

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І.І. МЕЧНИКОВА

**Л.М. Солдаткіна**

**ХІМІЧНА  
ТЕРМОДИНАМІКА**  
**в схемах, таблицях, формулах, рисунках**

**НАВЧАЛЬНО-НАОЧНИЙ ПОСІБНИК  
ДО КУРСУ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ**

**О д е с а**  
**«Одеський національний  
університет»**  
**2012**

УДК 544.3(075.8)  
ББК 24.531я73  
Сол 60

**Солдаткіна Л.М. Хімічна термодинаміка в схемах, таблицях, формулах, рисунках:** навчально-наочний посібник для студентів вищих навчальних закладів /Під ред. В.Ф.Сазонової. – Одеса: «Одеський національний університет», 2012. – 101 с.

ISBN 978-617-689-005-8

*Навчально-наочний посібник „Хімічна термодинаміка в схемах, таблицях, формулах, рисунках” складено відповідно з програмою фізичної хімії для хімічних спеціальностей університетів. Посібник містить модульну програму, інформаційний (опорні конспекти) і контролюючий (питання колоквиумів і питання для самоконтролю, тести і творчі завдання) блоки. Його можна використовувати на лекціях, при самопідготовці до практичних занять і контрольних робіт, при повторенні матеріалу та перевірці якості засвоєння матеріалу.*

УДК 544.3(075.8)  
ББК 24.531я73

#### **Рецензенти:**

**Кузьмін Є.В.** – доктор хімічних наук, професор, заступник директора з наукової роботи Фізико-хімічного інституту імені О.В. Богатського НАН України;

**Михайленко Г.Г.** – доктор технічних наук, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології Одеського національного політехнічного університету;

**Пожарицький О.П.** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри неорганічної та органічної хімії Одеського державного аграрного університету;

**Усенко Н.І.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної хімії Київського національного університету ім. Т.Г.Шевченка.

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як  
навчально-наочний посібник для студентів вищих навчальних закладів  
(лист 1/11-1935 від 11.03.11)*

ISBN 978-617-689-005-8

© Л.М. Солдаткіна, 2012

© Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, 2012

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА</b>	4
<b>1. МОДУЛЬНА ПРОГРАМА</b>	5
<b>2. ІНФОРМАЦІЙНИЙ БЛОК</b>	7
<i>Змістовий модуль 1</i>	7
<i>Змістовий модуль 2</i>	33
<i>Змістовий модуль 3</i>	42
<b>3. КОНТРОЛЮЮЧИЙ БЛОК</b>	54
<i>Змістовий модуль 1</i>	54
<i>ПИТАННЯ КОЛОКВІУМУ</i>	54
<i>ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ</i>	54
<i>ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ</i>	56
<i>ТВОРЧІ ЗАВДАННЯ</i>	64
<i>Змістовий модуль 2</i>	67
<i>ПИТАННЯ КОЛОКВІУМУ</i>	67
<i>ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ</i>	68
<i>ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ</i>	69
<i>ТВОРЧІ ЗАВДАННЯ</i>	76
<i>Змістовий модуль 3</i>	79
<i>ПИТАННЯ КОЛОКВІУМУ</i>	79
<i>ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ</i>	80
<i>ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ</i>	81
<i>ТВОРЧІ ЗАВДАННЯ</i>	90
<b>ВІДПОВІДІ НА ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ</b>	94
<b>ВІДПОВІДІ НА ТВОРЧІ ЗАВДАННЯ</b>	95
<b>ЛІТЕРАТУРА</b>	96
<b>ДОДАТОК</b>	97

# ПЕРЕДМОВА

Навчально-наочний посібник «Хімічна термодинаміка в схемах, таблицях, формулах, рисунках» складений відповідно до програми Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України навчальної дисципліни «Фізична хімія», яка викладається студентам хімічних факультетів університетів. В посібнику використана модульна система, яка є перспективним напрямком підвищення ефективності навчального процесу у вищій школі.

Інформаційний блок навчально-наочного посібника систематизує та узагальнює навчальний матеріал на прикладі теми «Хімічна термодинаміка», яка складається з трьох змістових модулів. Контролюючий блок посібника дозволяє перевірити рівень засвоєння кожного змістового модуля за допомогою питань колоквиумів і питань для самоконтролю, тестів і творчих завдань.

В кінці посібника є список рекомендованої літератури та додаток. Запропонована література, крім класичних підручників, містить сучасну літературу з фізичної хімії і буде корисною при більш глибокому вивченні матеріалу. Додаток включає список позначень та необхідний довідковий матеріал до контролюючого блоку.

Автор виражає глибоку подяку рецензентам за аналіз рукопису та конструктивні зауваження. Всі побажання читачів, які будуть спрямовані на поліпшення змісту цього посібника, будуть прийняті автором з подякою.

# 1. МОДУЛЬНА ПРОГРАМА

## **Змістовий модуль 1 (ЗМ1)**

### **Вступ. Перший закон термодинаміки**

Вступ. Предмет і задачі фізичної хімії. Методи дослідження фізичної хімії. Зв'язок фізичної хімії з іншими науками.

Визначення термодинаміки як науки. Основні поняття. Рівноважний процес. Вихідні положення термодинаміки. Хімічна термодинаміка.

Перший закон термодинаміки (формулювання, математичний запис). Внутрішня енергія ідеального газу (закон Джоуля).

Теплоємність речовин. Види теплоємності (середня, істинна, мольна, питома, ізобарна, ізохорна). Теплоємність твердих, рідких і газуватих речовин. Залежність теплоємності речовин від температури. Молекулярно-кінетична теорія теплоємності. Квантово-механічна теорія теплоємності.

Робота розширення ідеальних газів. Максимальна робота. Робота розширення ідеальних газів в ізобарному, ізотермічному, ізобарно-ізотермічному, ізохорному процесах. Робота розширення реальних газів в ізотермічному процесі. Робота розширення ідеальних газів в адіабатичному процесі. Рівняння Пуассона. Калоричні коефіцієнти.

Термохімія. Ізохорний та ізобарний теплові ефекти. Зв'язок між ізохорним та ізобарним тепловими ефектами для реакцій, які перебігають в ідеальних газах. Закон Гесса та його наслідки. Термохімічні рівняння. Стандартні теплоти утворення і стандартні теплоти згоряння сполук. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури (рівняння Кірхгоффа). Енергія хімічних зв'язків. Цикл Борна-Габера.

## **Змістовий модуль 2 (ЗМ2)**

### **Другий закон термодинаміки**

Другий закон термодинаміки (формулювання, математичний запис). Принцип Каратеодорі. Цикл Карно. Доказ теореми Карно-Клаузіуса. Доказ теореми Карно. Узагальнений цикл Карно та інтеграл Клаузіуса для оборотних і необоротних процесів. Ентропія. Фізичний зміст ентропії. Термодинамічна імовірність. Теорія теплової смерті Всесвіту. Узагальнене рівняння першого і другого законів термодинаміки для закритих систем. Залежність зміни ентропії ідеального газу від температури і об'єму. Залежність зміни ентропії ідеального газу від температури і тиску. Залежність зміни ентропії ідеального газу від об'єму і тиску. Зміна ентропії при фазових і поліморфних перетвореннях, які протікають за умови сталої температури.

Характеристичні функції  $F$  і  $G$  та їх зв'язок з роботою системи. Зміна вільної енергії системи в результаті протікання оборотних і необоротних процесів. Залежність характеристичної функції  $F$  від температури і об'єму. Залежність характеристичної функції  $G$  від температури і тиску.

## **Змістовий модуль 3 (ЗМ3)**

### **Хімічна рівновага**

Хімічна спорідненість і закон діючих мас. Константи хімічної рівноваги. Вираз констант рівноваги за допомогою ступеня перетворення речовин та їх мольних часток у суміші. Вираз констант рівноваги складних реакцій за допомогою констант рівноваги простих реакцій.

Хімічний потенціал. Узагальнене рівняння першого і другого законів термодинаміки для відкритих систем. Рівняння Гіббса-Дюгема. Хімічний потенціал ідеального газу. Хімічний потенціал і фазові рівноваги. Термодинамічне виведення закону діючих мас. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Залежність зміни енергії Гіббса від температури (рівняння Гіббса-Гельмгольца). Вплив температури на хімічну рівновагу. Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Графічне визначення теплового ефекту хімічної реакції.

Поняття про фугітивність (леткість) та коефіцієнт фугітивності (леткості). Константи рівноваги гетерогенних реакцій.

Теплова теорема Нернста. Стандартні значення ентропії. Експериментальна перевірка теплової теореми Нернста.

## 2. ІНФОРМАЦІЙНИЙ БЛОК

### ЗМ1. Вступ. Перший закон термодинаміки

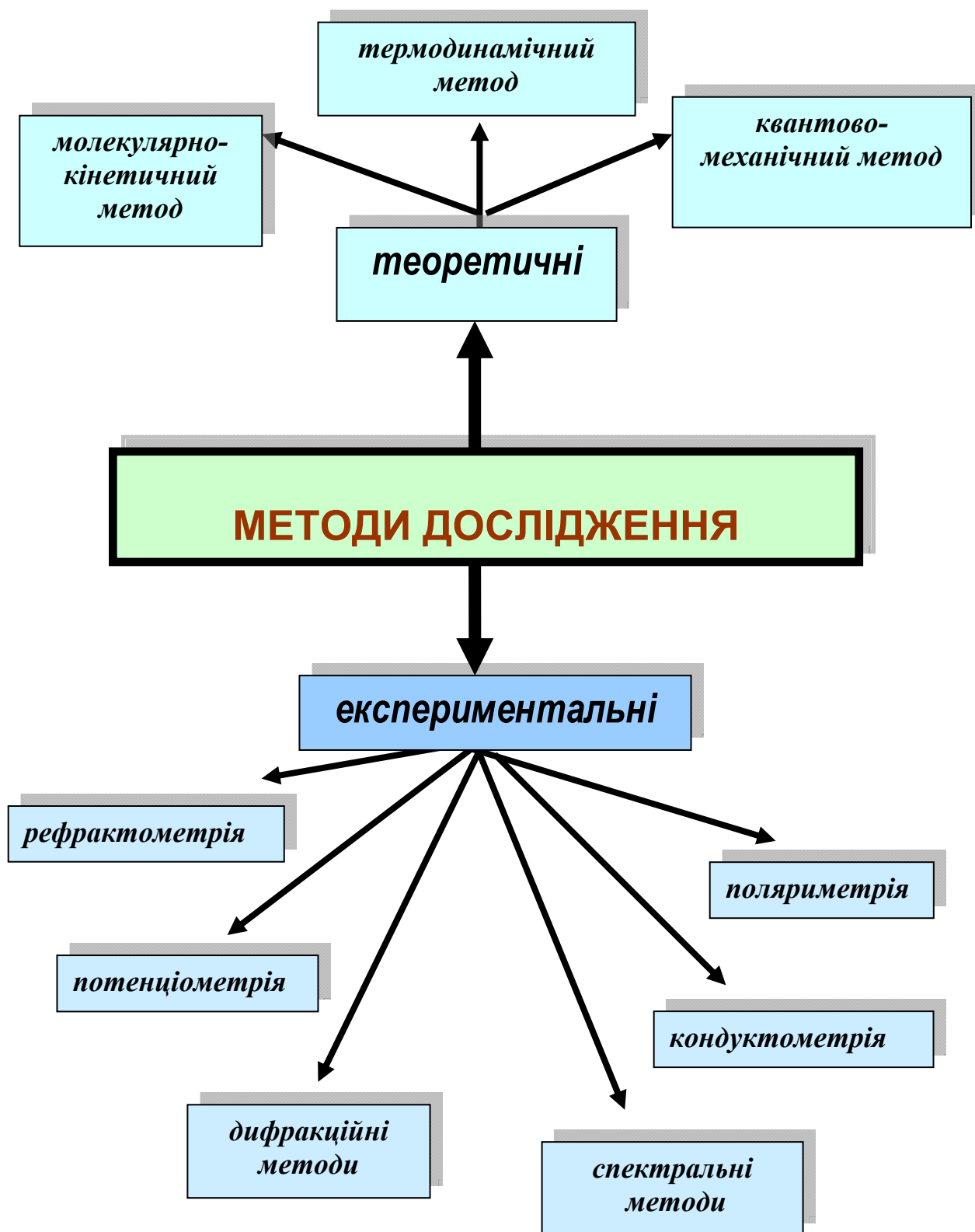
#### 1.1. ВСТУП

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ** – це наука, яка вивчає хімічні процеси у нерозривному зв'язку із супроводжуваними їх фізичними явищами, встановлює зв'язок між хімічним складом, будовою речовин та їх властивостями, досліджує механізм і швидкість хімічних реакцій в залежності від умов їх перебігу.

