_\tau} - \frac{1}{(C_A)_0} \right).$$

Напівперіод для реакції другого порядку

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K(C_A)_0}.$$

Для реакції третього порядку виду



інтегральна форма кінетичного рівняння має вигляд

$$K = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{(C_A)_\tau^2} - \frac{1}{(C_A)_0^2} \right).$$

Існують також реакції, у яких швидкість процесу не залежить від концентрації, тому що вона визначається деякими іншими лімітуючими факторами, наприклад, поглинанням світла під час фотохімічних реакцій або швидкістю дифузії під час поверхневих реакцій. У подібних випадках реакцію вважають реакцією нульового порядку:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = K, \quad K = \frac{(C_A)_0 - (C_A)_\tau}{\tau}.$$

Залежність швидкості гомогенної реакції від температури приблизно може бути виражена правилом Вант-Гоффа, відповідно до якого внаслідок збільшення температури на 10 К швидкість хімічних реакцій зростає в 2 – 4 рази. Відхилення від цього правила спостерігається для гетерогенних реакцій, оскільки їх швидкість мало змінюється з температурою, та для біохімічних реакцій, для яких при підвищенні температури на 1 К швидкість реакцій зростає в десятки і сотні разів. Математично правило Вант-Гоффа можна представити:

$$\frac{K_{\tau_2}}{K_{\tau_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Арреніус дав більш точний вираз для залежності константи швидкості від температури:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

де  $K$  – константа швидкості реакції;  $T$  – температура;  $R$  – універсальна газова константа;  $E$  – енергія активації. Енергію активації можна визначити як надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією молекул за даної температури, яку повинні мати молекули, щоб вступити в реакцію. Проінтегрувавши останнє рівняння в межах від  $T_1$  до  $T_2$ , отримаємо:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Якщо константи швидкості  $K_T$  для двох температур ( $T_1$  і  $T_2$ ) відомі, то за останнім рівнянням можна розрахувати значення  $E$  для даної реакції, а потім обчислити константу швидкості цієї реакції для будь-якої температури. Найбільш широкого розповсюдження набув такий вираз залежності константи швидкості реакції від температури:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

де  $K_0$  – стала, яка називається передекспоненційним множником.

### 9.7.1 Приклади

**1.** Розчин оцтової етилової ефіру за  $C_1=0,01$  моль/л та 293 К омилується 0,002 моль/л розчином ( $C_2$ ) їдкою натру за  $\tau = 23$  хвилини на 10 відсотків. Як зміниться цей час, якщо зменшити концентрації реагуючих речовин у десять раз; збільшити температуру на 15 К?

*Розв'язання 1:* Скористуємося кінетичним рівнянням

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a},$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $x$  – початкові концентрації оцтової етилової ефіру та їдкою натру і спад концентрації реагентів відповідно. Підставляючи значення  $\tau = 23$  хв.,  $a =$

$(C_1)_0 = 0,01$  моль/л,  $b = (C_2)_0 = 0,002$  моль/л,  $x = 10\%$  від  $(C_1)_0$ , тобто  $x = 0,001$  моль/л, одержимо

$$K = \frac{1}{23} \cdot \frac{1}{0,01 - 0,002} \ln \frac{(0,01 - 0,001)0,002}{(0,002 - 0,001)0,01} = 3,19.$$

При зменшенні всіх концентрацій в 10 разів матимемо  $C_1 = 0,001$  моль/л,  $C_2 = 0,0002$  моль/л,  $x = 0,0001$  моль/л. Підставляючи ці значення в кінетичне рівняння для  $K = 3,19$ , отримуємо

$$3,19 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{0,01 - 0,002} \ln \frac{(0,001 - 0,0001)0,0002}{(0,0002 - 0,0001)0,001}$$

Звідси  $\tau = 230$  хв..

*Розв'язання 2:* Приймаємо, що внаслідок підвищення температури на 10 К швидкість реакції збільшується вдвоє:  $K_{T+10} = 2K_T$ . Отже, якщо температура реакції змінюється в арифметичній прогресії  $T = 10(n - 1)$ , швидкість реакції буде змінюватись в геометричній прогресії:  $K = 2^{n-1}$  ( $n$  – порядковий номер члена прогресії). Логарифмуємо і отримуємо

$$\ln K = (n - 1) \ln 2,$$

підставляємо значення  $(n - 1)$ :

$$\ln K = \frac{T}{10} \ln 2.$$

Щоб вивести хід зміни  $K$  в залежності від  $T$ , отримане рівняння диференціюємо:

$$\frac{d \ln K}{dT} = 0,06923.$$

Після інтегрування отримуємо  $\ln K = 0,06923T + \text{const}$ , звідки  $\ln K/K_1 = 0,06923(T - T_1)$ ,  $(T - T_1) = 15$  К і  $K_1 = 3,19$ ,  $K_{T+15} = 9,04$  і

$$K\tau = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a},$$

$$K_1\tau_1 = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

Праві частини останніх рівнянь за умовами рівні, тому  $K\tau = K_1\tau_1$ , або  $K/K_1 = \tau_1/\tau$ . Звідси буде  $\tau = 8,1$  хв.

## 9.7.2 Завдання для самостійної роботи

1. Речовина  $A$  змішана в рівних кількостях з речовинами  $B$  та  $C$ , початкова концентрація  $C_0 = 1$  моль/л. Після того, як пройшло 1000 секунд, половина речовини  $A$  прореагувала. Визначити кількість речовини  $A$ , яка залишиться після того, як пройде 2000 секунд, якщо відповідна реакція 1) першого порядку; 2) другого порядку; 3) третього порядку; 4) нульового порядку; 5) яка кількість речовини прореагує за 1000 секунд в усіх випадках, якщо константа швидкості реакції  $K = 1$ .

Відповідь: 1) 25 %; 2) 33,3 %; 3) 38 %; 4) 100 %.

2. Концентрація атомів тритію в повітрі приблизно дорівнює  $5 \cdot 10^{-15}$  моль/л. Напівперіод розпаду тритію біля 12 років. Через скільки років розпадеться 90 % тритію, який міститься в повітрі? Поповнення вмісту тритію в повітрі за рахунок реакцій синтезу не враховувати.

Відповідь: 43,2 року.

3. Час половинного розпаду речовини в реакції першого порядку за 323,2 К складає 100 хв., а за 353,2 К – 15 хв. Розрахувати температурний коефіцієнт константи швидкості цієї реакції.

Відповідь: 1,65.

4. Реакція другого порядку ( $A+B \rightarrow$  продукти) протікає на 90 % за  $(C_A)_0 = (C_B)_0 = 0,1$  моль/л і  $T=300,2$  К за 200 хв., а за 320,2 К – за 40 хв. Обчислити, за який час реакція пройде на 99% за 330 К і  $(C_A)_0=(C_B)_0=0,01$  моль/л.

Відповідь: 1950 хв.

5. В розчині міститься 0,1 моля етилацетату і 0,1 моля  $NaOH$ . За 283,2 К за 15 хв. омилюється 10 % ефіру, а за 298,2 К за той же час – 20 %. Обчислити кількість ефіру, котра омилюється протягом 5 хв. за 313,2 К.

Відповідь:  $K_{283} = 7,05 \cdot 10^3$ ,  $K_{312} = 29 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{298} = 14,9 \cdot 10^{-3}$ ; 1,3%.

## 9.8 Електрохімія

**Електрична провідність** — величина обернена електричному опору. Електрична провідність виражається через питомий опір  $\rho$ :

$$\frac{l}{\rho} = \frac{l}{R_x} \frac{l}{S},$$

де

$$\frac{l}{\rho} = \chi,$$

де  $l$  – довжина провідника;  $S$  – площа поперечного перерізу провідника;  $\chi$  – питома електрична провідність.

Еквівалентна електрична провідність  $\lambda$  виражається через питому провідність:

$$\lambda = \chi \cdot V = \chi / C,$$

де  $V$  – розведення (або розбавлення) розчину;  $C$  – концентрація, г-екв/л. Розведення – об'єм, в якому міститься 1 г-екв розчиненого електроліту.

Рівняння Кольрауша (закон незалежності руху іонів)

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- ,$$

де  $\lambda_{\infty}$  – еквівалентна електрична провідність для безкінечного розведення;  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  – електричні провідності (електролітичні рухомості) катіону та аніону, які в свою чергу дорівнюють:

$$\lambda_+ = F(U)_{\infty}, \lambda_- = F(V)_{\infty};$$

де  $(v_+)_{\infty}$ ,  $(v_-)_{\infty}$  – абсолютні швидкості руху іонів,  $см^2/(с \cdot В)$ ;  $F$  – константа Фарадея.

Швидкості руху іонів  $U'$  та  $V'$  залежать від потенціалу поля:

$$U' = (U)_{\infty} \cdot \varphi / l; \quad V' = (V)_{\infty} \cdot \varphi / l,$$

де  $\varphi / l$  – напруженість поля.

Абсолютні швидкості руху іонів різні. Частка кількості електричного заряду, яка переноситься іонами даного знаку, дорівнює числу переносу  $t_+$  або  $t_-$  ( $t_+ + t_- = 1$ ):

$$t_+ = \frac{(U')_{\infty}}{(U')_{\infty} + (V')_{\infty}} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_{\infty}}; \quad t_- = \frac{(V')_{\infty}}{(U')_{\infty} + (V')_{\infty}} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_{\infty}}.$$

Число переносу іона виражається через зміну концентрації електроліту в катодному  $\Delta C_k$  або анодному  $\Delta C_a$  просторах:

$$t_+ = \frac{\Delta C_k}{\Delta C}; \quad t_- = \frac{\Delta C_a}{\Delta C},$$

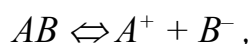
де  $\Delta C$  – загальний спад концентрації електроліту.

Рівняння Кольрауша описує залежність електричної провідності від концентрації:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C},$$

де  $A$  – константа.

При дисоціації бінарного слабкого 1-валентного електроліту, яка відбувається за схемою



константа рівноваги буде

$$K_C = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}}.$$

Якщо ступінь дисоціації дорівнює

$$\alpha = \frac{C_{A^+}}{C} = \frac{C_{B^-}}{C} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

то константа дисоціації буде

$$K_C = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}.$$

Для слабких електролітів, коли  $K < 10^{-5}$  або  $\alpha \ll 1$ , можна прийняти

$$K_C = \alpha^2 \cdot C.$$

**Електрорушійна сила (ЕРС)** гальванічного елемента  $E$  дорівнює різниці умовних потенціалів його напівелементів  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$ , якщо величиною дифузійного потенціалу можна знехтувати:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1$$

(індекс “2” відноситься до більш додатного електродного потенціалу).

Електрохімічні реакції, що протікають на електродах, та електроди поділяють на такі типи:

Електроди першого роду (потенціалоутворюючим в них є катіон)  $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$ , де  $Me^{n+}$  та  $Me$  – окислена та відновлена форми речовини;  $\bar{e}$  – електрон. Потенціал електроду першого роду розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{кат},$$

де  $\varphi$  – потенціал електроду;  $\varphi_0$  – стандартний потенціал електроду;  $n$  – число електронів, які приймають участь в елементарній реакції;  $F$  – стала Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл/г-екв;  $a_{кат}$  – термодинамічна активність потенціалоутворюючого катіону в розчині електроліту. Стандартними в електрохімії вважаються умови, коли  $T = 298$  К,  $P = 101325$  Па,  $a = C = 1$  г-іон/л.

В електродах другого роду потенціалоутворюючим є аніон. Потенціал такого електроду також розраховують з допомогою рівняння Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{ан},$$

де  $a_{ан}$  – термодинамічна активність потенціалоутворюючого аніону в розчині електроліту.

Для окисно-відновних електродів рівняння Нернста має такий вигляд:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{від}},$$

де  $a_{ок}$  – термодинамічна активність окисненої форми потенціалоутворюючого іону;  $a_{від}$  – термодинамічна активність відновленої форми потенціалоутворюючого іону.

Термодинамічні функції для електрохімічних реакцій розраховують з допомогою таких співвідношень:

$$\Delta G = -nFE;$$

$$\Delta S = nF \left( \frac{dE}{dT} \right)_P ;$$

$$\Delta H = -nFE + nTF \left( \frac{dE}{dT} \right)_P ;$$

$$\Delta c_P = nFT \frac{d^2 E}{dT^2} ;$$

$$E = \frac{\Delta H}{nF} + T \left( \frac{dE}{dT} \right)_P ;$$

$$\ln K_a = \frac{nFE_0}{RT}.$$

Кількість електрики, необхідна для розкладення 1 г-екв електроліту, яка дорівнює 96500 Кл, називають сталою Фарадея. Маса речовини  $m$ , яка

піддалась розкладанню, виділилась на електродах або утворилась в розчині в результаті електролізу, обчислюють з допомогою рівняння

$$m = \frac{zI\tau}{F},$$

де  $z$  – еквівалентна маса,  $g$ ;  $I$  – сила струму,  $A$ ;  $\tau$  – час,  $s$ ;  $F$  – стала Фарадея.

При проведенні електролізу частина струму витрачається на побічні процеси і тому ступінь повноти електролізу завжди менша від теоретичної. Звичайно обчислюють величину виходу за струмом ( $B_c$ ):

$$B_c = \frac{\text{маса речовини, яка виділилась під час електролізу}}{\text{розрахункова маса продукту електролізу}}.$$

### 9.8.1 Приклади

1. Для 0,01 нормального розчину  $KCl$  питомий опір  $\rho = 709,22 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Обчислити питому  $\chi$  та еквівалентну  $\lambda$  електричні провідності.

*Розв'язання:* Питому електричну провідність обчислюють з допомогою такого рівняння:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Еквівалентна електрична провідність виражається таким рівнянням:

$$\lambda = \chi \cdot V = \chi / C = \frac{0,141 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 0,0141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-екв}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

2. Обчисліть еквівалентну електричну провідність оцтової кислоти під час нескінченного розведення за 298 К, якщо електричні провідності  $HCl$ ,  $NaCOONa$ ,  $NaCl$  дорівнюють 0,0426; 0,0091; 0,0126  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-екв}^{-1} \cdot \text{м}^2$  відповідно.

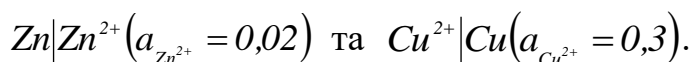
*Розв'язання:* З відповідних рівнянь Кольрауша складаємо систему:

$$\begin{cases} (\lambda_{\infty})_{HCl} = l_{H^+} + l_{Cl^-} = 0,0426 \\ (\lambda_{\infty})_{CH_3COONa} = l_{Na^+} + l_{CH_3COO^-} = 0,0091 \\ (\lambda_{\infty})_{NaCl} = l_{Na^+} + l_{Cl^-} = 0,0126 \end{cases}$$

Для отримання рішення до першого рівняння системи додаємо друге і від отриманої суми віднімаємо третє рівняння, тоді:

$$\begin{aligned} (\lambda_{\infty})_{HCl} + (\lambda_{\infty})_{CH_3COONa} - (\lambda_{\infty})_{NaCl} &= l_{H^+} + l_{CH_3COO^-} = (\lambda_{\infty})_{CH_3COOH} = \\ &= 0,0426 + 0,0091 - 0,0126 = 0,0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-екв}^{-1} \cdot \text{м}^2. \end{aligned}$$

3. З використанням даних про стандартні електродні потенціали розрахуйте ЕРС елемента, складеного з таких напівелементів:



*Розв'язання:* Величину ЕРС розраховуємо з використанням рівняння:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1$$

та з урахуванням того, що обидва напівелементи являють собою електроди першого роду. З цієї причини ЕРС даного гальванічного елементу буде дорівнювати:

$$E = (\varphi_0)_{\text{Cu}^{2+}} - (\varphi_0)_{\text{Zn}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}};$$

$$E = 0,337 + 0,763 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{0,3}{0,02} = 1,135 \text{ В.}$$

**4.** Залізний лист, загальна площа поверхні котрого  $1000 \text{ см}^2$ , використовують як катод для електролізу солі цинку. Якої товщини досягає шар цинку, що виділився на катоді за  $25 \text{ хв.}$ , якщо середня густина струму дорівнює  $2,5 \text{ А/дм}^2$ . Густина цинку  $7,15 \text{ г/см}^3$ .

*Розв'язання:* Маса цинку, що виділився на залізному електроді, будемо розраховувати з допомогою рівняння

$$m = \frac{zI\tau}{F},$$

для чого необхідно виконати деякі попередні розрахунки. Розрахуємо еквівалентну масу цинку

$$z = \frac{65,38}{2} = 32,69 \text{ г.}$$

Визначимо силу струму в процесі електролізу:

$$I = i \cdot S = 2,5 \cdot 10 = 25 \text{ А,}$$

а також тривалість електролізу

$$\tau = 25 \cdot 60 = 1500 \text{ с.}$$

Отже, маса цинку, що виділився на катоді, складає

$$m = \frac{32,69 \cdot 25 \cdot 1500}{96500} = 12,7 \text{ г.}$$

Знаючи масу та густину цинку, що виділився на катоді, знаходимо його об'єм

$$V = \frac{12,7}{7,15} = 1,776 \text{ см}^3.$$

Розраховуємо товщину шару цинку, що утворився на поверхні залізного листа:

$$\delta = \frac{1,776}{1000} = 1,776 \cdot 10^{-3} \text{ см.}$$



### 9.8.2 Завдання для самостійної роботи

1. Розрахуйте електричну провідність ( $1/R$ ) одномолярного розчину  $AgNO_3$  за 291 К, якщо відстань між електродами складає 5 см, площа кожного електроду – 2 см<sup>2</sup>. Еквівалентна електрична провідність цього розчину  $\lambda = 94,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{г-екв}$ .

Відповідь:  $1/R = 0,0377 \text{ См}$ .

2. Абсолютні швидкості руху іонів  $Sr^{2+}$  та  $Cl^-$  в розбавленому розчині за 291 К дорівнюють відповідно  $5,2 \cdot 10^{-8}$  і  $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$ . Визначте рухливості та числа переносу іонів в розчині  $SrCl_2$ .

Відповідь:  $l_k = 5,02 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ ;  $l_a = 6,56 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ ;  $t_+ = 0,185$ ;  $t_- = 0,815$ .

3. Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента



якщо термодинамічні активності іонів цинку (1) і кадмію (2) відповідно дорівнюють:  $a_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $a_2 = 0,2$ .

Відповідь: 0,43648 В.

4. Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента



якщо відповідні термодинамічні активності іонів дорівнюють

$$a_{Ti^{4+}} = 1; \quad a_{Ti^{3+}} = 1; \quad a_{Sn^{4+}} = 1 \quad a_{Sn^{3+}} = 1.$$

Напишіть рівняння реакції гальванічного елемента; установіть, самочинна чи ні дана реакція, якщо  $(\varphi_0)_{Ti^{4+}, Ti^{3+}} = 0,04 \text{ В}$ , а  $(\varphi_0)_{Sn^{4+}, Sn^{3+}} = 0,15 \text{ В}$ .

Відповідь: 0,11 В.

5. Через розчин міді сульфату проходить струм силою 1,5 А. Визначте теоретичний вихід міді на протязі 1 год.

Відповідь: 1,779 г.

6. Металевий предмет потрібно покрити шаром нікелю товщиною 0,3 мм. Площа поверхні предмету дорівнює 100 см<sup>2</sup>. Густина нікелю складає 9,0 г/см<sup>3</sup>. Скільки часу потрібно пропускати струм силою 3 А, якщо вихід за струмом складає 90 %.

Відповідь:  $\tau = 32906 \text{ с}$  (9 год., 8 хв., 26 с).

## 10 ДОДАТКИ

## 1 Термодинамічні властивості простих речовин, сполук та іонів у водних розчинах

Теплоємність для робочого інтервалу температур виражається рівняннями:

$$c_p^\circ = a + bT + c/T^2 \text{ або } c_p^\circ = a + bT + cT^2$$

Речовина	$\Delta H_f^\circ, 298,$ кДж/ моль	$S^\circ, 298,$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G_f^\circ, 298,$ кДж/ моль	$c_p^\circ, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c_p^\circ = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>-5</sup>	
<b>Прості речовини</b>								
Ag (кр.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273–1234
Al (кр.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	–	273–932
As (сірий)	0	35,61	0	24,74	23,28	5,74	–	298–800
Au (кр.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	–	298–1336
B (кр.)	0	5,86	0	11,09	16,78	9,04	-7,49	298–1700
Va-α	0	60,67	0	28,28	22,26	13,81	–	298–643
Va-β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{643} =$ 0,63	–	–	–	10,46	29,29	–	643–983
Be (кр.)	0	9,54	0	16,44	19,16	8,87	-4,77	298–1556
Bi (кр.)	0	56,90	0	26,02	18,79	22,59	–	298–544,5
Br (г.)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98	1,34	0,36	298–1000
					18,33	3,88	-0,84	1000–2500
							(с·10 <sup>6</sup> )	
Br <sup>-</sup> (г.)	-218,87	163,39	-238,67	20,79	20,79	–	–	До 20 000
Br <sub>2</sub> (р.)	0	152,21	0	75,69	75,69	–	–	298–332
Br <sub>2</sub> (г.)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298–1600
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11	9,12	13,22	-6,19	298–1200
C (графіт)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298–2500
C (г.)	716,67	157,99	671,28	20,84	20,80	–	–	298–1600
C <sub>2</sub> (г.)	830,86	199,31	774,86	43,21	30,67	3,97	10,19	298–2000
Ca-α	0	41,63	0	26,36	22,22	13,93	–	273–713
Cd-α	0	51,76	0	25,94	22,22	12,30	–	273–594
Cl (г.)	121,34	165,08	105,35	21,84	23,14	-0,67	-0,96	298–2000
Cl <sup>-</sup> (г.)	-233,63	153,25	-239,86	20,79	20,79	–	–	До 20 000
Cl <sub>2</sub> (г.)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298–3000
Co-α	0	30,04	0	24,81	19,83	16,75	–	298–700
Cr (кр.)	0	23,64	0	23,35	24,43	9,87	-3,68	298–2000
Cs (кр.)	0	84,35	0	31,38	31,38	–	–	273–301,8
Cu (кр.)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	–	298–1357
D (г.)	221,67	123,24	206,52	20,79	20,79	–	–	До 20 000
D <sub>2</sub> (г.)	0	144,86	0	29,20	28,58	0,88	1,96	298–1500
							(с·10 <sup>6</sup> )	
F (г.)	79,38	158,64	62,30	22,75	23,70	-3,21	–	298–500
					21,08	-0,10	2,67	500–3000
F <sup>-</sup> (г.)	-259,68	145,47	-266,61	20,79	20,79	–	–	До 20 000
F <sub>2</sub> (г.)	0	202,67	0	31,30	34,56	2,51	-3,51	298–2000
Fe-α	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	–	298–700
					-159,8	181,0	-332,4	700–1000

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Ga (кр.)	0	41,09	0	26,07	26,07	–	–	298–302,9
Ge (кр.)	0	31,09	0	23,35	25,02	3,43	–2,34	298–1210
H (г.)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	–	–	До 20 000
H <sup>+</sup> (г.)	1536,21	108,84	1517,00	20,79	20,79	–	–	До 20 000
H <sup>–</sup> (г.)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	–	–	До 20 000
H <sub>2</sub> (г.)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298–3000
Hg (р.)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298–629,9
Hg (г.)	61,30	174,85	31,80	20,79	20,79	–	–	До 4 000
I (г.)	106,76	180,67	70,21	20,79	20,07	0,68	0,46	298–3000
I <sup>–</sup> (г.)	–195,02	169,15	–221,92	20,79	20,79	–	–	До 20 000
I <sub>2</sub> (кр.)	0	116,14	0	54,44	40,12	49,79	–	298–385
I <sub>2</sub> (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	–0,71	298–3000
In (кр.)	0	57,82	0	26,74	20,25	21,59	–	298–430
K (кр.)	0	64,18	0	29,58	5,61	81,17	–	298–335
La (кр.)	0	56,90	0	27,82	25,80	6,70	–	298–1153
Li (кр.)	0	28,24	0	24,73	6,86	46,44	–3,51	298–450
Mg (кр.)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	–0,42	298–920
Mn– $\alpha$	0	32,01	0	26,28	23,85	14,14	–1,59	298–980
Mo (кр.)	0	28,62	0	24,06	21,67	6,95	–	298–2890
N <sub>2</sub> (г.)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	–	298–2500
Na (кр.)	0	51,21	0	28,24	16,82	37,82	–	298–371
Na (р.)	$\Delta H^{\text{пл.}}_{371} =$ 2,60	–	–	–	–	–	–	–
Ni– $\alpha$	0	29,87	0	26,07	16,99	29,46	–	298–633
Ni– $\beta$	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{643}$ = 0,38	–	–	–	25,10	7,53	–	633–1725
O (г.)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298–3000
O <sup>+</sup> (г.)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	–	–	298–2500
O <sup>–</sup> (г.)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	–0,02	0,75	298–3000
O <sub>2</sub> (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	–3,77	298–3000
O <sub>3</sub> (г.)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	–9,04	298–1500
P (біл.)	0	41,09	0	23,82	23,82	–	–	273–317
P (р.)	$\Delta H^{\text{пл.}}_{317,3}$ = 0,66	–	–	–	26,33	–	–	317–550
P (кр.)	–17,45	22,80	–12,00	21,39	16,95	14,89	–	298–870
P <sub>2</sub> (г.)	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	–4,31	298–2000
Pb (кр.)	0	64,81	0	26,82	24,23	8,71	–	298–601
Pb (р.)	$\Delta H^{\text{пл.}}_{601} =$ 4,77	–	–	–	32,49	–3,09	–	601–1200
Pt (кр.)	0	41,55	0	25,86	24,02	5,61	–	298–2000
Ra (кр.)	0	(71,2)	0	(27,2)	–	–	–	–
Rb (кр.)	0	76,23	0	30,88	30,88	–	–	298–310