##### 1.1.1. ОСНОВНІ ЗАДАЧІ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

- ❖ **встановлення** основних законів, що визначають можливість перебігу хімічних і фізико-хімічних процесів;
- ❖ **передбачення** особливостей перебігу в часі та кінцевого результату хімічного процесу;
- ❖ **вивчення** впливу хімічного складу й умов існування речовин на їх властивості та будову.

## 1.1.2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ





### 1.1.3. ЗВ'ЯЗОК ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ З ІНШИМИ НАУКАМИ

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ** – теоретична основа всіх самостійних розділів хімії, технічних наук та суміжних з хімією дисциплін.



## 1.2. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

### 1.2.1. ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМІКИ

**ТЕРМОДИНАМІКА** – наука, яка вивчає закономірності теплового руху матерії. Термодинаміка встановлює зв'язок між тепловими ефектами і роботою, які супроводжують хімічні та фізичні процеси.

#### Особливості термодинаміки

- ❖ **Термодинаміка** - наука дедуктивна (виходячи з нечисленних загальних положень, що застосовуються до конкретних окремих явищ, встановлює певні співвідношення, що відносяться тільки до даного явища).
- ❖ **Термодинаміка оперує макроскопічними величинами**, які можуть бути знайдені експериментально або розраховані на основі експериментальних даних.
- ❖ **Термодинаміка розглядає процеси поза залежністю від часу**, вивчаючи процес на основі уявлення про макроскопічну рівновагу.

#### Основні положення термодинаміки

- ❖ Будь-яка ізольована система із часом приходиться до стану рівноваги і самочинно не може з нього вийти.
- ❖ Якщо система **A** перебуває в тепловій рівновазі із системою **B**, а та, в свою чергу, перебуває в рівновазі із системою **C**, то системи **A** і **C** також перебувають у тепловій рівновазі (*нульовий закон термодинаміки*).
- ❖ При заданих зовнішніх змінних енергія рівноважної системи є монотонною функцією її температури.

## 1.2.2. ПІДРОЗДІЛИ ТЕРМОДИНАМІКИ



### 1.2.3. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ



**ПАРАМЕТР СИСТЕМИ –**  
будь-яка величина, що характеризує стан системи

**Інтенсивні параметри**  
*не залежать від маси системи ( $T, P, \mu$  та ін.)*

---

**Екстенсивні параметри**  
*пропорційні масі системи ( $V, U, S, F, G$  та ін.)*

**Внутрішні параметри**  
*визначаються рухом і розподіленням частинок, що входять до системи ( $\rho, U$  та ін.)*

---

**Зовнішні параметри**  
*визначаються величиною і положенням тіл, що не входять в систему, яка розглядається ( $V, P$  та ін.)*

# СТАН ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СИСТЕМИ

## СТАЦІОНАРНИЙ:

характеризується сталістю всіх параметрів системи у часі в будь-якій її точці, але в системі є потоки речовини або енергії.

## РІВНОВАЖНИЙ:

характеризується сталістю всіх параметрів системи у часі в будь-якій її точці та відсутністю в системі потоків речовини або енергії.

## НЕРІВНОВАЖНИЙ (ЛАБІЛЬНИЙ):

характеризується неоднорідністю розподілу температури, тиску, густини, концентрації компонентів або будь-яких інших параметрів при відсутності зовнішніх полів або переміщення системи як цілого. Це стан системи, при якому будь-який нескінченно малий вплив викликає кінцеву зміну стану системи.

## Стабільний (стійкий):

стан, при якому будь-який нескінченно малий вплив приводить лише до нескінченно малої зміни стану, а при усуненні цього впливу система повертається до вихідного стану.

## Метастабільний:

стан, при якому будь-який нескінченно малий вплив приводить лише до нескінченно малої зміни стану, а деякі малі кінцеві впливи викликають кінцеві зміни стану, які не зникають при усуненні цих впливів.

**ПРОЦЕС** –  
будь-яка зміна, що відбувається в системі.

**Рівноважний:**

процес, при якому система проходить крізь безперервний ряд рівноважних станів.

**Оборотний:**

процес, в результаті якого повернення системи у вихідний стан не супроводжується жодними змінами ні в самій системі, ні в навколишньому середовищі.

**Необоротний:**

процес, в результаті якого повернення системи у вихідний стан супроводжується змінами в самій системі або в навколишньому середовищі.

*Всі рівноважні процеси перебігають оборотно, а оборотні процеси проходять ряд рівноважних станів.*

**Круговий:**

процес, в результаті якого система, що вийшла з деякого початкового стану, витримала ряд змін і повернулася у вихідний стан.

**Найпростіший:**

процес, у якому один з параметрів стану системи залишається незмінним.

**ізохорний**  
 $V = \text{const}$

**ізобарний**  
 $P = \text{const}$

**ізотермічний**  
 $T = \text{const}$

**Адіабатичний:**

відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем

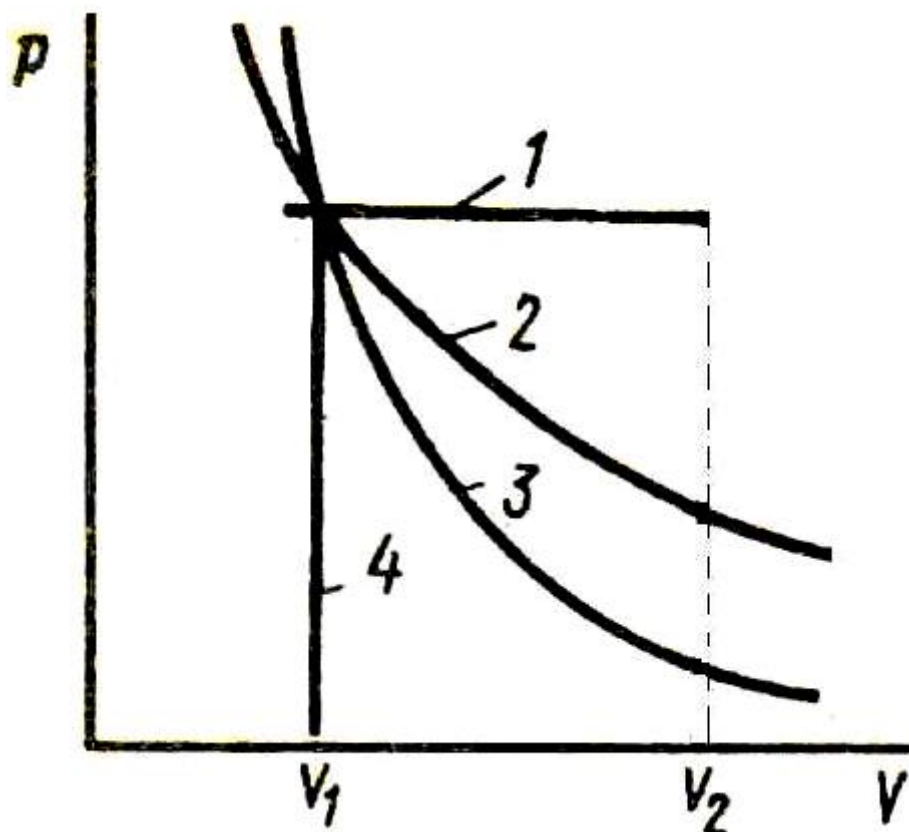


Рис. 1. Залежність тиску ідеального газу від об'єму в різних процесах:  
*ізобарний (1),  
ізоермічний (2),  
адіабатичний (3),  
ізохорний (4).*



**РІВНЯННЯ СТАНУ ГАЗІВ –**  
рівняння, що об'єднують між собою основні  
параметри системи.

### ІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ

Рівняння  
Менделєєва -Клапейрона

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

### РЕАЛЬНИЙ ГАЗ

Рівняння Ван – дер – Ваальса

$$P = \frac{nRT}{V - b} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Рівняння Бертло

$$P = \frac{nRT}{V - b} - \frac{n^2 a}{TV^2}$$

I рівняння Дитерічі

$$P = \frac{nRT}{V - b} \exp \frac{n^2 a}{RTV}$$

II рівняння Дитерічі

$$P = \frac{nRT}{V - b} - \frac{n^2 a}{V^{5/3}}$$

**ФАЗА** – частина системи, що має однакові інтенсивні фізичні та хімічні властивості й відділена від інших її частин поверхнею поділу.

**неконденсована фаза:**

- газувата

**конденсовані фази:**

- тверда
- рідка

**КОМПОНЕНТ** – хімічно індивідуальна речовина, яка входить до складу системи.

### **НЕЗАЛЕЖНІ КОМПОНЕНТИ (НЕЗАЛЕЖНІ СКЛАДОВІ) СИСТЕМИ –**

хімічно індивідуальні речовини, мінімальна кількість яких необхідна і достатня для утворення всіх фаз системи та визначення її складу.

- Якщо між складовими системи немає хімічної взаємодії, то кількість компонентів дорівнює кількості складових системи.
- Якщо між складовими системи є хімічна взаємодія, то кількість компонентів системи менша за кількість її складових на кількість рівнянь, що пов'язують концентрації або парціальні тиски складових системи в момент рівноваги.

## 1.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

### 1.3.1. ОСНОВНІ ФОРМУЛЮВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ



*Енергія не зникає і не виникає із нічого, а тільки перетворюється з одного виду в інший у строго еквівалентних співвідношеннях.*



*Енергія ізольованої системи є величиною сталою, що не залежить від характеру процесів, які перебігають усередині системи, хоча ці процеси і можуть супроводжуватися переходом енергії від однієї частини системи до іншої.*



*Вічний двигун першого роду неможливий (під вічним двигуном першого роду мають на увазі періодично діючу машину, за допомогою якої можна було б одержувати механічну роботу без витрати будь-якої енергії).*



*Кількість теплоти, наданої системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи та на виконання нею роботи проти зовнішніх сил*

### 1.3.2. МАТЕМАТИЧНА ФОРМА ЗАПИСУ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

*Диференціальна форма*

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

*Інтегральна форма*

$$\Delta U = Q - A$$

Знаки теплоти і роботи в рівняннях, які є математичною формою запису першого закону термодинаміки, обрано *згідно з термодинамічною шкалою:*

$A > 0$ , якщо роботу здійснює сама система,

$Q > 0$ , якщо теплота надається системі.

Величина  $U$  є *функцією стану*, тобто залежить тільки від стану системи і не залежить від шляху, яким цього стану досягнуто, отже, її елементарна кількість має властивість повного диференціалу  $dU$ .

Величини  $Q$  і  $A$  – *функції переходу*, тобто значення цих величин залежить від способу, яким здійснюється зміна системи. Елементарні кількості величин  $Q$  і  $A$  не мають властивості повного диференціалу. Їх елементарні кількості відповідно позначаються  $\delta Q$  і  $\delta A$ .

### 1.3.3. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

**Внутрішня енергія системи** – загальний запас енергії системи, тобто сукупність усіх видів енергій частинок, що утворюють систему.