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
S монокл.)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368–392
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273–368
S (г.)	278,81	167,75	238,31	23,67	–	–	–	–
S <sub>2</sub> (г.)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	–3,51	298–2000
Sb (кр.)	0	45,69	0	25,23	23,10	7,28	–	273–900
Se (кр.)	0	42,44	0	25,36	18,95	23,01	–	273–490
Si (кр.)	0	18,83	0	19,99	22,82	3,86	–3,54	298–1685
Sn (біл.)	0	51,55	0	26,99	21,59	18,10	–	298–505
Sn (р.)	$\Delta H^{\circ}_{\text{плав}}_{505}$ = 7,03	–	–	–	21,54	6,15	12,88	505–800
Sr (кр.)	0	55,69	0	26,36	22,22	13,89	–	298–830
Te (кр.)	0	49,50	0	25,71	19,12	22,09	–	298–720
Th– $\alpha$	0	53,39	0	27,32	23,56	12,72	–	298–1600
Ti– $\alpha$	0	30,63	0	25,02	21,10	10,54	–	298–1155
Tl– $\alpha$	0	64,18	0	26,32	22,01	14,48	–	273–500
U– $\alpha$	0	50,29	0	27,66	16,19	30,63	2,05	298–940
W (кр.)	0	32,64	0	24,27	22,91	4,69	–	298–2500
Zn (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	–	273–690
Zr– $\alpha$	0	38,99	0	25,44	21,97	11,63	–	298–1135
<b>Неорганічні сполуки</b>								
AgBr (кр.)	–100,42	107,11	–97,02	52,30	33,18	64,43	–	298–700
AgCl (кр.)	–126,78	96,23	–109,54	50,79	62,26	4,18	–11,30	298–725
AgI– $\alpha$	–61,92	115,48	–66,35	54,43	24,35	100,83	–	298–420
AgNO <sub>3</sub> – $\alpha$	–124,52	140,92	–33,60	93,05	36,65	189,12	–	298–433
Ag <sub>2</sub> O (кр.)	–30,54	121,75	–10,90	65,86	55,48	29,46	–	298–500
Ag <sub>2</sub> S– $\alpha$	–31,80	143,51	–39,70	76,53	64,60	39,96	–	298–449
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	–715,88	200,00	–618,36	131,38	96,65	116,73	–	298–597
AlBr <sub>3</sub> (кр.)	–513,38	180,25	–490,60	100,50	49,95	169,58	–	298–370
AlCl <sub>3</sub> (кр.)	–704,17	109,29	–628,58	91,00	77,12	47,83	–	273–453
AlF <sub>3</sub> – $\alpha$	–1510,42	66,48	–1431,15	75,10	72,26	45,86	–9,62	298–727
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	–1675,69	50,92	–1582,27	79,04	114,55	12,89	–34,31	298–1800
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (кр.)	–3441,80	239,20	–3100,87	259,41	366,31	62,59	–112,5	298–1100
AsCl <sub>3</sub> (р.)	–305,01	216,31	–259,16	133,47	–	–	–	–
AsCl <sub>3</sub> (г.)	–270,34	328,82	–258,04	75,48	82,09	1,00	–5,94	298–2000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (клаудети т)	–653,37	122,72	–577,03	112,21	59,83	175,73	–	298–582
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (арсеноли т)	–656,89	108,32	–576,16	95,65	35,02	203,34	–	298–548
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.)	–921,32	105,44	–478,69	116,52	–	–	–	–

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
BCl <sub>3</sub> (г.)	-402,96	298,08	-387,98	62,63	70,54	11,97	-10,21	298-1000
BF <sub>3</sub> (г.)	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46	52,05	28,03	-8,87	298-1000
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1270,43	53,84	-1191,29	62,76	36,53	106,32	-5,48	298-723
BaCO <sub>3</sub> (кр.)	-1210,85	112,13	-1132,77	85,35	86,90	48,95	-11,97	298-1040
BaCl <sub>2</sub> (кр.)	-859,39	123,64	-811,71	75,31	71,13	13,97	-	298-1195
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-992,07	213,80	-797,23	151,63	125,73	149,37	-16,78	298-868
BaO (кр.)	-553,54	70,29	-525,84	46,99	53,30	4,35	-8,28	298-1270
Ba(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-943,49	100,83	-855,42	97,91	70,71	91,63	-	298-681
BaSO <sub>4</sub> (кр.)	-1458,88	132,21	-1348,43	102,09	141,42	0	-35,27	298-1300
BeO (кр.)	-598,73	14,14	-569,54	25,56	35,35	16,74	-13,26	298-1175
BeSO <sub>4</sub> (кр.)	-1200,81	77,97	-1089,45	85,69	71,78	99,69	-13,78	298-863
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-570,70	151,46	-490,23	113,8	103,51	33,47	-	298-978
CO (г.)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500
CO <sub>2</sub> (г.)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
COCl <sub>2</sub> (г.)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
COS (г.)	-141,70	231,53	-168,94	41,55	48,12	8,45	-8,20	298-1800
CS <sub>2</sub> (р.)	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-	-
CS <sub>2</sub> (г.)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298-1800
CaC <sub>2</sub> -α	-59,83	69,96	-64,85	62,72	68,62	11,88	-8,66	298-720
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298-1200
CaCl <sub>2</sub> (кр.)	-795,92	108,37	-749,43	72,59	71,88	12,72	-2,51	298-1055
CaF <sub>2</sub> -α	-1220,89	68,45	-1168,46	67,03	59,83	30,46	1,97	298-1000
CaHPO <sub>4</sub> (кр.)	-1808,56	111,38	-1675,38	110,04	138,41	55,10	-40,38	298-1000
CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (кр.)	-2397,46	189,45	-2148,60	197,07	-	-	-	-
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-3114,57	189,54	-2811,81	-	-	-	-	-
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (кр.)	-3408,29	259,83	-3057,00	258,82	-	-	-	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-938,76	193,30	-743,49	149,33	122,88	153,97	-17,28	298-800
CaO (кр.)	-653,09	38,07	-603,46	42,05	42,62	4,52	-6,95	298-1800
Ca(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,00	298-600
CaS (кр.)	-476,98	55,61	-471,93	47,49	42,68	15,90	-	298-1000
CaSO <sub>4</sub> (ангідрит)	-1436,28	106,69	-1323,90	99,66	70,21	98,74	-	298-1400
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -α	-4120,82	235,98	-3884,9	227,82	201,84	166,02	-20,92	298-1373
CdCl <sub>2</sub> (кр.)	-390,74	115,27	-343,24	73,22	61,25	40,17	-	298-841
CdO (кр.)	-258,99	54,81	-229,33	43,64	48,24	6,38	-4,90	298-1500

Речовина	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ , кДж/ моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ , кДж/ моль	$c_{p, 298}^{\circ}$ , Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c_{p}^{\circ} = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>-5</sup>	
CdS (кр.)	-156,90	71,13	-153,16	47,32	53,97	3,77	-	298-1273
CdSO <sub>4</sub> (кр.)	-934,41	123,05	-823,88	99,62	77,32	77,40	-	298-1273
ClO <sub>2</sub> (г.)	104,60	257,02	122,34	41,84	48,28	7,53	-7,74	298-1500
Cl <sub>2</sub> O (г.)	75,73	266,23	93,40	45,44	53,18	3,35	-7,78	298-2000
CoCl <sub>2</sub> (кр.)	-312,54	109,29	-269,69	78,49	60,29	61,09	-	298-1000
CoSO <sub>4</sub> (кр.)	-867,76	113,39	-760,83	103,22	-	-	-	-
CrCl <sub>3</sub> (кр.)	-556,47	123,01	-486,37	91,80	79,50	41,21	-	298-1218
CrO <sub>3</sub> (кр.)	-590,36	73,22	-513,44	69,33	82,55	21,67	-17,49	298-470
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1140,56	81,17	-1058,97	104,52	119,37	9,20	-15,65	298-1800
CsCl (кр.)	-442,83	101,18	-414,61	52,63	49,79	9,54	-	298-918
CsI (кр.)	-336,81	125,52	-331,77	51,88	48,53	11,21	-	298-894
CsOH (кр.)	-406,68	77,82	-354,71	-	-	-	-	-
CuCl (кр.)	-137,24	87,02	-120,06	48,53	38,27	34,38	-	298-703
CuCl <sub>2</sub> (кр.)	-205,85	108,07	-161,71	71,88	67,44	17,56	-	298-766
CuO (кр.)	-162,00	42,63	-134,26	42,30	43,83	16,77	-5,88	298-1359
CuS (кр.)	-53,14	66,53	-53,58	47,82	44,35	11,05	-	298-1273
CuSO <sub>4</sub> (кр.)	-770,90	109,20	-661,79	98,87	78,53	71,96	-	298-900
Cu <sub>2</sub> O (кр.)	-173,18	92,93	-150,56	63,64	56,57	29,29	-	298-1500
Cu <sub>2</sub> S (кр.)	-79,50	120,92	-86,27	76,32	39,25	130,54	-	298-376
D <sub>2</sub> O (р.)	-294,60	75,90	243,47	84,31	-	-	-	-
D <sub>2</sub> O (г.)	-249,20	198,23	-234,55	34,27	-	-	-	-
FeCO <sub>3</sub> (кр.)	-738,15	95,40	-665,09	83,26	48,66	112,13	-	298-855
FeO (кр.)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	50,80	8,61	-3,31	298-1650
FeS-α	-100,42	60,29	-100,78	50,54	0,502	167,36	-	298-411
FeS-β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{411}$ = 4,39	-	-	-	50,42	11,42	-	411-1468
FeSO <sub>4</sub> (кр.)	-927,59	107,53	-819,77	100,58	-	-	-	-
FeS <sub>2</sub> (кр.)	-177,40	52,93	-166,05	61,17	74,81	5,52	-12,76	298-1000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-1289	298-1000
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	-	298-866
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1089,10	84,98	-998,24	92,05	112,88	15,44	21,00	298-2068
GeO <sub>2</sub> (гексаг.)	-554,71	55,27	-500,79	52,09	68,91	9,83	-17,70	298-1390
GeO <sub>2</sub> (тетраг.)	-580,15	39,71	-521,59	50,17	66,61	11,59	-17,74	298-1300
HBr (г.)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298-1600
HCN (г.)	132,00	201,71	121,58	35,90	39,37	11,30	-6,02	298-2500
HCl (г.)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298-2000
HD (г.)	0,32	143,70	-1,47	29,20	29,25	-1,15	2,50	298-1500
HF (г.)	-273,30	173,67	-275,41	29,14	26,90	3,43	1,09	298-2500
HI (г.)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298-2000

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
HNCS (г.)	127,61	248,03	112,89	46,40	26,48	76,99	-34,18 ( $c \cdot 10^6$ )	298–1000
HNO <sub>3</sub> (р.)	-173,00	156,16	-79,90	109,87	–	–	–	–
HNO <sub>3</sub> (г.)	-133,91	266,78	-73,78	54,12	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O (кр.)	-291,85	(39,33)	–	–	4,41	109,50	46,47 ( $c \cdot 10^6$ )	100–273
H <sub>2</sub> O (р.)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273–380
H <sub>2</sub> O (г.)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298–2500
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р.)	-187,86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	–	298–450
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г.)	-135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88	298–1500
H <sub>2</sub> S (г.)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	–	298–1800
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (р.)	-813,99	156,90	-690,14	138,91	156,90	28,30	-23,46	298–553
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (кр.)	-1279,05	110,50	-1119,20	106,06	46,83	189,24	–	298–316
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (р.)	-1266,90	200,83	-1134,00	106,10	–	–	–	–
HgBr <sub>2</sub> (кр.)	-169,45	170,31	-152,22	75,32	66,58	29,29	–	298–514
HgCl <sub>2</sub> (кр.)	-228,24	140,02	-180,90	73,91	69,99	20,28	-1,89	298–550
HgI <sub>2</sub> - $\alpha$	-105,44	184,05	-103,05	78,24	72,84	16,74	–	273–403
HgO	-90,88	70,29	-58,66	44,88	36,04	29,64	–	298–800
(червон.) HgS	-58,99	82,42	-51,42	48,41	43,84	15,27	–	298–800
(червон.) Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (кр.)	-207,07	217,70	-181,35	–	–	–	–	–
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (кр.)	-256,06	192,76	-210,81	101,70	92,47	30,96	–	273–798
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (червон.)	-744,65	200,71	-627,51	131,96	–	–	–	–
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-925,92	107,95	-831,98	92,05	–	–	–	–
In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (кр.)	-2725,50	302,08	-2385,87	275,00	200,20	251,04	–	298–943
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-2465,00	204,50	-2235,00	193,00	234,10	82,34	-58,41	298–1000
KBr (кр.)	-393,80	95,94	-380,60	52,30	48,37	13,89	–	298–543
KCl (кр.)	-438,68	82,55	-408,93	51,49	41,38	21,76	3,22	298–1000
KClO <sub>3</sub> (кр.)	-391,20	142,97	-289,80	100,25	–	–	–	–
KClO <sub>4</sub> (кр.)	-430,12	151,04	-300,58	112,40	–	–	–	–
KI (кр.)	-327,90	106,40	-323,18	53,00	38,84	28,92	4,93	298–955
KMnO <sub>4</sub> (кр.)	-828,89	171,54	-729,14	117,57	–	–	–	–
KNO <sub>3</sub> - $\alpha$	-492,46	132,88	-392,75	96,29	60,88	118,83	–	273–401
KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22	65,60	42,66	76,96	–	298–522
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр.)	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44	80,29	109,04	–	630–1171
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (кр.)	-1385,74	200,00	-1277,84	146,00	123,72	74,89	–	298–939
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (кр.)	-2067,27	292,21	-1887,85	219,70	153,38	229,29	–	298–671
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1433,69	175,56	-1316,04	130,01	120,37	99,58	-17,82	298–856

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>-5</sup>	
LaCl <sub>3</sub> (кр.)	-1070,68	144,35	-997,07	103,60	97,19	21,46	-	298-1128
LiCl (кр.)	-408,27	59,30	-384,30	48,39	41,42	23,40	-	298-883
LiNO <sub>3</sub>	-482,33	71,13	-374,92	83,26	38,37	150,62	-	273-523
LiOH (кр.)	-484,67	42,78	-439,00	49,58	50,17	34,48	9,50	298-744
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр.)	-1216,00	90,16	-1132,67	96,20	42,53	177,34	-	298-623
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1435,86	114,00	-1321,28	117,60	118,95	93,34	-27,20	298-505
MgCO <sub>3</sub> (кр.)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298-750
MgCl <sub>2</sub>	-644,80	89,54	-595,30	71,25	79,08	5,94	-8,62	298-900
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298-3000
Mg(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	-	298-541
MgSO <sub>4</sub> (кр.)	-1287,42	91,55	-1173,25	95,60	106,44	46,28	-21,90	298-1400
MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O (кр.)	-3089,50	348,10	-2635,10	348,10	-	-	-	-
MnCO <sub>3</sub> (кр.)	-881,66	109,54	-811,40	81,50	92,01	38,91	-19,62	298-700
MnCl <sub>2</sub> (кр.)	-481,16	118,24	-440,41	72,97	75,48	13,22	-5,73	298-923
MnO (кр.)	-385,10	61,50	-363,34	44,10	46,48	8,12	-3,68	298-1800
MnO <sub>2</sub> (кр.)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	-16,23	298-523
MnS (кр.)	-214,35	80,75	-291,36	49,92	47,70	7,53	-	298-1800
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-957,72	110,46	-879,91	107,50	-	-	-	-
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	-1387,60	154,81	-1282,91	148,08	144,93	45,27	-9,20	298-1445
NH <sub>3</sub> (р.)	-69,87	-	-	-	-	-	-	-
NH <sub>3</sub> (г.)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298-1800
NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) (кр.)	-2353,50	216,31	-2039,80	226,40	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> Cl-β	-314,22	95,81	-203,22	84,10	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (кр.)	-365,43	151,04	-183,93	139,33	-	-	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1180,31	220,08	-901,53	187,30	103,60	280,80	-	298-600
NO (г.)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298-2500
NOCl (г.)	52,59	263,50	66,37	39,37	44,89	7,70	-6,95	298-2000
NO <sub>2</sub> (г.)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298-1500
N <sub>2</sub> O (г.)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298-2000
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г.)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	-14,90	298-1000
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (г.)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298-2000
NaAlO <sub>2</sub> (кр.)	-1133,03	70,29	-1069,20	73,30	87,95	17,70	-17,74	298-1900
NaBr (кр.)	-361,41	86,82	-349,34	51,90	47,92	13,31	-	-
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (кр.)	-710,40	123,10	-608,96	80,33	-	-	-	-
NaCl (кр.)	-411,12	72,13	-384,13	50,81	45,94	16,32	-	298-1070
NaF (кр.)	-573,63	51,30	-543,46	46,86	43,51	16,23	-1,38	298-1265



Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
NaHCO <sub>3</sub> (кр.)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	-	298-500
NaI (кр.)	-287,86	98,32	-284,59	52,50	48,88	12,05	-	298-933
NaNO <sub>3</sub> -α	-466,70	116,50	-365,97	93,05	25,69	225,94	-	298-550
NaOH-α	-426,35	64,43	-380,29	59,66	7,34	125,00	13,38	298-566
NaOH (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{595} = 6,36$	-	-	-	89,58	-5,86	-	595-1000
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (кр.)	-3276,70	189,50	-3081,80	186,80	206,10	77,09	37,49	298-1000
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -α	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,60	-	298-723
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{1127} = 33,00$	-	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O (кр.)	-4077	2172	-3906	536	-	-	-	-
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (кр.)	-1544,90	127,57	1394,24	116,94	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (кр.)	-1754,86	150,60	-1615,25	135,28	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O (кр.)	-417,98	75,06	-379,26	68,89	77,11	19,33	-12,59	298-1000
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -α	-513,21	94,81	-449,81	90,89	74,00	56,66	-	298-785
Na <sub>2</sub> S (кр.)	-374,47	79,50	-358,13	84,93	82,89	6,86	-	298-1250
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (кр.)	-1089,43	146,02	-1001,21	120,08	107,11	43,51	-	298-1000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -α	-1387,21	149,62	-1269,50	128,35	82,32	154,36	-	298-522
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{522} = 10,81$	-	-	-	145,05	54,60	-	522-980
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -γ	$\Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}_{920} = 0,33$	-	-	-	142,68	59,31	-	980-1157
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O (кр.)	-4324,75	591,87	-3644,09	547,46	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{1157} = 23,01$	-	-	-	197,40	-	-	1157-2000
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1117,13	(225)	-1043)	145,98	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (кр.)	-2849,72	214,64	-2696,29	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (кр.)	-1561,43	113,76	-1467,50	11,81	130,29	40,17	-27,07	298-1362
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{1361} = 51,80$	-	-	-	177,32	-	-	1362-2000
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (скло)	-1541,64	-	-	179,20	179,20	-	-	298-2000
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -α	-2470,07	164,05	-2324,39	156,50	185,69	70,54	-44,64	298-951
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{951} = 0,42$	-	-	-	292,88	-	-	951-1147
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{1147} = 35,56$	-	-	-	261,21	-	-	1147-2000
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (скло)	-2443,04	-	-	-	-	-	-	-

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>-5</sup>	
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -α	-3309,54	283,49	-3158,53	219,51	172,27	158,45	-	298-834
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{834} =$ 9,29	-	-	-	151,49	144,29	-	834-1279
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{1279} =$ 107,28	-	-	-	396,22	-	-	1279-2500
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (кр.)	-1924,64	224,68	-1811,31	153,57	136,10	67,00	-	298-1600
Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (кр.)	-2106,64	195,81	-1976,07	184,72	162,59	74,22	-	298-1393
NiCl <sub>2</sub> (кр.)	-304,18	98,07	-258,03	71,67	73,27	13,23	-4,98	298-1300
NiO-α	-239,74	37,99	-211,60	44,31	-20,88	157,23	16,28	298-525
NiS (кр.)	-79,50	52,97	-76,87	47,11	38,70	26,78	-	273-597
NiSO <sub>4</sub> (кр.)	-873,49	103,85	-763,76	97,70	125,94	41,51	-	298-1200
PCl <sub>3</sub> (р.)	-320,91	218,49	-274,08	131,38	131,38	-	-	298-340
PCl <sub>3</sub> (г.)	-287,02	311,71	-267,98	71,84	80,11	3,10	7,99	298-1000
PCl <sub>5</sub> (кр.)	-445,89	170,80	-318,36	(138)	(138)	-	-	298-432
PCl <sub>5</sub> (г.)	-374,89	364,47	-305,10	112,97	129,49	2,93	-16,40	298-1500
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (р.)	(-1097)	(142)	(-1023)	144,4	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.)	-1507,2	140,3	-1371,7	(41,8)	35,06	22,61	-	(298-500)
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (кр.)	-2984,03	228,86	-2697,60	211,71	93,30	407,19	-	298-630
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (г.)	-2894,49	394,55	-2657,46	190,79	-	-	-	-
PbBr <sub>2</sub> (кр.)	-282,42	161,75	-265,94	80,54	77,78	9,20	-	298-640
PbCO <sub>3</sub> (кр.)	-699,56	130,96	-625,87	87,45	51,84	119,66	-	298-800
PbCl <sub>2</sub> (кр.)	-359,82	135,98	-314,56	76,99	66,78	33,47	-	298-768
PbCl <sub>2</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{768} =$ 23,85	-	-	-	104,18	-	-	768-1226
PbCl <sub>2</sub> (г.)	-173,64	315,89	-182,02	55,23	56,62	0,96	-	298-2000
PbI <sub>2</sub> (кр.)	-175,23	175,35	-173,56	81,17	75,31	19,66	-	298-680
PbO (жовт.)	-217,61	68,70	-188,20	45,77	37,87	26,78	-	298-1000
PbO (черв.)	-219,28	66,11	-189,10	45,81	36,15	32,47	-	298-760
PbO <sub>2</sub> (кр.)	-276,56	71,92	-217,55	64,77	53,14	32,64	-	298-1000
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	-723,41	211,29	-606,17	146,86	177,49	34,39	-29,29	298-1500
PbS (кр.)	-100,42	91,21	-98,77	49,48	46,74	9,20	-	298-1392
PbS (г.)	122,34	251,33	76,25	35,10	37,32	-2,05	-	1609-2400
PbSO <sub>4</sub> (кр.)	-920,48	148,57	-813,67	103,22	45,86	129,70	17,57	298-1100
PtCl <sub>2</sub> (кр.)	-106,69	219,79	-93,35	(75,52)	67,78	25,98	-	298-854
PtCl <sub>4</sub> (кр.)	-229,28	267,88	-163,80	(150,86)	112,21	129,70	-	298-600
RaCl <sub>2</sub> (кр.)	-887,6	144,4	(-842,9)	(80,25)	77,04	10,9	-	298-1000
Ra(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-992,27	217,71	(-795,5)	-	-	-	-	-
RaO (кр.)	-544	(71)	(-513)	(46,5)	44,0	8,4	-	298-1000
RaSO <sub>4</sub> (кр.)	-1473,75	142,35	(-1363,2)	-	-	-	-	-
SO <sub>2</sub> (г.)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (р.)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-	219-342
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г.)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	298-1000