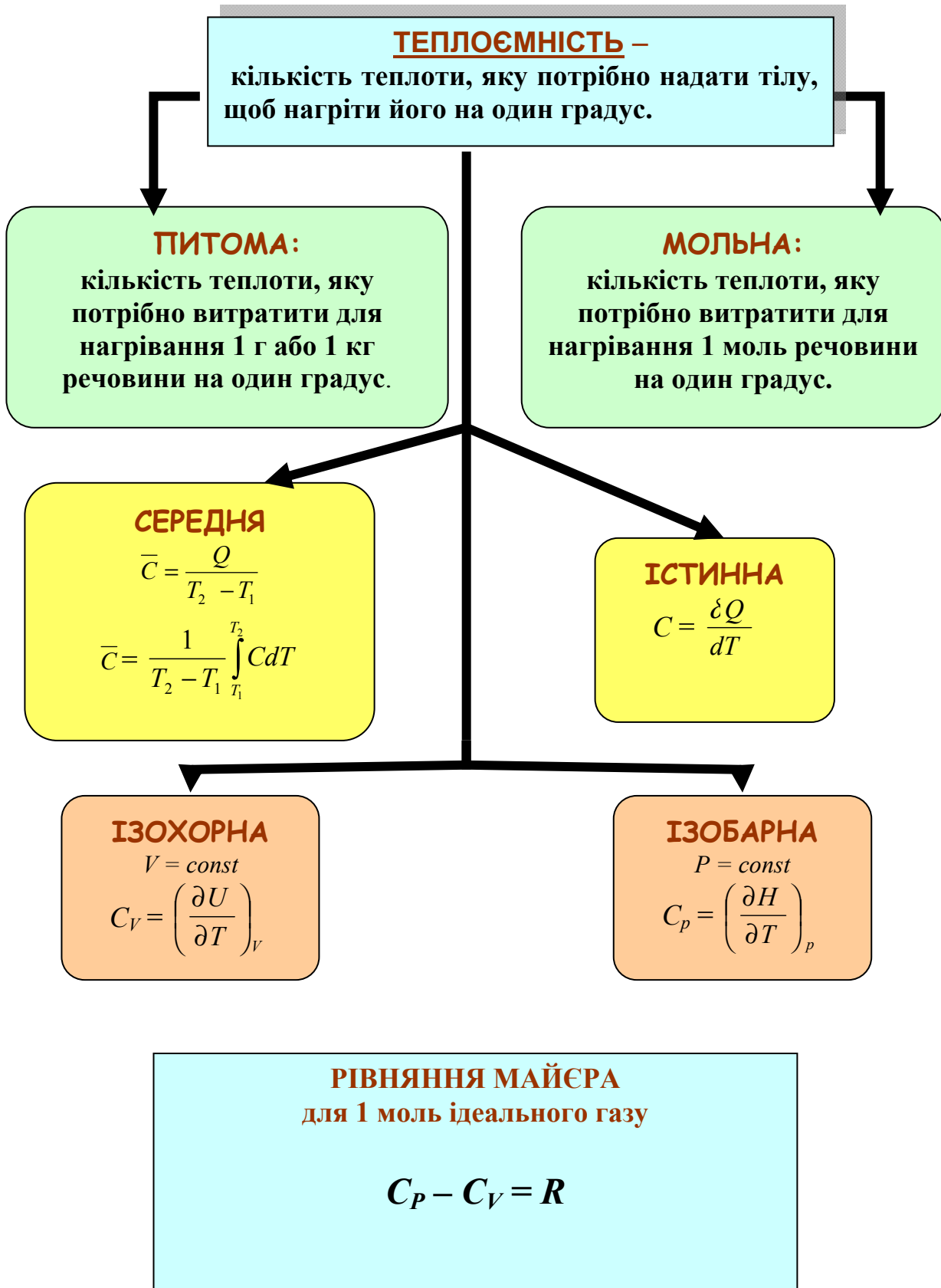
#### ЗАКОН ДЖОУЛЯ

**Внутрішня енергія газу (ідеального)  
за умов низького тиску і сталої температури  
не залежить від об'єму та тиску газу:**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0.$$

## 1.4. ТЕПЛОЄМНІСТЬ РЕЧОВИН



### 1.4.1. ТЕПЛОЄМНОСТІ ДЕЯКИХ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ (згідно з класичною молекулярно-кінетичною теорією теплоємності)

Молекули ідеальних газів	$C_V$	$C_P$	Приклад
одноатомні	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	He, Ar, Kr, Ne
двохатомні	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>

Класична молекулярно-кінетична теорія теплоємності ідеальних газів обмежена одно- і двохатомними газами, тому що розрахунки для трьохатомних і більш складних молекул не враховують коливальний рух атомів і атомних груп, а також електронні переходи, тому приводять таким чином до неточних результатів.

### 1.4.2. НАБЛИЖЕНІ ЕМПІРИЧНІ ПРАВИЛА ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ТЕПЛОЄМНОСТЕЙ

#### 1. Правило Дюлонга-Пті

За звичайних температур ізохорна теплоємність багатьох твердих речовин з атомною решіткою приблизно дорівнює  $3R$  ( $\approx 25$  Дж/моль·К).

#### 2. Правило Неймана-Коппа

За звичайних умов молярна ізобарна теплоємність хімічних сполук у твердому стані дорівнює сумі атомних ізобарних теплоємностей відповідних простих речовин.

### 1.4.3. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ТЕПЛОЄМНІСТЬ РЕЧОВИН

Теплоємність твердих, рідких і газуватих речовин (за винятком інертних газів) зі зростанням температури збільшується. Внаслідок фазових переходів теплоємність змінюється стрибкоподібно.

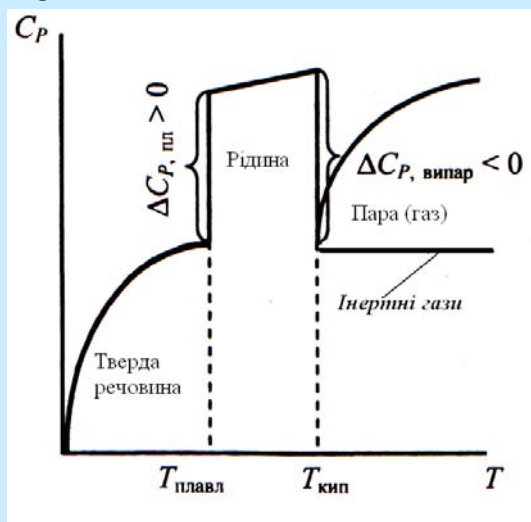


Рис.2. Залежність теплоємності речовини від температури.

Для розрахунку істинної ізобарної теплоємності при заданій температурі використовують **емпіричні рівняння** при умові, що розрахунок теплоємності простих речовин і хімічних сполук проводять у межах одного агрегатного стану

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{органічні речовини}),$$

$$C_p = a' + b'T + c'T^{-2} \quad (\text{неорганічні речовини}).$$

У довідкових таблицях наводяться значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  та інтервал температур, для якого ці залежності виконуються.



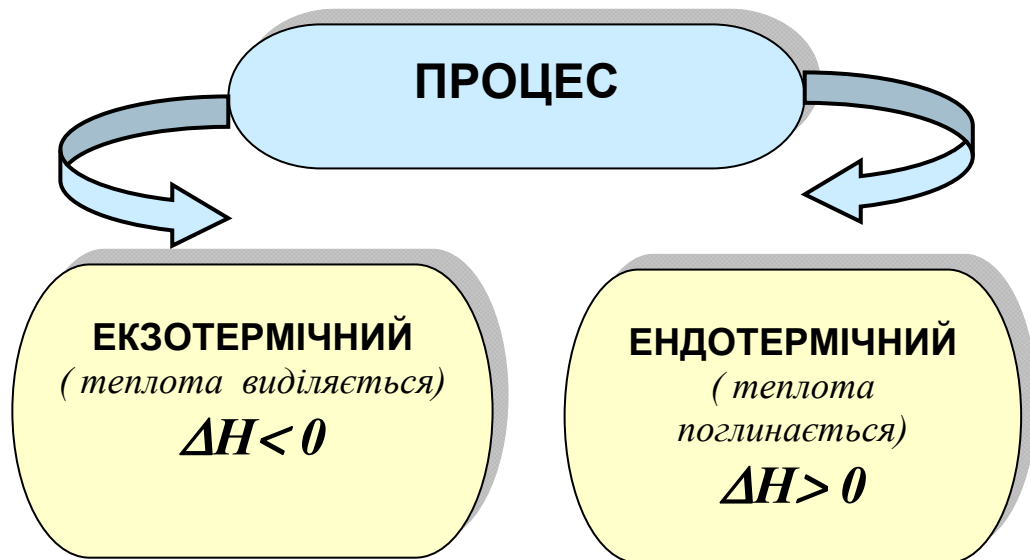
# 1.5. РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ, ІЗОБАРИ, ІЗОХОРИ, АДІАБАТИ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ ТА РІВНЯННЯ ДЛЯ А, Q, ΔU, ΔH ДЛЯ РІЗНИХ ПРОЦЕСІВ

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПРОЦЕС ( $T = \text{const}$ )	ІЗОБАРНИЙ ПРОЦЕС ( $P = \text{const}$ )
<p>1) рівняння ізоТЕРМИ</p> $PV = \text{const}; P_1V_1 = P_2V_2$ <p>2) <math>A = Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}</math></p> <p>3) <math>\Delta U = 0</math></p> <p>4) <math>\Delta H = 0</math></p>	<p>1) рівняння іЗОБАРИ</p> $\frac{V}{T} = \text{const}; \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ <p>2) <math>A = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)</math></p> <p>3) <math>\Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT</math></p> <p>4) <math>\Delta U = Q_P - A</math></p>
$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$ $Q = \Delta U + A$ $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$	
ІЗОХОРНИЙ ПРОЦЕС ( $V = \text{const}$ )	АДІАБАТИЧНИЙ ПРОЦЕС ( $\delta Q = 0$ )
<p>1) рівняння іЗОХОРИ</p> $\frac{P}{T} = \text{const}; \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ <p>2) <math>A = 0</math></p> <p>3) <math>\Delta U = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT</math></p> <p>4) <math>\Delta H = \Delta U + V\Delta p</math></p>	<p>2) рівняння АДІАБАТИ</p> $PV^\gamma = \text{const}; P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}; T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$ $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}; T_1P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ <p>2) <math>A = -\Delta U = -n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT</math></p> <p>3) <math>\Delta H = \Delta U + P_2V_2 - P_1V_1</math></p>

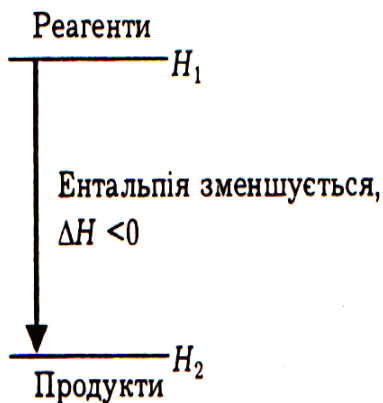
## 1.6. ТЕРМОХІМІЯ

### ТЕРМОХІМІЯ –

розділ хімічної термодинаміки, що вивчає та визначає кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при перебігу хімічних, фізико-хімічних процесів, фазових переходів.



Екзотермічна реакція



Ендотермічна реакція

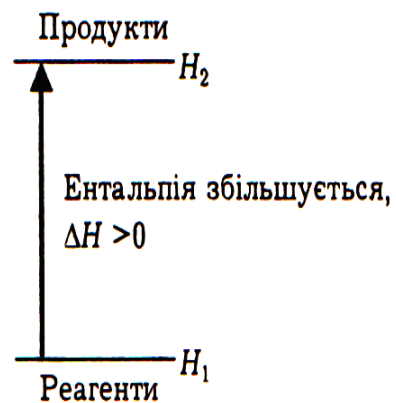


Рис.3. Ентальпійні діаграми.

### Тепловий ефект -

кількість теплоти, що виділяється або поглинається внаслідок перебігу необоротного процесу за умови відсутності корисної роботи, тобто будь-яких видів роботи, крім роботи розширення.

#### **ізохорний:**

тепловий ефект процесу, якщо об'єм системи не змінюється

$$Q_V = \Delta U$$

#### **ізобарний:**

тепловий ефект процесу, якщо тиск в системі не змінюється

$$Q_P = \Delta H$$

Для хімічних реакцій, в яких беруть участь лише газуваті речовини,

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT.$$

Для хімічних реакцій, в яких беруть участь лише рідкі та тверді речовини,

$$Q_P \approx Q_V.$$

## 1.6.1. ЗАКОН ГЕССА

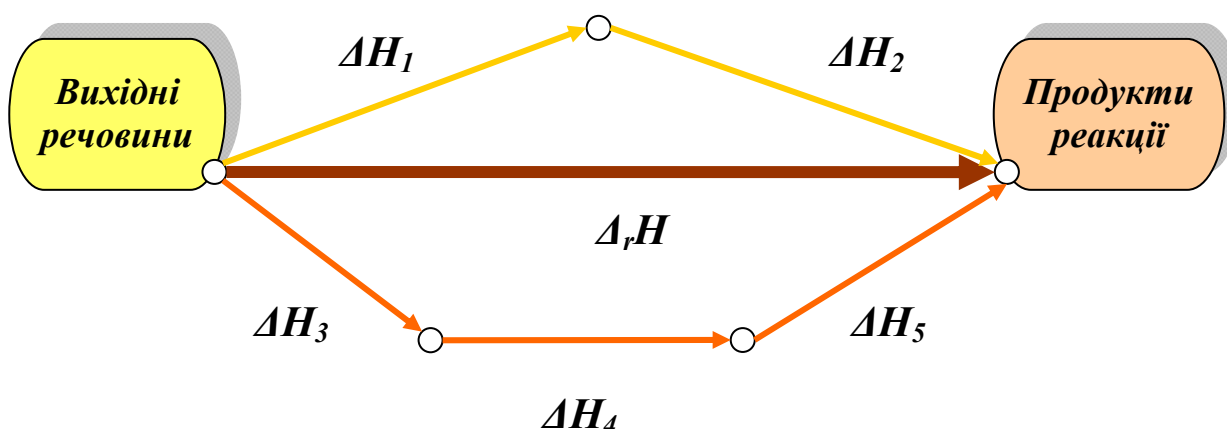
### Формулювання закону Гесса

*Тепловий ефект реакції залежить тільки від природи реагуючих речовин і продуктів реакції. Тепловий ефект реакції за умови сталого об'єму або сталого тиску не залежить від характеру і числа проміжних стадій реакції та дорівнює сумі теплових ефектів цих стадій.*

### Математична форма запису закону Гесса

$$Q_V = \Delta U \quad \text{або} \quad Q_P = \Delta H.$$

Закон Гесса дозволяє визначати тепловий ефект сумарної хімічної реакції за тепловими ефектами її проміжних стадій:



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5.$$

## НАСЛІДКИ ІЗ ЗАКОНУ ГЕССА

### **Наслідок 1.**

Тепловий ефект реакції, що перебігає за стандартних умов ( $\Delta_r H_{298}^\circ$ ), дорівнює різниці суми стандартних теплот утворення продуктів реакції ( $\sum \Delta_f H_{298, j}^\circ$ ) і суми стандартних теплот утворення вихідних речовин ( $\sum \Delta_f H_{298, i}^\circ$ ) з урахуванням коефіцієнтів ( $\nu$ ) перед формулами цих речовин у рівнянні хімічної реакції

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu_j \Delta_f H_{298, j}^\circ - \sum \nu_i \Delta_f H_{298, i}^\circ .$$

**СТАНДАРТНА ТЕПЛОТА УТВОРЕННЯ** – це тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих речовин, стійких за стандартних умов ( $P = 1$  атм або 101,3 кПа,  $T = 298$  К).

Стандартна теплота утворення простої речовини, стійкої за стандартних умов, дорівнює нулю.

### **Наслідок 2.**

Тепловий ефект реакції, що перебігає за стандартних умов ( $\Delta_r H_{298}^\circ$ ), дорівнює різниці суми стандартних теплот згоряння вихідних речовин ( $\sum \Delta_c H_{298, i}^\circ$ ) і суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції ( $\sum \Delta_c H_{298, j}^\circ$ ) з урахуванням коефіцієнтів ( $\nu$ ) перед формулами цих речовин у рівнянні хімічної реакції

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_c H_{298, i}^\circ - \sum \nu_j \Delta_c H_{298, j}^\circ .$$

**СТАНДАРТНА ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ** – це тепловий ефект реакції окиснення 1 моль речовини в надлишку кисню за стандартних умов з утворенням відповідних продуктів.

Внаслідок згоряння органічних сполук утворюються:  $CO_2$  (г) і  $H_2O$  (р), а також, залежно від складу цих речовин,  $N_2$ (г),  $SO_2$ (г) та ін.

## 1.6.2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ ПРОЦЕСУ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

### РІВНЯННЯ КІРХГОФФА ДЛЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

#### Диференціальна форма

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P$$

#### Інтегральна форма

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

### РІВНЯННЯ КІРХГОФФА ДЛЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ

Для процесу  
випаровування  
рідин

$$\frac{d\Delta H_{\text{вип}}}{dT} = C_{\Gamma} - C_P$$

Для процесу плавлення

$$\frac{d\Delta H_{\text{пл}}}{dT} = C_P - C_{\Gamma}$$

Для процесу  
сублімації

$$\frac{d\Delta H_{\text{субл}}}{dT} = C_{\Gamma} - C_{\Gamma}$$

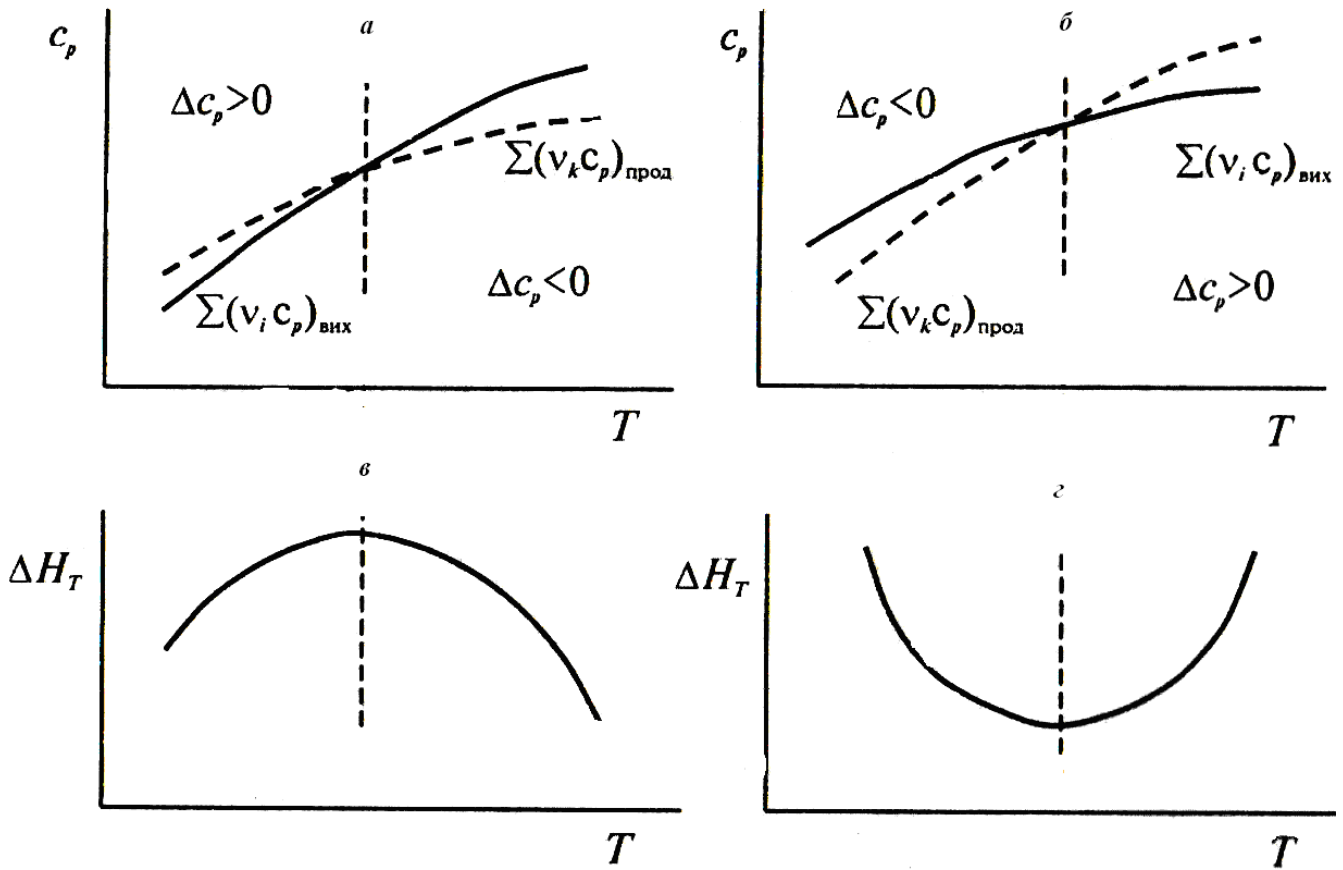


Рис.4. Залежності теплоємностей вихідних речовин (а), продуктів реакції (б) і теплових ефектів реакцій (в,з) від температури.

### 1.6.3. КАЛОРИЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ $l$ , $h$ , $C_p$ , $C_v$

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$U = f(V, T),$$

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

$$dQ = \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT,$$

$$\delta Q = l dV + C_v dT$$

$$l = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T,$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$U = f(P, T),$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dp + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT,$$

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + PdV,$$

$$\delta Q = h dP + C_p dT$$

$$h = \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T$$

$$C_p = \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\}$$



## **ЗМ 2. Другий закон термодинаміки**

### **2.1. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ**

#### **2.1.1. ФОРМУЛЮВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ**



*Теплота не може переходити самочинно від менш нагрітих тіл до більш нагрітих тіл.*



*Якщо деяка кількість теплоти переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого тіла, то ніколи вона не може бути цілком перетворена в роботу (частина завжди розсіюється у вигляді теплоти).*



*Неможливо побудувати періодично функціонуючу машину, яка не робить нічого, крім підйому вантажу та охолодження теплового резервуара.*



*Існування вічного двигуна другого роду неможливе (під вічним двигуном другого роду мають на увазі періодично діючу машину, за допомогою якої можна було б повністю перетворити підведену теплоту в роботу (без передачі частини її холодильнику)).*

## 2.1.2. ЦИКЛ КАРНО

Робоче тіло – 1 моль ідеального газу.

В циклі Карно розглядається перехід теплоти в роботу в пристрої, що діє періодично, тобто відбувається *круговий процес*.

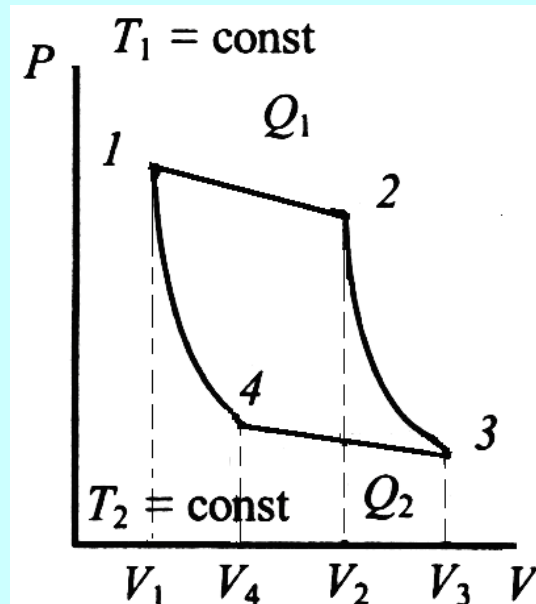


Рис.5. Цикл Карно

Процес	Перехід	Робота процесу
ізотермічне розширення	1 → 2	$A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
адіабатичне розширення	2 → 3	$A_2 = -\Delta U = -C_v(T_2 - T_1)$
ізотермічне стиснення	3 → 4	$-A_3 = Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$
адіабатичне стиснення	4 → 1	$-A_4 = \Delta U = -C_v(T_1 - T_2)$