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
SO <sub>3</sub> (г.)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98 91,28	11,75 -3,84	-16,37 -119,6	298-1300 1000-2000
SbCl <sub>3</sub> (кр.)	-381,16	183,26	-322,45	110,46	43,10	213,80	-	273-346
SbCl <sub>3</sub> (г.)	-311,96	338,49	-299,54	77,40	83,05	0,00	-4,98	298-1000
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-715,46	132,63	-636,06	111,76	92,05	66,11	-	298-930
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.)	-1007,51	125,10	-864,74	117,61	45,86	241,04	-	298-500
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (кр.)	-1417,12	282,00	1263,10	223,80	-	-	-	-
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (чорн)	-157,74	181,59	-156,08	123,22	101,29	55,23	-	273-820
SiCl <sub>4</sub> (р.)	-687,85	239,74	-620,75	145,27	145,27	-	-	198-330
SiCl <sub>4</sub> (г.)	-657,52	330,95	-617,62	90,37	101,46	6,86	-11,51	298-1000
SiF <sub>4</sub> (г.)	-1614,94	282,38	-1572,66	73,64	91,46	13,26	-19,66	298-1000
SiH <sub>4</sub> (г.)	34,73	204,56	57,18	42,89	46,26	36,76	-12,77	298-1500
SiO <sub>2</sub> (кварц- $\alpha$ )	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298-846
SiO <sub>2</sub> (кварц- $\beta$ )	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{846} =$ 0,63	-	-	-	60,29	8,12	-	846-2000
SiO <sub>2</sub> (тридиміт- $\alpha$ )	-909,06	43,51	-855,29	44,60	13,68	103,76	-	298-390
SiO <sub>2</sub> (тридиміт- $\beta$ )	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{390} =$ 0,29	-	-	-	57,07	11,05	-	290-2000
SiO <sub>2</sub> (кристобаліт- $\alpha$ )	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	-	298-515
SiO <sub>2</sub> (кристобаліт- $\beta$ )	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{515} =$ 1,30	-	-	-	60,25	8,54	-	515-2000
SiO <sub>2</sub> (скло)	-903,46	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,44	298-2000
SnCl <sub>2</sub> (кр.)	-330,95	131,80	-288,40	75,58	50,63	83,68	-	298-520
SnCl <sub>2</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плавл}}_{520} =$ 14,52	-	-	-	96,23	-	-	520-925
SnCl <sub>4</sub> (р.)	-528,86	258,99	-457,74	165,27	165,27	-	-	298-388
SnCl <sub>4</sub> (г.)	-489,11	364,84	-449,55	98,32	106,98	0,84	-7,82	298-1000
SnO (кр.)	-285,98	56,48	-256,88	44,35	39,96	14,64	-	298-1200
SnO (г.)	20,85	232,01	-2,39	31,76	35,23	1,34	-3,51	298-2000
SnO <sub>2</sub> (кр.)	-580,74	52,30	-519,83	52,59	73,85	10,04	-21,59	298-1500
SnS- $\alpha$	-110,17	76,99	-108,24	49,25	35,69	31,30	3,77	298-875
SnS- $\beta$	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{875} =$ 0,67	-	-	-	40,96	15,65	-	875-1150
SrO (кр.)	-592,04	54,39	-562,10	45,03	50,75	5,27	-6,49	298-1800
SrSO <sub>4</sub> (кр.)	-1444,74	117,57	-1332,42	107,79	91,20	55,65	-	298-1600
TeCl <sub>4</sub> (кр.)	-323,84	200,83	-236,00	138,49	138,49	-	-	298-500
TeF <sub>6</sub> (г.)	-1369,00	335,89	-1273,11	117,32	152,08	3,10	-31,71	298-2000
TeO <sub>2</sub> (кр.)	-323,42	74,06	-269,61	63,88	65,19	14,56	-5,02	298-1000
Th(OH) <sub>4</sub> (кр.)	-1764,7	134	-1588,6	-	-	-	-	-
ThO <sub>2</sub> (кр.)	-1226,75	65,23	-1169,15	61,76	66,27	12,05	-6,69	298-2000

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль·К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
ThS <sub>2</sub> (кр.)	-627,60	96,23	-621,34	74,67	71,80	9,62	-	298–2180
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-2541,36	148,11	-2306,04	173,46	104,60	230,96	-	298–900
TiCl <sub>4</sub> (р.)	-804,16	252,40	-737,32	145,20	142,79	8,71	-0,16	298–410
TiCl <sub>4</sub> (г.)	-763,16	354,80	-726,85	95,45	107,18	0,47	-10,55	298–2000
TiO <sub>2</sub> (рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298–2140
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63	298–2000
TiCl (кр.)	-204,18	111,29	-184,98	52,70	50,21	8,37	-	298–700
TiCl (г.)	-68,41	256,06	-92,38	36,23	37,40	0,00	-1,05	298–2000
Tl <sub>2</sub> O (кр.)	-167,36	134,31	-138,57	68,54	56,07	41,84	-	298–850
UF <sub>4</sub> (кр.)	-1910,37	151,67	-1819,74	115,98	107,53	29,29	-0,25	298–1309
UF <sub>4</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{1309} =$ 58,6	-	-	-	133,98	37,68	-	1309–1500
UF <sub>4</sub> (г.)	-1591,55	349,36	-1559,87	90,79	-	-	-	-
UF <sub>6</sub> (кр.)	-2188,23	227,61	-2059,82	167,49	52,72	384,93	-	273–337
UF <sub>6</sub> (р.)	$\Delta H^{\text{плав}}_{337} =$ 19,22	-	-	-	198,32	-	-	337–450
UF <sub>6</sub> (г.)	-2138,61	377,98	-2055,03	129,74	151,04	5,44	-20,38	298–1000
UO <sub>2</sub> (кр.)	-1084,91	77,82	-1031,98	63,71	80,33	6,78	-16,57	298–1500
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (кр.)	-1637,20	135,56	-1541,06	130,05	222,88	8,62	-19,92	298–1500
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-1348,99	276,33	-1114,76	-	-	-	-	-
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (кр.)	-3574,81	282,42	-3369,50	237,24	282,42	36,94	-49,96	298–900
WO <sub>3</sub> (кр.)	-842,91	75,90	-764,11	72,79	87,65	16,17	-17,50	298–1050
WS <sub>2</sub> (кр.)	-259,41	64,85	-249,98	63,55	68,63	15,61	-8,66	298–1500
ZnCO <sub>3</sub> (кр.)	-812,53	80,33	-730,66	80,80	38,91	138,07	-	298–500
ZnCl <sub>2</sub> (кр.)	-415,05	111,46	-369,39	67,53	60,67	23,01	-	298–590
ZnCl <sub>2</sub> (г.)	-265,68	276,56	-269,24	56,90	60,25	0,84	-	1005–2000
ZnO (кр.)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12	298–1600
ZnS (кр.)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298–1290
ZnSO <sub>4</sub> (кр.)	-981,36	110,54	-870,12	99,06	76,36	76,15	-	298–1020
Zn(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-645,43	76,99	-555,92	74,27	-	-	-	-
ZrCl <sub>4</sub> (кр.)	-979,77	181,42	-889,27	119,77	124,97	14,14	-8,37	298–607
ZrCl <sub>4</sub> (г.)	-869,31	368,19	-834,50	98,32	107,46	0,29	-8,26	607–2000
ZrO <sub>2</sub> - $\alpha$	-1097,46	50,36	-1039,72	56,05	69,62	7,53	-14,06	298–1480

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль· К)	$\Delta G^{\circ}_f,$ 298, кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К )	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
<b>Органічні сполуки</b>								
<i>Вуглеводні</i>								
CH <sub>4</sub> (г.) метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298–1500
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.) етилен	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298–1500
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.) етан	-84,67	229,49	32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298–1500
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г.) пропадієн (аллен)	192,13	243,93	202,36	58,99	13,05	175,31	-71,17	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г.) пропен	20,41	266,94	62,70	63,89	12,44	188,38	-47,60	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г.) циклопроп ан	53,30	237,44	104,38	55,94	-14,94	268,91	-105,9	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г.) пропан	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48	298–1500
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г.) 1,2-бутадіє н	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74	234,43	-84,73	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г.) 1,3-бутадіє н (дивініл)	110,16	278,74	150,64	79,54	8,08	273,22	-111,75	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) 1-бутен	-0,13	305,60	71,26	85,65	21,47	258,40	-80,84	198–1500
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) 2-бутен, цис-	-6,99	300,83	65,82	78,91	-2,72	307,11	-111,29	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) 2-бутен, транс-	-11,17	296,48	62,94	87,82	20,78	250,88	-75,93	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) 2-метилпр опен	-16,90	293,59	58,07	89,12	22,30	252,07	-75,90	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) циклобутан	26,65	265,39	110,03	72,22	-24,43	365,97	-140,88	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) бутан	-126,15	310,12	-17,19	97,45	18,23	303,56	-92,65	298–1500
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) 2-метил пропен (ізобутан)	-134,52	294,64	-20,95	96,82	9,61	344,79	-128,83	298–1000

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль· К)	$\Delta G^{\circ}_f,$ 298, кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль·К )	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup>	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (г.) 2-метил-1, 3-бутадиєн (ізопрен)	75,73	315,64	145,84	104,60	14,23	345,60	-138,49	298-1000
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (р.) циклопента н	-105,97	204,40	36,22	126,82	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (г.) циклопента н	-77,24	292,88	38,57	83,01	-42,43	475,30	-182,51	298-1000
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (р.) пентан	-173,33	262,85	-9,66	172,90	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) пентан	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90	425,93	-154,39	298-1000
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (р.) 2-метилбут ан (ізопентан)	-179,28	260,37	-14,86	164,85	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) 2-метилбут ан (ізопентан)	-154,47	343,59	-14,87	118,78	2,05	439,32	-160,54	298-1000
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) 2,2-димети л-пропан (неопентан )	-165,98	306,39	-15,29	121,63	-0,75	463,59	-179,16	298-1000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (р.) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	-	281-353
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г.) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298-1000
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (р.) циклогекса н	-156,23	204,35	26,60	156,48	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (г.) циклогекса н	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71	598,77	-230,00	298-1000
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (р.) гексан	-198,82	296,02	-4,41	194,93	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (г.) гексан	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66	505,85	-184,43	298-1000
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (р.) толуол	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62	326,98	-	281-382
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (г.) толуол	50,00	320,66	122,03	103,64	-21,59	476,85	-190,33	298-1000
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (р.) гептан	-224,54	328,79	0,73	138,91	-	-	-	-

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль· К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль· К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup>	
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> (г.) етинилбен- зол (фенил- ацетилен)	327,27	321,67	361,80	114,89	-1,97	449,49	-191,59	298–1000
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (р.) фенилетиле н (стирол)	103,89	237,57	202,41	182,59	–	–	–	–
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (г.) фенилетиле н (стирол)	147,36	345,10	213,82	122,09	-7,32	494,42	-202,92	298–1000
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (р.) етилбензол	-12,48	255,35	119,65	186,56	–	–	–	–
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (г.) етилбензол	29,79	360,45	130,59	128,41	-15,61	548,82	-220,37	298–1000
o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (р.) o-ксилол	-24,43	246,02	110,48	187,86	–	–	–	–
o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (г.) o-ксилол	19,00	352,75	122,09	133,26	0,04	504,59	-193,55	298–1000
m-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (р.) m-ксилол	-25,42	252,17	107,66	183,26	–	–	–	–
n-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (р.) n-ксилол	-24,43	247,69	109,98	183,68	–	–	–	–
n-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (г.) n-ксилол	17,95	352,42	121,14	126,86	-10,67	521,03	-200,66	298–1000
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (р.) октан	-249,95	360,79	6,40	254,14	–	–	–	–
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (г.) октан	-208,45	466,73	16,32	188,87	11,84	666,51	-244,93	198–1000
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (кр.) нафталін	78,07	166,90	201,08	165,27	–	–	–	–
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (р.) нафталін	(97)	251,63	(195)	–	(180)	–	–	352–490
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (г.) нафталін	150,96	335,64	223,66	132,55	-26,48	609,48	-255,01	298–1000
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (г.) азулен	279,91	337,86	351,95	128,41	-34,85	627,06	-264,85	298–1000
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (кр.) дифенил	100,50	205,85	254,24	197,07	–	–	–	–
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (р.) дифенил	(119,32)	259,87	(256,95)	–	140,00	393,30	–	350–528
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (г.) дифенил	182,09	392,67	280,12	162,34	-36,36	763,58	-325,56	298–1000
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (кр.) антрацен	129,16	207,44	285,84	207,94	–	–	–	–
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (кр.) фенатрен	116,15	211,84	271,52	234,30	–	–	–	–