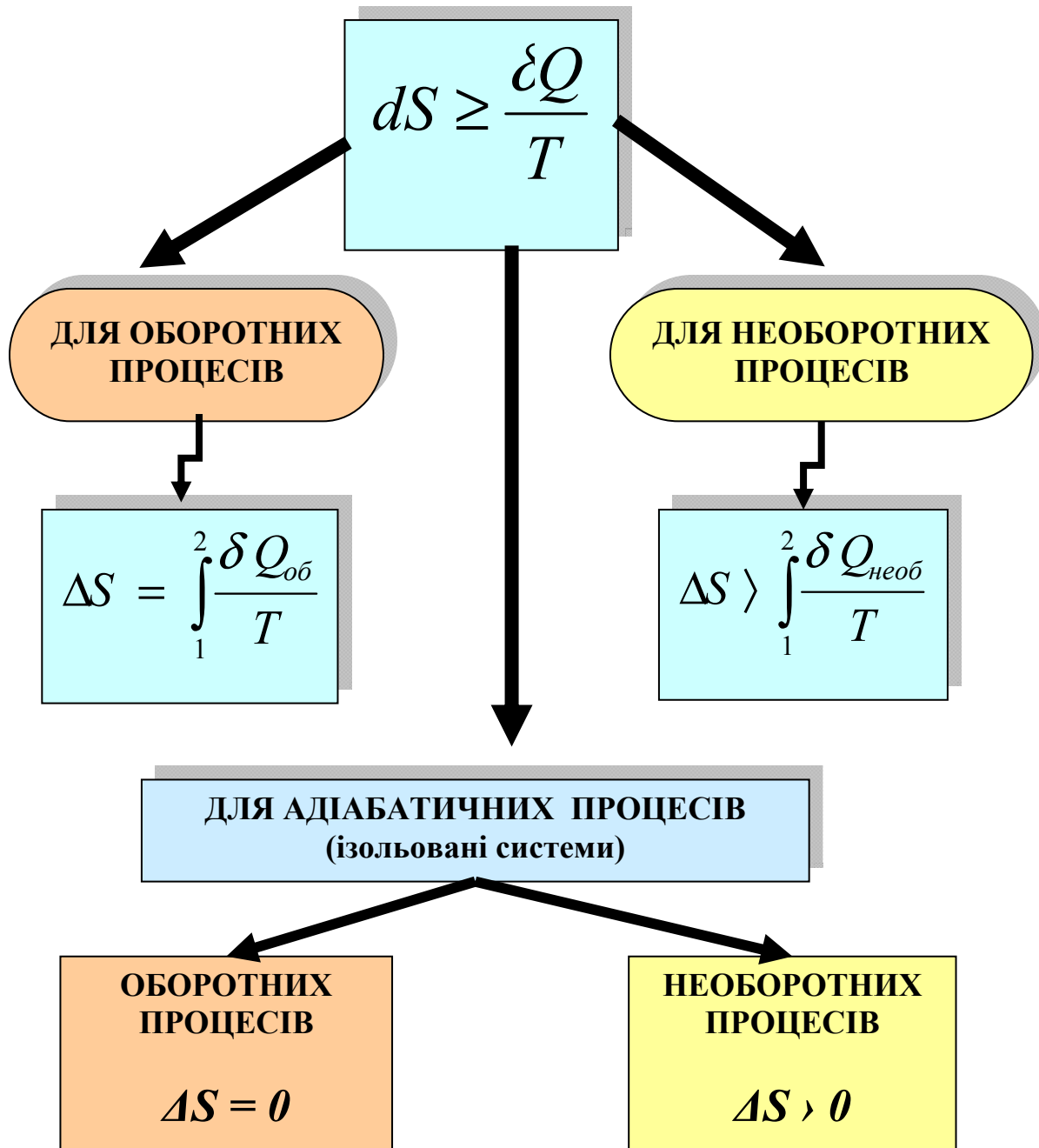
### Сумарна робота циклу Карно

$$A = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### Коефіцієнт корисної дії циклу Карно

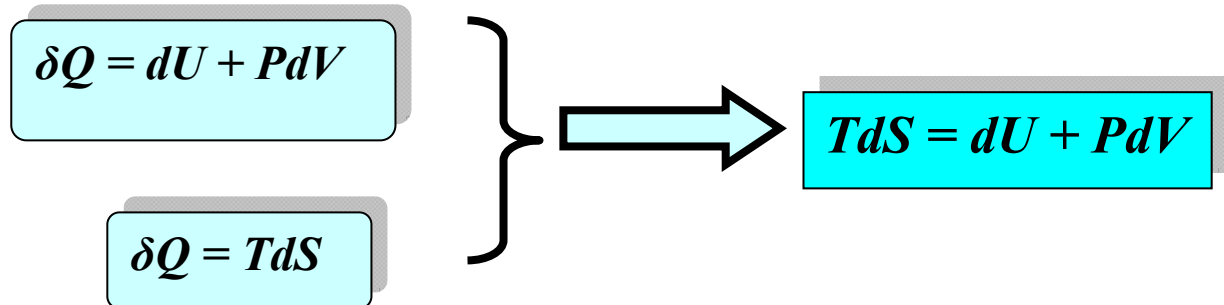
$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

## 2.1.3. 2.1.3. МАТЕМАТИЧНИЙ ЗАПИС ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ



Тільки в ізолюваній системі  
за зміною величини ентропії  
можна прогнозувати чи буде самочинно  
перебігати той чи інший процес

## 2.1.4. УЗАГАЛЬНЕНЕ РІВНЯННЯ ПЕРШОГО І ДРУГОГО ЗАКОНІВ ТЕРМОДИНАМІКИ ДЛЯ ЗАКРИТИХ СИСТЕМ



## 2.1.5. ЗМІНА ЕНТРОПІЇ В РІЗНИХ ПРОЦЕСАХ

2.1.5.1. При нагріванні будь-якої речовини, якщо  $P = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

2.1.5.2. При нагріванні будь-якої речовини, якщо  $V = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

2.1.5.3. При фазових і поліморфних перетвореннях речовин

$$\Delta S = \frac{n\Delta H}{T}$$

**2.1.5.4. При переході  $n$  моль ідеального газу від одного стану до іншого**

Змінні параметри процесу	Рівняння
$S = f(T, V)$	$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
$S = f(T, P)$	$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$
$S = f(P, V)$	$\Delta S = nC_V \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma},$ $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

**2.1.5.5. При дифузії ідеальних газів**

$$\Delta S = R(n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2})$$

або

$$\Delta S = -R(n_1 + n_2)[N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2]$$

**2.1.5.6. Для хімічних реакцій**

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_j S_j^0 - \sum \nu_i S_i^0$$

## ПОСТУЛАТ ПЛАНКА

*Ентропія простої кристалічної речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю.*

Оскільки при температурі, близькій до абсолютного нуля, речовини знаходяться у твердому стані, постулат Планка дозволяє розраховувати абсолютні значення ентропії при будь-якій температурі

$$S_T^{\circ} = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(T)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(p)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{вип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p(g)}}{T} dT$$

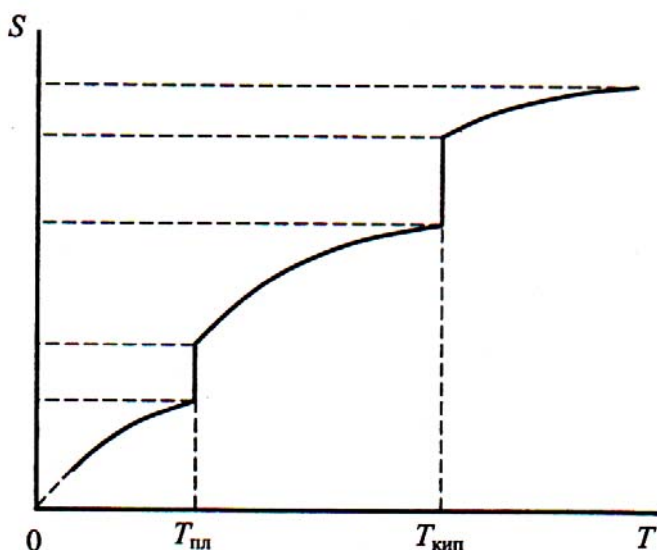
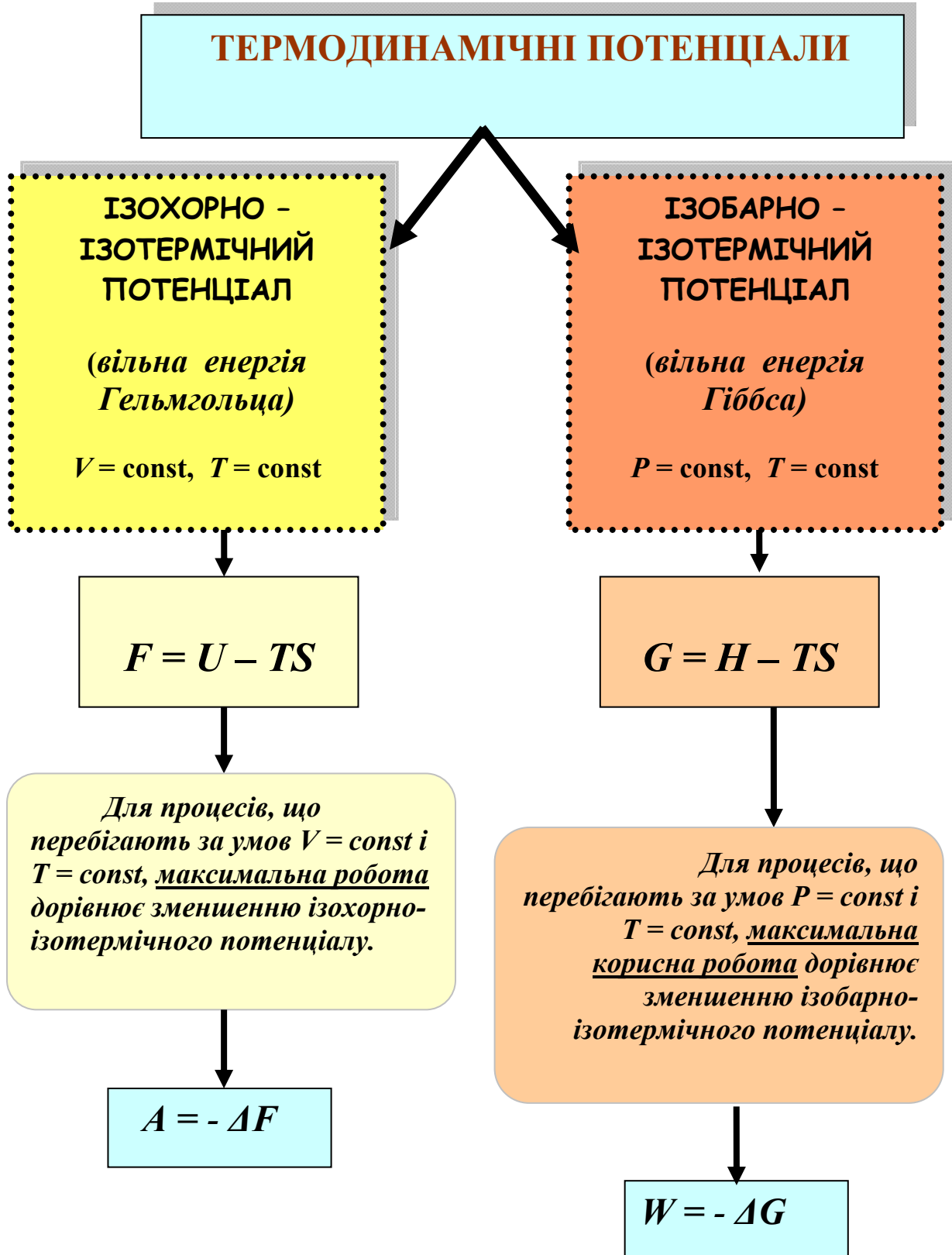
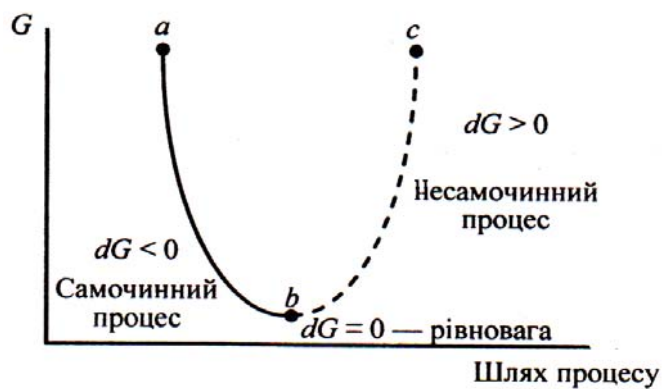
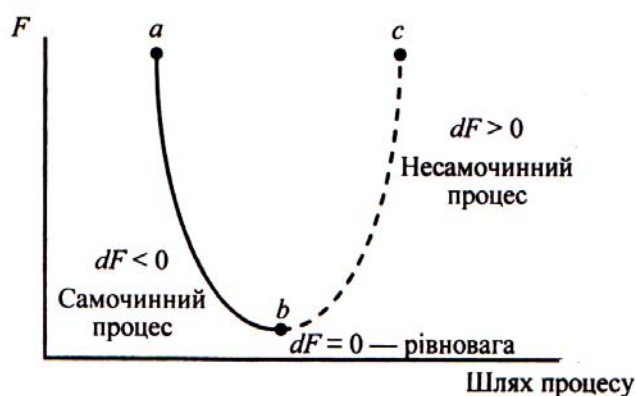
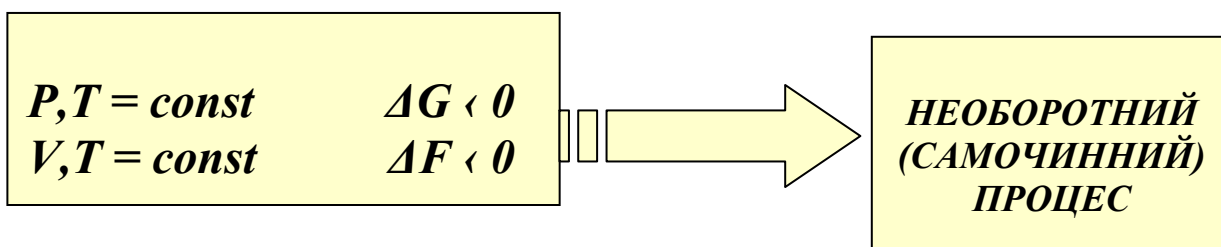
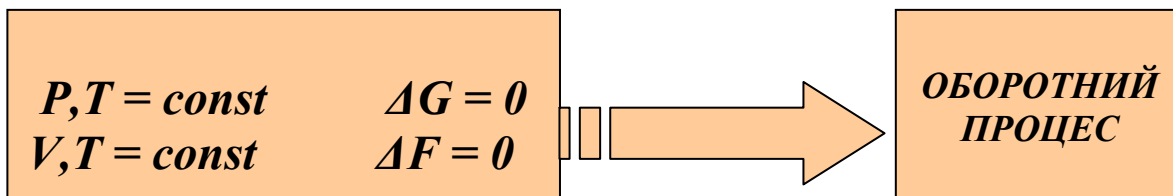