<i>Кисеньвмісні сполуки</i>								
Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль· К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль· К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р.) мурашина кислота	-424,76	128,95	-361,74	99,04	–	–	–	–
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г.) мурашина кислота	-378,80	248,77	-351,51	45,80	19,40	112,80	-47,50	298–1000
CH <sub>4</sub> O (р.) метанол	-238,57	125,78	-166,27	81,60	–	–	–	–
CH <sub>4</sub> O (г.) метанол	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (р.) щавлева кислота	-829,94	120,08	-701,73	109,00	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г.) ацетальдегі д	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	-53,70	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г.) етиленокси д	-52,63	242,42	-13,09	48,50	-2,02	190,60	-73,60	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (р.) оцтова кислота	-484,09	159,83	-389,36	123,43	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (г.) оцтова кислота	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,70	-77,70	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (р.) етанол	-276,98	160,67	-174,15	111,96	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г.) етанол	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г.) диметилов ий ефір	-184,05	267,06	-112,94	65,81	16,18	183,90	-58,70	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (р.) етиленглі- коль	-454,90	167,32	-323,49	151,0	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (г.) етиленглі- коль	-389,32	323,55	-304,49	93,30	44,26	200,50	-77,90	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (р.) ацетон	-248,11	200,41	-155,42	125,00	–	–	–	–
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (г.) ацетон	-217,57	294,93	-153,05	74,90	22,47	201,80	-63,50	298–1500
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (р.) 1-пропанол	-304,55	192,88	-170,70	148,60	–	–	–	–
Ізо-С <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (р)	-318,70	180,00	-181,01	153,40	–	–	–	–



Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль· К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль· К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>3</sub> (р.) гліцерин	-668,60	204,47	-477,07	223,01	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>4</sub> О <sub>4</sub> (кр.) малеїнова кислота	-790,61	159,41	-631,20	136,82	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>4</sub> О <sub>4</sub> (кр.) фумарова кислота	-811,07	166,10	-653,65	141,84	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> (р.) масляна кислота	-524,30	255,00	-376,69	177,82	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> (р.) етилацетат	-749,03	259,41	-332,74	169,87	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> (р.) 1,4диоксан	-400,80	196,60	-235,78	152,90	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (р.) бутанол	-325,56	225,73	-160,88	183,26	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (г.) бутанол	-274,43	363,17	-150,73	110,00	14,68	358,10	-129,00	298-1000
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (р.) диетиловий ефір	-279,49	253,13	-123,05	173,30	-	-	-	-
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (г.) диетиловий ефір	-252,21	342,67	-122,39	112,51	21,09	341,70	-117,90	298-1000
С <sub>5</sub> Н <sub>10</sub> О (р.) циклопента -нон	-300,16	205,85	-127,84	184,00	-	-	-	-
С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> О (р.) аміловий спирт	-357,94	254,80	-161,30	209,20	-	-	-	-
С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> О (г.) аміловий спирт	-302,38	402,54	-149,79	132,88	6,29	474,90	-182,45	298-1000
С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> О <sub>2</sub> (кр.) хінон	-186,82	161,08	-85,62	132,00	-	-	-	-
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> О (кр.) фенол	-164,85	144,01	-50,21	134,70	-	-	-	-
С <sub>7</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>2</sub> (кр.) бензойна кислота	-385,14	167,57	-245,24	145,18	-	-	-	-
С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub> О (р.) бензиловий спирт	161,00	216,70	-27,40	217,80	-	-	-	-
С <sub>8</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>4</sub> (кр.) фталеїнова кислота	-782,24	207,94	-591,54	188,20	-	-	-	-

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль· К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль· К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup>	
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (кр.) хінгідрон	-563,6	–	–	–	–	–	–	–
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (кр.) сахароза	-2222,12	360,24	-1544,70	425,00	–	–	–	–
<i>Галогеновмісні сполуки</i>								
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (г.) дихлорди- фторметан (фреон–12)	-477,44	300,79	-438,50	72,40	–	–	–	–
CCl <sub>3</sub> F (г.) трихлор- фторметан (фреон–11)	-285,15	309,74	-245,85	77,99	–	–	–	–
CCl <sub>4</sub> (р.) тетрахлорм е-тан	-132,84	216,19	-62,66	131,70	–	–	–	–
CCl <sub>4</sub> (г.) тетрахлорм е-тан	-100,42	310,12	-58,23	83,76	59,36	97,00	-49,57	298–1000
CF <sub>4</sub> (г.) тетрафтор- метан	-933,03	261,50	-888,46	61,46	24,10	146,20	-70,26	298–1000
CHCl <sub>2</sub> F (г.) дихлорфто р-метан (фреон–21)	-282,19	293,05	-251,70	60,98	–	–	–	–
CHCl <sub>3</sub> (р.) трихлор- метан (хлорофор м)	-132,21	202,92	-71,85	116,30	–	–	–	–
CHCl <sub>3</sub> (г.) трихлор- метан (хлорофор м)	-101,25	295,64	-68,52	65,73	29,50	148,90	-90,70	298–773
CHF <sub>3</sub> (г.) трифтор- метан	-697,51	259,58	-663,11	51,04	16,51	133,40	-58,96	298–1000
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (р.) дихлормета н	-124,26	178,66	-70,45	100,00	–	–	–	–
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г.) дихлорметан	-95,39	270,24	-68,87	51,13	22,09	111,30	-46,36	298–1000

Речовина	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ (моль· К)	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$ кДж/ моль	$c^{\circ}_p, 298,$ Дж/ (моль· К)	Коефіцієнти рівняння $c^{\circ}_p = f(T)$			Температурний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH <sub>3</sub> Br (г.) бромметан	-37,66	245,81	-28,18	42,43	18,53	89,40	-27,28	298–1500
CH <sub>3</sub> Cl (г.) хлорметан	-86,31	234,47	-62,90	40,75	15,57	92,74	-28,31	298–1500
CH <sub>3</sub> F (г.) фторметан	-246,90	222,80	-223,04	37,48	11,87	94,58	-29,30	298–1500
CH <sub>3</sub> I (р.) йодметан	-13,76	162,76	15,10	127,2	–	–	–	–
CH <sub>3</sub> I (г.) йодметан	13,97	254,01	15,63	44,14	19,67	92,76	-32,28	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (г.) хлоретан	-111,72	275,85	-60,04	62,72	11,63	193,00	-72,92	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F (г.) фторетан	-261,50	264,93	-209,60	59,04	8,27	190,90	-69,55	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (р.) хлорбензол	10,79	209,20	89,17	145,60	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F (р.) фторбензол	-151,17	205,94	-74,84	146,40	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F (г.) фторбензол	-116,57	302,63	-69,06	94,43	-9,91	401,30	-171,40	298–1000
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> (р.) фенілтри- фторметан	-637,64	271,50	-518,74	188,40	–	–	–	–
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> (г.) фенілтри- фторметан	-600,07	372,58	-511,29	116,10	-7,36	472,10	-193,40	298–1000
<i>Азотовмісні сполуки</i>								
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (г.) діазометан	192,46	242,80	217,78	48,85	54,02	31,50	-13,16 ( $c \cdot 10^{-5}$ )	298–1000
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (г.) нитрометан	-74,73	275,01	-7,00	57,32	11,76	172,60	-66,49	298–1000
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (кр.) карбамід (сечовина)	-333,17	104,60	-197,15	93,14	–	–	–	–
CH <sub>5</sub> N (г.) метиламін	-23,01	242,59	32,18	50,08	14,70	132,60	-41,08	298–1000
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (р.) метил- гідразін	53,14	165,94	179,15	134,72	–	–	–	–
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (г.) метил- гідразін	85,35	278,70	177,76	71,13	25,31	178,99	-56,40	298–1500
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (кр.) (глікоколь)	-524,67	109,20	-366,84	100,42	–	–	–	–
<b>Речовина</b>	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$	$S^{\circ}_{298},$	$\Delta G^{\circ}_f, 298,$	$c^{\circ}_p, 298,$	<b>Коефіцієнти рівняння</b>			<b>Температурний</b>

	кДж/ моль	Дж/ (моль· К)	кДж/ моль	Дж/ (моль· К)	с° <sub>p</sub> = f(T)			інтервал, К
					а	б·10 <sup>3</sup>	с·10 <sup>6</sup>	
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N (г.) акрілонітріл	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46	164,50	-64,14	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N (г.) триметил-амін	-23,85	288,78	98,79	91,76	1,60	341,00	-129,30	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (р.) пірідін	99,96	177,90	181,31	132,72	–	–	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (г.) пірідін	140,16	282,80	190,23	78,12	-18,45	370,10	-154,30	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N (р.) анілін	31,09	191,29	149,08	190,79	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N (г.) анілін	86,86	319,20	166,67	108,40	-6,00	439,40	-185,30	298–1000
<b>Сірковмісні сполуки</b>								
CH <sub>4</sub> S (г.) метантиол	-22,97	255,06	-9,96	50,25	21,00	108,66	-35,56	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S (р.) тиацикло-пропан	51,92	162,51	94,24	–	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S (г.) тиацикло-пропан	82,22	255,27	96,88	53,68	2,38	196,23	-80,58	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S (р.) диметил-сульфід	-65,40	196,40	5,73	117,24 (290 К)	89,33	96,23	–	270–290
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S (г.) диметил-сульфід	-37,53	285,85	6,93	74,10	24,98	182,30	-60,21	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S (г.) етантиол	-46,11	296,10	-4,71	72,68	20,00	197,36	-69,33	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (р.) диметилди-сульфід	-62,59	235,39	6,43	146,00	112,13	112,97	–	300–350
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (г.) диметилди-сульфід	-24,14	336,64	14,69	94,31	38,91	207,65	-73,72	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S (р.) тиацикло-бутан	25,27	187,11	100,88	113,46	62,34	171,54	–	270–330
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S (г.) тиацикло-бутан	61,13	285,22	107,49	69,33	-8,03	293,59	-115,39	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S (р.) тиофен	81,04	181,17	121,22	123,93	74,06	167,36	–	270–340
<b>Речовина</b>	<b>ΔH°<sub>f</sub>, 298,</b>	<b>S°<sub>298,</sub></b>	<b>ΔG°<sub>f</sub>, 298,</b>	<b>с°<sub>p</sub>, 298,</b>	<b>Коефіцієнти рівняння</b>			<b>Температурний</b>

	кДж/ моль	Дж/ (моль· К)	кДж/ моль	Дж/ (моль· К)	с <sup>o</sup> <sub>p</sub> = f(T)			інтервал, К
					a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup>	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S (р.) тиацикло- пентан	-72,43	207,82	37,63	140,32	70,50	234,30	-	270-340
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S (г.) тиацикло- пентан	-33,81	309,36	45,98	90,88	-11,46	189,66	-155,85	298-1000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S (р.) диетил- сульфід	-119,33	269,28	11,32	171,86	111,71	200,83	-	270-320
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S (г.) диетил- сульфід	-83,47	368,02	17,74	111,03	20,84	358,44	-120,75	298-1000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> (р.) диетилди- сульфід	-120,04	305,01	9,47	203,96	152,59	172,38	-	270-300
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> (г.) диетилди- сульфід	-74,64	414,51	22,23	141,34	39,04	380,28	-151,34	298-1000
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S (р.) тиацикло- гексан	-105,94	218,24	41,64	163,23	64,73	330,54	-	292-340
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S (г.) тиацикло- гексан	-63,26	323,26	53,01	108,20	-39,12	558,56	-216,77	298-1000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S (р.) бензотіол (тіофенол)	63,89	222,80	133,99	173,22	115,69	192,46	-	300-370
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S (г.) бензотіол (тіофенол)	111,55	336,85	147,65	104,89	-3,01	413,92	-173,30	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OS (р.) тіооцтова кислота	-219,20	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OS (г.) тіооцтова кислота	-181,96	313,21	-154,01	80,88	39,50	157,03	-60,04	298-1000

## 2 Іони в водних розчинах

Іон	ΔH <sup>o</sup> <sub>f, 298</sub> , кДж/моль	S <sup>o</sup> <sub>298</sub> , Дж/(моль·К)	ΔG <sup>o</sup> <sub>f, 298</sub> , кДж/моль
Ag <sup>+</sup>	105,75	73,39	77,10
Al <sup>3+</sup>	-529,69	-301,25	-489,80
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-890,06	-167,28	-648,93
Ba <sup>2+</sup>	-524,05	8,79	-547,50
Br <sup>-</sup>	-121,50	82,84	-104,04
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	83,68	163,18	1,53
Іон	ΔH <sup>o</sup> <sub>f, 298</sub> , кДж/моль	S <sup>o</sup> <sub>298</sub> , Дж/(моль·К)	ΔG <sup>o</sup> <sub>f, 298</sub> , кДж/моль

CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-485,64	87,58	-369,37
CN <sup>-</sup>	150,62	96,45	171,58
CNO <sup>-</sup>	-145,90	101,13	-96,07
CNS <sup>-</sup>	74,27	146,05	89,96
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-676,64	-56,04	-527,60
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-824,25	51,04	-674,86
Ca <sup>2+</sup>	-542,66	-55,23	-552,70
Cd <sup>2+</sup>	-75,31	-70,92	-77,65
Cl <sup>-</sup>	-167,07	56,74	-131,29
ClO <sup>-</sup>	-110,04	32,97	-36,61
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-66,53	101,25	17,12
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-95,56	164,43	-0,19
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-123,60	183,68	-3,40
Co <sup>2+</sup>	-56,61	-110,46	-53,64
Co <sup>3+</sup>	94,14	-258,01	129,70
Cr <sup>2+</sup>	-138,91	41,87	-183,26
Cr <sup>3+</sup>	-235,98	-215,48	-223,06
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-875,42	46,02	-720,91
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	-1490,93	270,39	-1295,62
Cs <sup>+</sup>	-258,04	132,84	-291,96
Cu <sup>+</sup>	72,80	44,35	50,00
Cu <sup>2+</sup>	66,94	-92,72	65,56
CuNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-36,86	17,90	15,76
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-151,04	263,59	-65,37
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-140,21	117,74	-30,50
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-244,01	204,24	-73,18
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-346,52	280,50	-111,51
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	-448,23	309,47	-134,64
F <sup>-</sup>	-333,84	-14,02	-279,99
Fe <sup>2+</sup>	-87,86	-113,39	-84,88
Fe <sup>3+</sup>	-47,70	-293,30	-10,53
H <sup>+</sup>	0	0	0
HCOO <sup>-</sup>	-426,22	90,81	-351,54
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-691,28	92,57	-586,56
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-818,18	117,03	-688,47
Rb <sup>+</sup>	-251,12	120,46	-283,76
S <sup>2-</sup>	32,64	-14,52	85,40
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-638,27	-38,28	-486,73
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-909,26	18,20	-743,99
SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-2396,51	125,94	-2208,25
Sn <sup>2+</sup>	-10,23	-25,26	-26,24
Sr <sup>2+</sup>	-545,51	-26,36	560,97
HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-969,01	(16,81)	-811,70
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1292,14	-33,47	-1089,28
HS <sup>-</sup>	-17,57	62,76	12,15
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-627,98	132,38	-527,32
<b>Ион</b>	<b>ΔH<sup>o</sup><sub>f, 298, кДж/моль</sub></b>	<b>S<sup>o</sup><sub>298, Дж/(моль·К)</sub></b>	<b>ΔG<sup>o</sup><sub>f, 298, кДж/моль</sub></b>

$\text{HSO}_4^-$	-887,77	127,97	-755,23
$\text{H}_2\text{PO}_3^-$	-969,43	79,50	-830,81
$\text{HF}_2^-$	-660,65	67,78	-581,52
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-1296,29	90,37	-1130,34
$\text{Hg}^{2+}$	173,47	-25,15	164,68
$\text{Hg}_2^{2+}$	171,75	82,17	153,60
$\text{I}^-$	-56,90	106,69	-51,94
$\text{I}_3^-$	-51,46	239,32	-51,42
$\text{IO}_3^-$	-220,52	117,78	-127,16
$\text{K}^+$	-252,17	101,04	-282,62
$\text{Li}^+$	-278,45	11,30	-292,86
$\text{Mg}^{2+}$	-461,75	-119,66	-455,24
$\text{Mn}^{2+}$	-220,50	-66,94	-229,91
$\text{MnO}_4^-$	-533,04	196,23	-440,28
$\text{NH}_4^+$	-132,80	112,84	-79,52
$\text{NO}_2^-$	-104,60	139,85	-37,16
$\text{NO}_3^-$	-207,38	146,94	-111,49
$\text{Na}^+$	-240,30	58,41	-261,90
$\text{Ni}^{2+}$	-53,14	-126,05	-45,56
$\text{OH}^-$	-230,02	-10,71	-157,35
$\text{PO}_4^{3-}$	-1277,38	-220,29	-1018,81
$\text{Pb}^{2+}$	(-1,18)	-24,32	(11,82)
$\text{PtCl}_4^{2-}$	-500,82	125,64	-354,01
$\text{PtCl}_6^{2-}$	-669,44	223,43	-485,31
$\text{Ra}^{2+}$	-529,69	28,87	(-555,99)
$\text{Tl}^-$	5,52	126,20	-32,43
$\text{Tl}^{3+}$	201,25	-176,92	214,76
$\text{U}^{3+}$	-514,63	-125,52	-520,59
$\text{U}^{4+}$	-590,15	-382,62	-538,91
$\text{UO}_2^{2+}$	-1018,66	-89,68	-954,71
$\text{Zn}^{2+}$	-153,64	-110,62	-147,16

## 3 Теплота згоряння деяких речовин за стандартних умов

Кінцеві продукти згоряння: CO<sub>2</sub> (г.), H<sub>2</sub>O (р.), SO<sub>2</sub> (г.), N<sub>2</sub> (г.). У сполуках, які містять галогени, кінцеві продукти вказані у виносках.

Речовина	-ΔH° <sub>298</sub> , кДж/моль	Речовина	-ΔH° <sub>298</sub> , кДж/моль
<b>Вуглеводні</b>			
CH <sub>4</sub> (г.) метан	890,31	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (г.) циклогексан	3953,00
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.) ацетилен	1299,63	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (р.) гексан	4163,05
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.) етилен	1410,67	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (г.) гексан	4194,75
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.) етан	1559,88	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (р.) толуол	3910,28
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) бутан	2877,13	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (г.) толуол	3947,94
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) ізобутан	2868,76	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (р.) <i>m</i> -ксилол	4551,81
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (р.) циклопентан	3290,73	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (р.) <i>o</i> -ксилол	4552,80
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (г.) циклопентан	3319,54	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (р.) <i>n</i> -ксилол	4552,80
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (р.) пентан	3509,20	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (р.) октан	5470,58
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) пентан	3536,15	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (кр.) нафталін	5156,78
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (р.) бензол	3267,58	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (кр.) дифенил	6249,22
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г.) бензол	3301,51	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (кр.) антрацен	7067,45
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (р.) циклогексан	3919,91	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (кр.) фенантрен	7049,87
<b>Кисеньмісні сполуки</b>			
CO (г.) оксид вуглецю	282,92	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (р.) 1,4-диоксан	2316,56
CH <sub>2</sub> O (г.) формальдегід	561,07	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (р.) етилацетат	2246,39
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р.) мурашина кислота	254,58	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (р.) бутанол	2671,90
CH <sub>4</sub> O (р.) метанол	726,60	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (р.) диетиловий ефір	2726,71
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (кр.) шавлева кислота	251,88	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O (р.) аміловий спирт	3320,84
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г.) ацетальдегід	1193,07	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O (кр.) фенол	3063,52
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г.) етиленоксид	1306,05	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (кр.) гідрохінон	2860,60
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (р.) оцтова кислота	874,58	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (кр.) α-глюкоза	2802,04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (р.) етанол	1370,68	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (кр.) β-глюкоза	2808,04
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (р.) диметилкетон (ацетон)	1785,73	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (кр.) бензойна кислота	3226,70
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (р.) 1-пропанол	2010,41	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O (кр.) камфора	5924,84
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (р.) 2-пропанол	1986,56	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (кр.) сахароза	5646,73
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (р.) гліцерин	1661,05	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (кр.) стеаринова кислота	11274,6
<b>Галогеномісні сполуки</b>			
CCl <sub>4</sub> (р.) тетрахлорметан*	260,65	CH <sub>3</sub> Cl (р.) хлорметан***	759,04
CS <sub>2</sub> (р.) трихлорметан (хлороформ)**	428,06	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (р.) хлорбензол***	3110,30
<b>Сірковмісні сполуки</b>			
COS (г.) сіркоокись вуглецю	553,12	H <sub>2</sub> S (г.) сірководень	578,98
CS <sub>2</sub> (г.) сірковуглець	1075,29		



Продовження

Речовина	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	Речовина	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
<i>Азотовмісні сполуки</i>			
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N (р.) нітромаган	708,77	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N (г.) триметиламін	2442,92
CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> (кр.) карбамид (сечовина)	632,20	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (р.) пірідін	2755,16
CH <sub>5</sub> N (г.) метиламін	1085,08	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> (кр.) пікрінова кислота	2560,2
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N (г.) диметиламін	1768,59	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N (р.) нітробензол	3091,2
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (г.) діціан	1087,8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N (кр.) п-нітрофе- нол	2884,0
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>9</sub> N <sub>3</sub> (р.) нітрогліцерин	1541,4	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N (р.) анілін	3396,2

\*Продукти згоряння: CO<sub>2</sub> і Cl<sub>2</sub> (г.).\*\*Продукти згоряння: CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> (г.), HCl (розчин).\*\*\*Продукти згоряння: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (р.), HCl (розчин).

## 4 Стандартні електродні потенціали в водних розчинах при 25 °С

Електрод	Реакція	E°, В
<i>Електроди, оборотні відносно катіону</i>		
Li <sup>+</sup> , Li	Li <sup>+</sup> + e → Li	-3,045
K <sup>+</sup> , K	K <sup>+</sup> + e → K	-2,925
Rb <sup>+</sup> , Rb	Rb <sup>+</sup> + e → Rb	-2,925
Cs <sup>+</sup> , Cs	Cs <sup>+</sup> + e → Cs	-2,923
Ra <sup>2+</sup> , Ra	Ra <sup>2+</sup> + 2 e → Ra	-2,916
Ba <sup>2+</sup> , Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2 e → Ba	-2,906
Sr <sup>2+</sup> , Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2 e → Sr	-2,888
Ca <sup>2+</sup> , Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2 e → Ca	-2,866
Na <sup>+</sup> , Na	Na <sup>+</sup> + e → Na	-2,714
La <sup>3+</sup> , La	La <sup>3+</sup> + 3 e → La	-2,522
Mg <sup>2+</sup> , Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2 e → Mg	-2,363
H <sup>+</sup> , H	H <sup>+</sup> + e → H	-2,106
Th <sup>4+</sup> , Th	Th <sup>4+</sup> + 4 e → Th	-1,899
Be <sup>2+</sup> , Be	Be <sup>2+</sup> + 2 e → Be	-1,847
U <sup>3+</sup> , U	U <sup>3+</sup> + 3 e → U	-1,789
Al <sup>3+</sup> , Al	Al <sup>3+</sup> + 3 e → Al	-1,662
Mn <sup>2+</sup> , Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2 e → Mn	-1,180
Cr <sup>2+</sup> , Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2 e → Cr	-0,913
Zn <sup>2+</sup> , Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2 e → Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup> , Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3 e → Cr	-0,744
Fe <sup>2+</sup> , Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e → Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> , Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e → Cd	-0,403
In <sup>3+</sup> , In	In <sup>3+</sup> + 3 e → In	-0,343