Рис.6. Залежність ентропії речовини від температури.

## 2.1.6. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ



У НЕІЗОЛЬОВАНИХ СИСТЕМАХ  
 ЗМІНИ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ  
 ПОТЕНЦІАЛІВ ПРИ СТАЛОСТІ  
 ВІДПОВІДНИХ ПРИРОДНИХ ЗМІННИХ  
СЛУГУЮТЬ КРИТЕРІЯМИ  
НАПРЯМКУ ПРОЦЕСУ

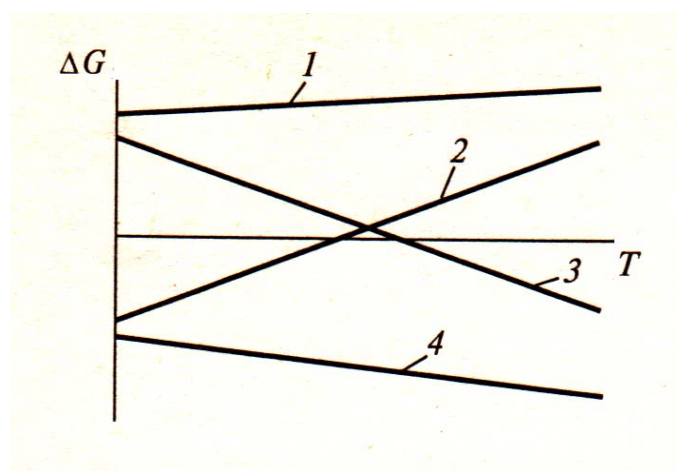


**Рис.7. Зміни енергії Гельмгольца та енергії Гіббса при перебігу хімічного процесу.**



## 2.1.7. АНАЛІЗ РІВНЯННЯ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Висновок, щодо можливості перебігу хімічної реакції
$> 0$	$< 0$	$> 0$	хімічна реакція неможлива при будь-якій температурі
$< 0$	$< 0$	$< 0$ або $> 0$	хімічна реакція можлива за умови низьких температур, а за умови високих – ні.
$> 0$	$> 0$	$> 0$ або $< 0$	хімічна реакція можлива за умови високих температур, а за умови низьких – ні.
$< 0$	$> 0$	$< 0$	хімічна реакція можлива при будь-якій температурі



**Рис.8. Можливі типи залежності зміни енергії Гіббса від температури:**

- 1-  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ ;
- 2-  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ ;
- 3-  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ ;
- 4-  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ .

## ЗМ 3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

### 3.1. ОЗНАКИ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Термодинамічний підхід

**Хімічна рівновага** – стан оборотного процесу, коли за умов  $P = \text{const}$  і  $T = \text{const}$  зміна енергії Гіббса дорівнює нулю ( $\Delta G = 0$ ).

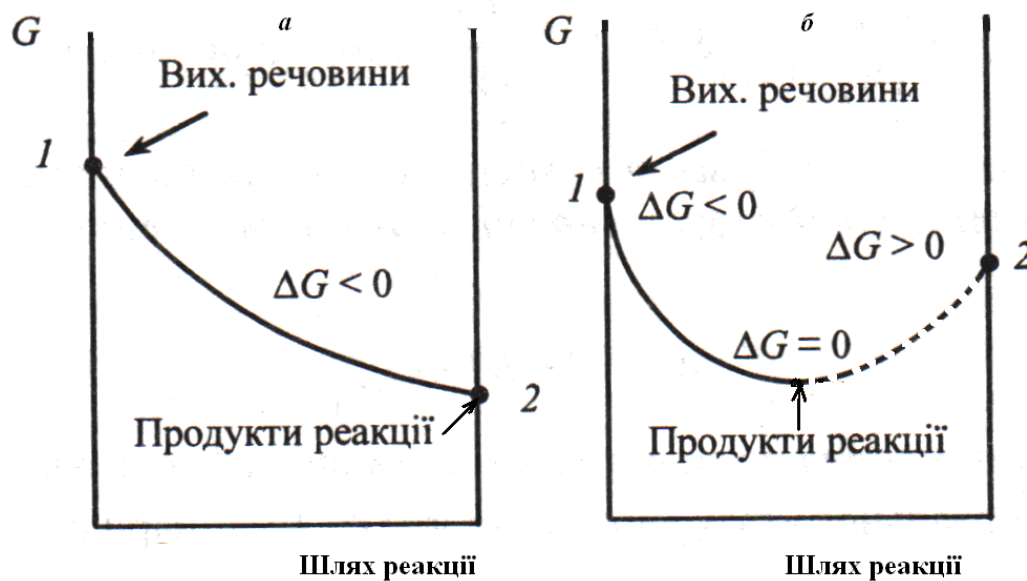


Рис.9. Зміна енергії Гіббса від складу системи для необоротних (а) і оборотних (б) хімічних реакцій.

## Кінетичний підхід

**Хімічна рівновага** – стан оборотного процесу, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції.

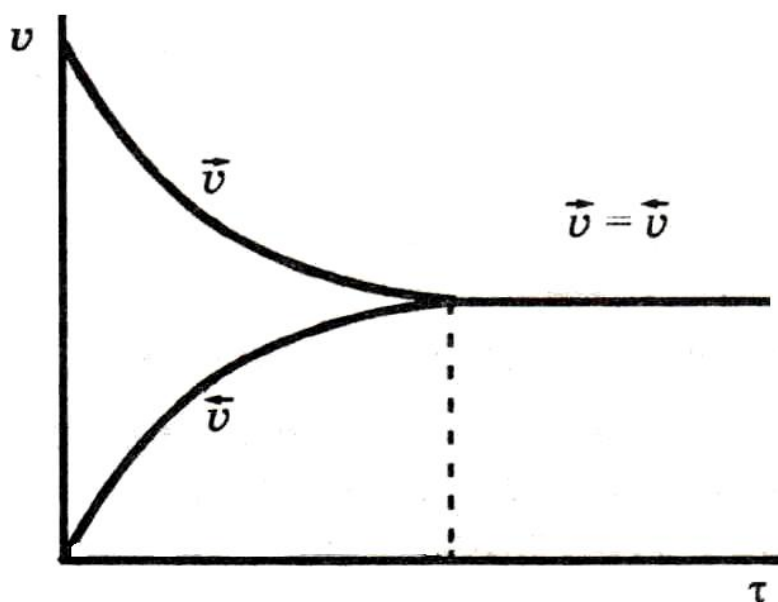


Рис.10. Зміна швидкості прямої та зворотної реакції в процесі досягнення рівноваги.

## 3.2. ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС

### 3.2.1. ФОРМУЛЮВАННЯ ЗАКОНУ ДІЮЧИХ МАС, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ВСТАНОВЛЕНОГО ГУЛЬДБЕРГОМ І ВААГЕ

*Відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції, взятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин при даній температурі є величина стала.*

### 3.2.2. МАТЕМАТИЧНІ ВИРАЗИ ЗАКОНУ ДІЮЧИХ МАС ДЛЯ ЕЛЕМЕНТАРНОЇ\*) РЕАКЦІЇ, ЩО ВІДБУВАЄТЬСЯ В ГАЗУВАТІЙ СИСТЕМІ



$$K_C = \frac{C_L^l C_M^m}{C_A^a C_B^b}$$

$$K_P = \frac{P_L^l P_M^m}{P_A^a P_B^b}$$

$$K_N = \frac{N_L^l N_M^m}{N_A^a N_B^b}$$

$$K^0 = \frac{K_P}{(P^0)^{\Delta n}}$$

$$K_n = \frac{n_L^l n_M^m}{n_A^a n_B^b}$$

\*) Елементарна реакція – це реакція, що протікає в одну стадію

**Значення константи хімічної рівноваги визначає стан рівноваги, тобто відносний вміст вихідних речовин і кінцевих продуктів в системі, яка знаходиться в рівноважному стані.**

**Якщо константа рівноваги більша за 1, тоді в системі переважають продукти.**

**Якщо константа рівноваги менша за 1, тоді в системі переважають вихідні речовини.**

### **3.2.3.3 В'ЯЗОК МІЖ КОНСТАНТАМИ РІВНОВАГИ**

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} = K_N P^{\Delta n} = K_n \left( \frac{RT}{V} \right)^{\Delta n},$$

***якщо  $\Delta n = 0$ , тоді***

$$K_C = K_P = K_N = K_n$$

### 3.3. СПОСОБИ РОЗРАХУНКУ $\Delta_r G^\circ_{298}$

1

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum v_j \Delta_f G^\circ_{298,j} - \sum v_i \Delta_f G^\circ_{298,i}$$

$\Delta_f G^\circ_{298}$  – зміна енергії Гіббса при утворенні 1 моль речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов.