Електрод	Реакція	E°, В
Tl <sup>+</sup> , Tl	Tl <sup>+</sup> + e → Tl	-0,336
Co <sup>2+</sup> , Co	Co <sup>2+</sup> + 2 e → Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup> , Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e → Ni	-0,250
Sn <sup>2+</sup> , Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e → Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup> , Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e → Pb	-0,126
Fe <sup>3+</sup> , Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3 e → Fe	-0,036
Cu <sup>2+</sup> , Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2 e → Cu	+0,337
Cu <sup>+</sup> , Cu	Cu <sup>+</sup> + e → Cu	+0,521
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg	1/2 Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e → Hg	+0,798
Ag	Ag <sup>+</sup> + e → Ag	+0,799
Hg <sup>2+</sup> , Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2 e → Hg	+0,854
Au <sup>3+</sup> , Au	Au <sup>3+</sup> + 3 e → Au	+1,498
Pu <sup>3+</sup> , Pu	Pu <sup>3+</sup> + 3 e → Pu	+2,03
<b>Електроди, оборотні відносно аніону</b>		
Se, Se <sup>2-</sup>	Se + 2 e → Se <sup>2-</sup>	-0,92
S, S <sup>2-</sup>	S + 2 e → S <sup>2-</sup>	-0,447
I <sub>2</sub> (кр.), I <sup>-</sup>	1/2 I <sub>2</sub> + e → I <sup>-</sup>	+0,536
Br <sub>2</sub> (р.), Br <sup>-</sup>	1/2 Br <sub>2</sub> + e → Br <sup>-</sup>	+1,065
<b>Газові електроди</b>		
H <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	2 H <sub>2</sub> O + 2 e → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
H <sup>+</sup> , HCOOH, CO <sub>2</sub> (Pt)	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2 e → HCOOH	-0,199
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> + e → 1/2 H <sub>2</sub>	0,000
O <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	1/2 O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2 e → 2OH <sup>-</sup>	+0,401
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (Pt)	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2 e → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,682
H <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO(Pt)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4 H <sup>+</sup> + 4 e → NO + 2 H <sub>2</sub> O	+0,96
H <sup>+</sup> , HNO <sub>2</sub> , NO(Pt)	HNO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e → NO + H <sub>2</sub> O	+1,00
ClO <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sub>2</sub> + e → ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+1,16
H <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> (Pt)	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4 e → 2H <sub>2</sub> O	+1,229
O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup> (Pt)	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + 2 e → O <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup>	+1,24
H <sup>+</sup> , ClO <sub>2</sub> , HClO <sub>2</sub> (Pt)	ClO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e → HClO <sub>2</sub>	+1,275
Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	1/2 Cl <sub>2</sub> + e → Cl <sup>-</sup>	+1,360
H <sup>+</sup> , HClO, Cl <sub>2</sub> (Pt)	HClO + H <sup>+</sup> + e → 1/2 Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+1,63
H <sup>+</sup> , O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> (Pt)	O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2 e → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+2,07
H <sup>+</sup> , O(Pt)	O + 2H <sup>+</sup> + 2 e → H <sub>2</sub> O	+2,422
F <sub>2</sub> , F <sup>-</sup>	1/2 F <sub>2</sub> + e → F <sup>-</sup>	+2,87
<b>Окиснювально-відновні електроди</b>		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2e → S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4OH <sup>-</sup>	-1,12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0,93
U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup> (Pt)	U <sup>4+</sup> + e → U <sup>3+</sup>	-0,607
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O + 4e → S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 6OH <sup>-</sup>	-0,58
Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup> (Pt)	Cr <sup>3+</sup> + e → Cr <sup>2+</sup>	-0,408
H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (Pt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-0,276
V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup> (Pt)	V <sup>3+</sup> + e → V <sup>2+</sup>	-0,255
H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-0,22

Електрод	Реакція	E°, В
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,01
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e → UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+0,05
H <sup>+</sup> , HCOOH, HCOH(Pt)	HCOOH + 2H <sup>+</sup> + 2e → HCOH + H <sub>2</sub> O	+0,056
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e → 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0,08
Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> (Pt)	Sn <sup>4+</sup> + 2e → Sn <sup>2+</sup>	+0,15
Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> (Pt)	Cu <sup>2+</sup> + e → Cu <sup>+</sup>	+0,153
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	4H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e → H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,172
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + e → ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,33
H <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , U <sup>4+</sup> (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0,33
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (Pt)	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e → Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,36
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,36
H <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Pt)	2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4e → S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+0,400
H <sup>+</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Pt)	4H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup> + 6e → S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	+0,51
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Pt)	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e → 3I <sup>-</sup>	+0,536
H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , HAsO <sub>2</sub> (Pt)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → HAsO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0,560
H <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Pt)	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → 2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	+0,57
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , MnO <sub>2</sub> (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3e → MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0,588
H <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , U <sup>4+</sup> (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 4H <sup>+</sup> + e → U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0,62
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → ClO <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,66
PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> (Pt)	PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e → PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	+0,68
H <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Pt)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	+0,699
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> (Pt)	Fe <sup>3+</sup> + e → Fe <sup>2+</sup>	+0,771
ClO <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → Cl <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,89
H <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HNO <sub>2</sub> (Pt)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e → HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,94
Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup> (Pt)	Pu <sup>4+</sup> + e → Pu <sup>3+</sup>	+0,97
H <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , HNO <sub>2</sub> (Pt)	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → 2HNO <sub>2</sub>	+1,07
H <sup>+</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Pt)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e → ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+1,19
H <sup>+</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sub>2</sub> (Pt)	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e → 1/2 I <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	+1,195
H <sup>+</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HClO <sub>2</sub> (Pt)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e → HClO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+1,21
H <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , MnO <sub>2</sub> (Pt)	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e → Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,23
Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> (Pt)	Tl <sup>3+</sup> + 2e → Tl <sup>+</sup>	+1,25
H <sup>+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sup>3+</sup> (Pt)	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
H <sup>+</sup> , PbO <sub>2</sub> , Pb <sup>2+</sup> (Pt)	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,455
H <sup>+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sup>2+</sup> (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,51
Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup> (Pt)	Ce <sup>4+</sup> + e → Ce <sup>3+</sup>	+1,61
H <sup>+</sup> , HClO <sub>2</sub> , HClO(Pt)	HClO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + 2e → HClO + H <sub>2</sub> O	+1,64
PbO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PbSO <sub>4</sub> (Pt)	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e → PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,685
H <sup>+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>2</sub> (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e → MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,695
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Pt)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → 2H <sub>2</sub> O	+1,776
Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> (Pt)	Co <sup>3+</sup> + e → Co <sup>2+</sup>	+1,81
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Pt)	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e → 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2,010
OH, OH <sup>-</sup> (Pt)	OH + e → OH <sup>-</sup>	+2,02

## 5 Гранична молярна електрична провідність іонів в воді в інтервалі 0–100 °С

$$\lambda_{0,t} = \lambda_{0,25} [1 + \alpha (t - 25)]$$

В інтервалі від 15 до 35 °С температурний коефіцієнт електричної провідності  $\alpha = 1/\lambda_{0,25} (d\lambda/dt) \approx \approx 0,02$ .

Катіон	$\lambda_0 \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль},$ за температури, °С					$\alpha \cdot 10^2$
	0	18	25	55	100	
Ag <sup>+</sup>	33,1	53,5	61,9	–	175	1,94
1/3Al <sup>3+</sup>	29	–	63	–	–	2,1
1/2Ba <sup>2+</sup>	34,0	54,6	63,6	–	195	2,0
1/2Be <sup>2+</sup>	–	–	45	–	–	≈2
1/2Ca <sup>2+</sup>	31,2	50,7	59,5	–	180	2,1
1/2Cd <sup>2+</sup>	28	45,1	54	–	–	2,0
1/2Ce <sup>3+</sup>	–	–	69,6	–	–	≈2
1/2Co <sup>2+</sup>	28	45	54	–	–	≈2
CNS <sup>-</sup>	41,7	56,6	66,5	–	–	≈2
1/3Cr <sup>3+</sup>	–	–	67	–	–	≈2
Cs <sup>+</sup>	44	67	77,2	123,6	200	1,9
1/2Cu <sup>2+</sup>	28	45,3	56,6	–	–	2,4
1/3Eu <sup>3+</sup>	–	–	67,8	–	–	≈2
1/2Fe <sup>2+</sup>	28	44,5	53,5	–	–	2,4
1/3Fe <sup>3+</sup>	–	–	68,0	–	–	≈2
H <sup>+</sup>	225	315	349,8	483,1	630	1,42
1/2Hg <sup>2+</sup>	–	–	63,6	–	–	≈2
1/2Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	–	–	68,6	–	–	≈2
K <sup>+</sup>	40,7	63,9	73,5	119,2	195	1,87
1/3La <sup>3+</sup>	35	59,2	69,6	–	220	1,5
Li <sup>+</sup>	19,4	32,8	38,6	68,7	115	2,14
1/2Mg <sup>2+</sup>	28,9	44,9	53,0	–	170	2,18
1/2Mn <sup>2+</sup>	27	44,5	53,5	–	–	2,5
Na <sup>+</sup>	26,5	42,8	50,1	86,8	145	2,08
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40,2	63,9	73,5	–	180	1,87
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	24,1	40,0	44,9	–	–	1,56
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	16,4	28,2	32,6	–	–	1,93
N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11,5	20,9	23,4	–	–	1,52
N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,6	–	19,4	–	–	≈2
N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8,8	–	17,4	–	–	≈2
1/3Nd <sup>3+</sup>	–	–	64,3	–	–	≈2
1/2Ni <sup>2+</sup>	28	45	54	–	–	≈2
1/2Pb <sup>2+</sup>	37,5	60,5	70	–	–	1,78
1/3Pr <sup>3+</sup>	–	–	69,8	–	–	≈2
1/2Ra <sup>2+</sup>	33	56,6	66,8	–	–	1,88
Rb <sup>+</sup>	43,9	66,5	77,8	124,2	–	2,07
1/3Sc <sup>3+</sup>	–	–	64,7	–	–	≈2

Продовження

Катіон	$\lambda_0 \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль},$ за температури, °С					$\alpha \cdot 10^2$
	0	18	25	55	100	
$1/3\text{Sm}^{3+}$	–	–	65,8	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{Sr}^{2+}$	31	50,6	59,4	–	–	2,12
$\text{Tl}^+$	43,3	66,0	74,7	–	–	1,76
$\text{UO}_2^+$	–	–	32	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{Zn}^{2+}$	28	45	54	–	–	1,85
<b>Аніон</b>						
$\text{Br}^-$	42,6	68,0	78,1	127,8	–	1,85
$\text{BrO}_3^-$	43,1	49,0	55,8	–	155	$\approx 2$
$\text{Cl}^-$	41,0	66,0	76,35	126,4	212	1,94
$\text{ClO}_2^-$	–	–	52	–	–	$\approx 2$
$\text{ClO}_3^-$	36	55	64,6	–	172	2,12
$\text{ClO}_4^-$	36,9	58,8	67,3	–	179	2,0
$\text{CN}^-$	–	–	78	–	–	2
$1/2\text{CO}_3^{2-}$	36	60,5	69,3	–	–	1,92
$1/2\text{CrO}_4^{2-}$	42	72	85	–	–	2,1
$\text{F}^-$	–	47,3	55,4	–	–	2,1
$1/3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	–	–	99,1	–	–	$\approx 2$
$1/4\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	–	–	111	–	–	$\approx 2$
$\text{HCO}_3^-$	–	–	44,5	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{HPO}_4^{2-}$	–	–	57	–	–	$\approx 2$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	–	28	36	–	–	$\approx 2$
$\text{HS}^-$	40	57	65	–	–	$\approx 2$
$\text{HSO}_3^-$	27	–	50	–	–	$\approx 2$
$\text{HSO}_4^-$	–	–	52	–	–	$\approx 2$
$\text{I}^-$	41,4	66,5	76,8	125,4	–	1,92
$\text{IO}_3^-$	21	33,9	41,0	–	127	2,4
$\text{IO}_4^-$	–	49	54,5	–	–	1,44
$\text{MnO}_4^-$	36	53	61,3	–	–	2,24
$\text{NO}_2^-$	44	59	72	–	–	2,48
$\text{NO}_3^-$	40,0	62,3	71,46	–	195	1,84
$\text{OH}^-$	105	171	198,3	–	450	1,96
$1/3\text{PO}_4^{3-}$	–	–	69	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{S}^{2-}$	–	53,5	–	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{SO}_3^{2-}$	–	–	72	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{SO}_4^{2-}$	41	68,4	80,0	–	260	2,06
$1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	–	–	87,4	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	34	–	66,5	–	–	$\approx 2$
$1/2\text{SeO}_4^{2-}$	–	65	75,7	–	–	$\approx 2$
$\text{HCOO}^-$	–	47	54,6	–	–	$\approx 2$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	20,3	34	40,9	–	130	2,06
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	–	–	35,8	–	–	$\approx 2$

Продовження

Катіон	$\lambda_0 \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль},$ за температури, °С					$\alpha \cdot 10^2$
	0	18	25	55	100	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	–	–	32,6	–	–	$\approx 2$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$	–	–	28,8	–	–	$\approx 2$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	17	–	32,3	–	–	$\approx 2$
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	–	–	39,8	–	–	$\approx 2$
$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	–	–	38,3	–	–	$\approx 2$
$\text{CCl}_3\text{COO}^-$	–	–	36,6	–	–	$\approx 2$
$\text{CH}_2\text{CNCOO}^-$	–	–	39,8	–	–	$\approx 2$