#### РІВНЯННЯ ГІББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА

2

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

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

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \Delta_r S^\circ_{298}$$

### 3.4. РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \left( \frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$$

якщо  $P_L^l = P_M^m = P_A^a = P_B^b = 1$  атм, тоді

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P$$

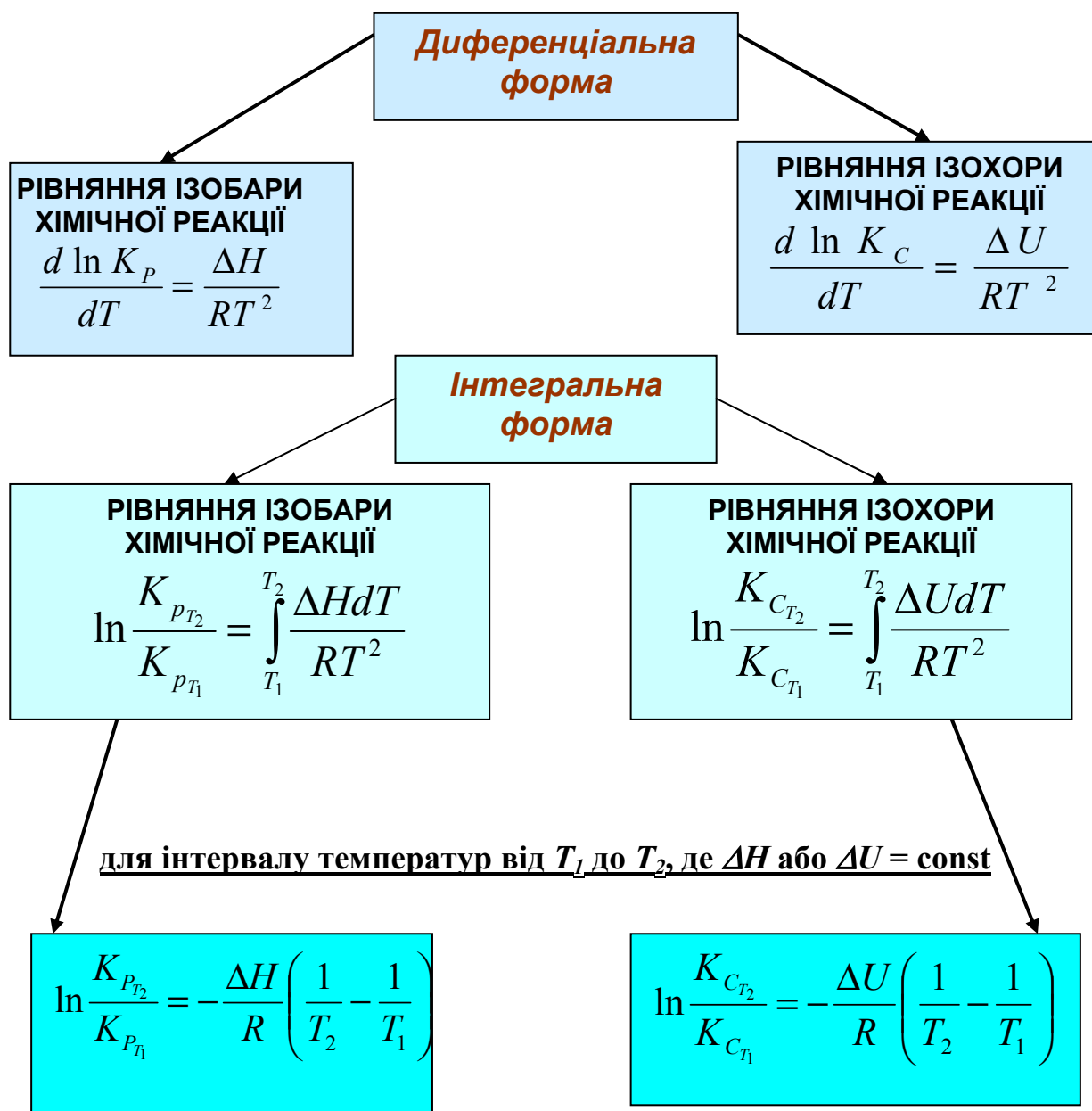
$$\Delta F = -RT \ln K_C + RT \ln \left( \frac{C_L^l \cdot C_M^m}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)$$

якщо  $C_L^l = C_M^m = C_A^a = C_B^b = 1$  моль/л, тоді

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C$$

*Рівняння ізотерми хімічної реакції  
за стандартних умов  
дозволяє розраховувати константу рівноваги.*

### 3.5. РІВНЯННЯ ІЗОБАРИ ТА ІЗОХОРИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ



Температурні коефіцієнти логарифму константи хімічної рівноваги  $\frac{d \ln K_p}{dT}$  і  $\frac{d \ln K_c}{dT}$  кількісно оцінюють залежність константи рівноваги від температури



**ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ**

Рівняння	Теплові ефекти		$\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ $\ln K_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$K_p = f(T)$ $K_c = f(T)$
	$\Delta H > 0$	$\Delta U = 0$		
<b>ІЗОБАРИ</b> хімічної реакції $\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + const$	$\Delta H > 0$	$\Delta U = 0$		
	$\Delta H < 0$	$\Delta U = 0$		
<b>ІЗОХОРИ</b> хімічної реакції $\ln K_c = -\frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + const$	$\Delta H > 0$	$\Delta U > 0$		
	$\Delta H < 0$	$\Delta U < 0$		

### 3.6. ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

#### ВІДКРИТІ СИСТЕМИ

$$U = f(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

$$dU = TdS - PdV + \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S,V,n_2,n_3,\dots,n_n} \cdot dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial U}{\partial n_n} \right)_{S,V,n_1,n_2,\dots,n_{n-1}} \cdot dn_n$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}$$

**Хімічний потенціал і-го компонента** відкритої системи дорівнює частинній похідній внутрішньої енергії системи по  $n_i$  цього компонента за умов, що ентропія, об'єм і кількості речовин всіх інших компонентів системи не змінюються.

$$H = f(S, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

$$dH = TdS - VdP + \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S,P,n_2,n_3,\dots,n_n} \cdot dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial H}{\partial n_n} \right)_{S,P,n_1,n_2,\dots,n_{n-1}} \cdot dn_n$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j}$$

**Хімічний потенціал і-го компонента** відкритої системи дорівнює частинній похідній ентальпії системи по  $n_i$  цього компонента за умов, що ентропія, тиск і кількості речовин всіх інших компонентів системи не змінюються.

$$G = f ( T, P, n_1, n_2, n_3, \dots )$$

$$dG = VdP - SdT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2,n_3,\dots,n_n} \cdot dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_n} \right)_{T,P,n_1,n_2,\dots,n_{n-1}} \cdot dn_n,$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}.$$

**Хімічний потенціал і-го компонента** відкритої системи дорівнює частинній похідній ізобарно-ізотермічного потенціалу системи по  $n_i$  цього компонента за умов, що **тиск, температура і кількості речовин** всіх інших компонентів системи не змінюються.

**Хімічний потенціал чистої речовини** дорівнює ізобарно-ізотермічному потенціалу 1 моль цієї речовини

$$\mu = G.$$

$$F = f ( T, V, n_1, n_2, n_3, \dots )$$

$$dF = -SdT - PdV + \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_2,n_3,\dots,n_n} \cdot dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial F}{\partial n_n} \right)_{T,V,n_1,n_2,\dots,n_{n-1}} \cdot dn_n,$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}.$$

**Хімічний потенціал і-го компонента** відкритої системи дорівнює частинній похідній ізохорно-ізотермічного потенціалу системи по  $n_i$  цього компонента за умов, що **об'єм, температура і кількості речовин** всіх інших компонентів системи не змінюються.

Для систем, що перебувають у стані хімічної рівноваги

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Для самочинних (нерівноважних) хімічних процесів

$$\sum \mu_i dn_i < 0$$

### ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

#### ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

$$\mu - \mu^{\circ} = RT \ln \frac{P}{P^{\circ}},$$

якщо  $P^{\circ} = 1 \text{ атм}$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln P$$

#### РЕАЛЬНОГО ГАЗУ

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln f^*,$$

$$f^* = \frac{f}{f^{\circ}},$$

$$f = \gamma P,$$

якщо  $f^{\circ} = 1 \text{ атм}$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln f$$

**Фугітивність (леткість)** – величина, яку потрібно підставити в рівняння для хімічного потенціалу ідеального газу, щоб отримати значення хімічного потенціалу реального газу.

### 3.7. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

#### Теплова теорема Нернста

Для реакцій, що перебігають у конденсованих системах, при температурі, яка прямує до абсолютного нуля, справедлива рівність

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

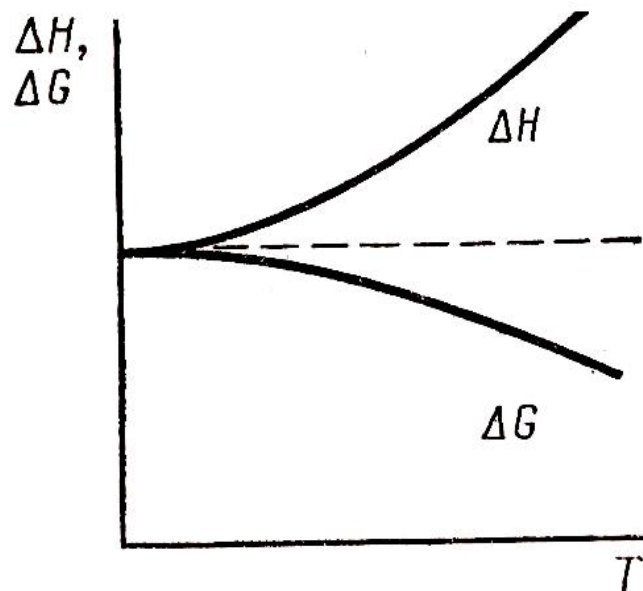


Рис. 11. Залежність величин  $\Delta G$  і  $\Delta H$  хімічних реакцій від температури.

*Зміна ентропії поблизу абсолютного нуля не залежить від температури*

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S ,$$
$$\Delta S = 0 .$$

# 3. КОНТРОЛЮЮЧИЙ БЛОК

## ЗМ1. Вступ. Перший закон термодинаміки

### ПИТАННЯ КОЛОКВІУМУ

1. Основні задачі та методи дослідження фізичної хімії.
2. Зв'язок фізичної хімії з іншими науками.
3. Особливості термодинаміки. Основні положення термодинаміки.
4. Основні поняття хімічної термодинаміки (система, параметр, рівноважний стан, процес, фаза, компонент).
5. Формулювання першого закону термодинаміки.
6. Математичний запис першого закону термодинаміки.
7. Внутрішня енергія ідеального газу (закон Джоуля).
8. Теплоємність речовин.
9. Молекулярно-кінетична теорія теплоємності газів.
10. Залежність теплоємності речовин від температури.
11. Квантово-механічна теорія теплоємності.
12. Робота розширення ідеальних газів в різних процесах.
13. Калоричні коефіцієнти.
14. Термохімія. Термохімічні рівняння.
15. Закон Гесса та його наслідки.
16. Залежність теплового ефекту реакції від температури.
17. Цикл Борна – Габера.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що вивчає фізична хімія?
2. Які задачі вирішує фізична хімія?
3. Теоретичні методи дослідження фізичної хімії.
4. Експериментальні методи дослідження фізичної хімії.
5. Що вивчає загальна, технічна та хімічна термодинаміка?
6. Види систем за однорідністю. Наведіть приклади таких систем.
7. Види систем за характером взаємодії із навколишнім середовищем. Наведіть приклади таких систем.
8. Чим відрізняються інтенсивні та екстенсивні параметри системи?
9. Наведіть приклади інтенсивних та екстенсивних параметрів.
10. Рівняння стану ідеального газу та рівняння стану реального газу.
11. Що називають процесом в хімічній термодинаміці? Які види процесів ви знаєте?
12. Яка різниця між оборотними та необоротними процесами?

13. Сформулюйте перший закон термодинаміки.
14. Запишіть математичний вираз першого закону термодинаміки в інтегральному та диференціальному вигляді.
15. Що таке внутрішня енергія системи?
16. Що таке теплоємність?
17. Чим відрізняються питома та мольна теплоємності? Одиниці їх вимірювання.
18. Чим відрізняються ізобарна та ізохорна теплоємності? Одиниці їх вимірювання.
19. Напишіть рівняння Майєра для  $n$  моль ідеального газу.
20. Що таке функція стану системи? Наведіть приклади функцій стану системи.
21. Запишіть математичний вираз для роботи, яку здійснюють  $n$  моль ідеального газу в адіабатичному процесі.
22. Запишіть математичний вираз для роботи ізотермічного розширення  $n$  моль ідеального газу?
23. Запишіть математичний вираз для зміни ентальпії ізобарного процесу.
24. Запишіть зміну внутрішньої енергії для ізохорного процесу.
25. Що називають тепловим ефектом хімічної реакції? Якими бувають теплові ефекти? Який зв'язок є між ними?
26. У чому суть закону Гесса? Охарактеризуйте його практичне застосування.
27. Які наслідки із закону Гесса вам відомі?
28. Як залежить тепловий ефект хімічної реакції від температури?
29. Як залежить тепловий ефект фазового переходу від температури?
30. Як графічно розрахувати тепловий ефект реакції, якщо відома залежність теплоємності вихідних речовин і продуктів реакції в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$ ?
31. В якому процесі (ізобарному, ізохорному, ізотермічному чи адіабатичному) робота розширення ідеального газу максимальна, а в якому мінімальна, якщо відповідний процес перебігає в умовах близьких до рівноважних? Відповідь обґрунтуйте.
32. Для деякої ендотермічної хімічної реакції в інтервалі температур від  $T_1$  до  $T_2$  величина  $\Delta C_p > 0$ . Як зміниться тепловий ефект цієї реакції при підвищенні температури від  $T_1$  до  $T_2$ ?

# ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

## ВАРІАНТ 1

### 1. Укажіть, що вивчає хімічна термодинаміка:

- а) співвідношення між теплотою та іншими формами енергії будь-якого процесу;
- б) закони термодинаміки та їх застосування до властивостей речовин;
- в) термодинамічні закономірності, стосовно до хімічних і фізико-хімічних процесів;
- г) процеси взаємного перетворення теплоти й роботи та перехід системи з одного рівноважного стану в інший.

### 2. Виберіть визначення мольної теплоємності речовини:

- а) величина, що характеризує зміну внутрішньої енергії 1 моль речовини;
- б) кількість енергії, яка надана 1 моль речовини, внаслідок чого речовина нагрілася;
- в) кількість теплоти, яка надана 1 моль речовини, внаслідок чого речовина нагрілася на 1 градус;
- г) кількість теплоти, яку потрібно надати 1 моль або 1 кг речовини, щоб нагріти її на 1 градус.

### 3. Виберіть приклади відкритої системи:

- а) людина;
- б) сухий лід на годинниковому склі;
- в) етанол в пікнометрі;
- г) Чорне море влітку.

### 4. Виберіть рівняння стану для 1 моль реального газу:

- а)  $P V = RT$ ;
- б)  $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$ ;
- в)  $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$ ;
- г)  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ .

### 5. Укажіть повне формулювання закону Гесса:

- а) тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху процесу та від вихідних і кінцевих станів речовин;
- б) тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від природи реагуючих речовин і продуктів реакції; тепловий ефект хімічної реакції не залежить від характеру і числа проміжних стадій реакції та дорівнює сумі теплових ефектів цих стадій;
- в) тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми теплот утворення продуктів реакції і суми теплот утворення вихідних речовин;
- г) тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від природи вихідних речовин.



6. *Теплові ефекти  $Q_P$  і  $Q_V$  дорівнюють, якщо:*

- а) всі речовини, що беруть участь у реакції, газуваті;
- б) сумарна кількість всіх реагуючих речовин дорівнює сумарній кількості всіх продуктів;
- в) зміна кількості речовин газів у початковому і кінцевому станах дорівнює нулю;
- г) вихідні речовини, що беруть участь у реакції, знаходяться в конденсованих фазах.

7. *Газ ізохорично охолоджують від  $T_1$  до  $T_2$ . Зміна внутрішньої енергії 1 моль газу в цьому процесі дорівнює:*

- а)  $-C_P(T_2 - T_1)$ ;
- б)  $\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$  ;
- в)  $(C_P - C_V)(T_2 - T_1)$ ;
- г)  $\int_{T_2}^{T_1} C_V dT$  .

8. *За умови 1173 К для хімічної реакції*



- а)  $\Delta H < \Delta U$ ;
- б)  $\Delta H = \Delta U + 3RT$ ;
- в)  $\Delta H > \Delta U$ ;
- г)  $\Delta H = \Delta U$ .

9. *Обчисліть стандартний тепловий ефект реакції*



*за стандартними теплотами утворення речовин, використовуючи довідник:*

- а)  $-5,2$  кДж/моль;
- б)  $83,9$  кДж/моль;
- в)  $-83,9$  кДж/моль;
- г)  $1001,5$  кДж/моль.

10. *Знайдіть стандартний тепловий ефект переходу аморфного вуглецю в графіт, використовуючи довідник:*

- а)  $-14,6$  кДж/моль;
- б)  $-803,8$  кДж/моль;
- в)  $803,8$  кДж/моль;
- г)  $14,6$  кДж/моль.

## ВАРІАНТ 2

1. *Виберіть визначення вічного двигуна першого роду:*

- а) будь-який пристрій, що виробляє механічну роботу;
- б) пристрій, що перетворює теплоту в механічну роботу без надання частини її холодильнику;
- в) пристрій, що виробляє механічну роботу без витрати енергії;
- г) пристрій, що виробляє механічну роботу з витратою енергії.

**2. Виберіть приклади закритої системи:**

- а) запаяна ампула із бенzenом;                      б) пропан в балоні;  
в) птах;    г) вулкан.

**3. Укажіть математичний запис першого закону термодинаміки:**

- а)  $dU = \delta Q - \delta A$ ;    б)  $\Delta U = I$ ;  
в)  $U = \frac{3}{2}RT$ ;    г)  $dU = n \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT$ .

**4. Виберіть визначення диференціальної стандартної теплоти розчинення:**

- а) сума теплових ефектів сольватації та руйнування кристалічної ґратки за температури 298 К;  
б) тепловий ефект розчинення 1 моль речовини в нескінченно великій кількості розчинника;  
в) тепловий ефект розчинення 1 моль речовини в нескінченно великій кількості розчинника за 298 К та 1 атм;  
г) тепловий ефект розчинення 1 моль речовини в кінцевій кількості розчинника за 298 К та 1 атм.

**5. Теплота процесу дорівнює зміні ентальпії процесу, якщо:**

- а)  $V = \text{const}$ ;  
б)  $PdV = 0$ ;  
в)  $P = \text{const}$ ;  
г)  $T_1 = T_2$  і процес необоротний.

**6. Виберіть процес, для якого робота розширення ідеального газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$  буде максимальною, якщо процес перебігає в умовах близьких до рівноважних:**

- а) ізобарний;    б) адіабатичний;  
в) ізохорний;    г) ізотермічний.

**7. Тепловий ефект ендотермічної реакції збільшується зі збільшенням температури, якщо в розглянутому інтервалі температур:**

- а)  $\Delta C_P > 0$ ;  
б)  $\sum_{\text{прод}} \nu C_P > \sum_{\text{вих}} \nu C_P$ ;  
в)  $\Delta C_P = 0$ ;  
г)  $\Delta C_P < 0$ .





## ВАРІАНТ 4

### 1. Укажіть визначення теплоти:

- а) сума кінетичної та потенціальної енергії всіх частинок системи;
- б) форма передачі енергії шляхом неупорядкованого руху молекул;
- в) внутрішня енергія системи;
- г) форма передачі енергії шляхом упорядкованого руху молекул.

### 2. Виберіть приклад гомогенної системи:

- а) свіже молоко;
- б) 1 % водний розчин натрій хлориду;
- в) водна суспензія каоліну;
- г) дуже розведена емульсія нафти у воді.

### 3. Виберіть визначення стандартної теплоти утворення речовини:

- а) тепловий ефект утворення газуватої речовини внаслідок хімічної реакції, що перебігає за 1 атм і 273 К;
- б) тепловий ефект утворення 1 моль сполуки з простих речовин, стійких за 1 атм і 298 К;
- в) тепловий ефект реакції, що приводить до утворення речовини за 1 атм і 298 К;
- г) тепловий ефект утворення 1 моль сполуки зі складних речовин, стійких за 1 атм і 273 К.

### 4. Укажіть математичний запис першого закону термодинаміки:

- а)  $Q = \Delta U + A$ ;
- б)  $\delta Q_V = C_V dT$ ;
- в)  $Q = \Delta S \cdot T$ ;
- г)  $Q_P = Q_V + \Delta nRT$ .

### 5. Изобарна теплоємність системи - це:

- а)  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ ;
- б)  $\frac{\delta Q_P}{dT}$ ;
- в)  $\frac{\delta Q_P}{T}$ ;
- г)  $\frac{Q_{P,T_2} - Q_{P,T_1}}{T_2 - T_1}$ .

### 6. Тепловий ефект екзотермічної хімічної реакції - це:

- а) теплота розкладу всіх речовин – учасників реакції на прості речовини;
- б) теплота, що виділяється в ході реакції при переході від початкового стану системи до кінцевого;
- в) кількість енергії, яку система виділяє при оборотному протіканні реакції у вигляді теплоти за умови, що залишаються сталими температура та тиск або температура та об'єм;
- г) теплота, що виділяється в ході даної реакції за умови, що залишаються сталими або тиск, або об'єм.

### 7. Для хімічної реакції

$$3A + B = 4C$$

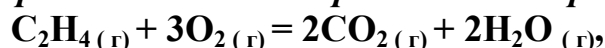
виконується рівність  $\Delta H = \Delta U$ , якщо:

- а) речовини А, В, С - газуваті;
- б) речовини А, В - газуваті, а речовина С - тверда;
- в) речовини А, В - тверді, а речовина С - газувата;
- г) речовини А, В, С - рідкі.

8. Якщо процес перебігає в умовах, близьких до рівноважних, то робота при ізобарному розширенні 1 моль ідеального газу від  $V_1$  до  $V_2$  дорівнює:

- а)  $nRT \ln V_2/V_1$ ;
- б)  $P (V_2 - V_1)$ ;
- в)  $C_p (V_2 - V_1)$ ;
- г)  $C_V (T_2 - T_1)$ .

9. Обчисліть стандартний тепловий ефект хімічної реакції



за стандартними теплотами утворення речовин, використовуючи довідник:

- а) - 1332,9 кДж/моль;
- б) 163,1 кДж/моль;
- в) - 163,1 кДж/моль;
- г) 1332,9 кДж/моль.

10. Визначте тепловий ефект переходу води з газуватого в рідкий стан, використовуючи довідник:

- а) 39, 0 кДж/моль;
- б) - 532,6 кДж/моль;
- в) 532,6 кДж/моль;
- г) - 44, 0 кДж/моль.

## ВАРІАНТ 5

1. Функція стану - це:

- а) параметр стану, що характеризує будь-яку властивість системи;
- б) будь-яка властивість системи;
- в) сукупність фізичних і хімічних властивостей системи;
- г) параметр системи, який не залежить від шляху процесу.

2. Виберіть приклади гетерогенної системи:

- а) толуен;
- б) болотна вода;
- в) пісок;
- г) нафта в морській воді.

3. Математичний вираз для зміни внутрішньої енергії ізольованої системи можна записати, як:

- а)  $\Delta U = Q_V$ ;
- б)  $\Delta U = 0$ ;
- в)  $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ ;
- г)  $dU = -\delta A$ .

4. Ізохорна середня теплоємність системи - це:

- а)  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ ;
- б)  $\frac{\delta Q_V}{dT}$ ;

$$в) \frac{\delta Q_V}{T};$$

$$г) \frac{Q_V}{T_2 - T_1}.$$

5. Укажіть визначення стандартної теплоти згорання речовини:

- а) тепловий ефект реакції 1 моль речовини з надлишком кисню за нормальних умов;
- б) тепловий ефект реакції 1 моль речовини з надлишком кисню за стандартних умов;
- в) тепловий ефект реакції окиснення киснем 1 моль речовини з утворенням вищих оксидів за стандартних умов;
- г) тепловий ефект, що характеризує будь-який процес окиснення речовини.

6. Укажіть рівняння, які описують вплив температури на теплоємність газуватих неорганічних сполук:

- а)  $C_p = a + bT + cT^2$ ;
- б)  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ ;
- в)  $\Delta C_p = \Delta a' + \Delta b'T + \Delta c'T^{-2}$ ;
- г)  $C_p = a' + b'T + c'T^{-2}$ .

7. Для хімічної реакції

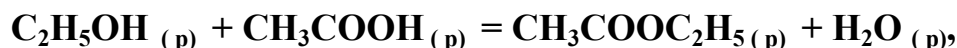


- а)  $\Delta H - \Delta U = 3RT$ ;
- б)  $\Delta H - \Delta U = 5RT$ ;
- в)  $\Delta H - \Delta U = -RT$ ;
- г)  $\Delta H - \Delta U = -3RT$ .

8. Якщо процес перебігає в умовах близьких до рівноважних, робота, здійснена n моль ідеального газу при адіабатичному розширенні дорівнює:

- а)  $p(V_2 - V_1)$ ;
- б)  $nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ ;
- в)  $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ;
- г)  $nC_V (T_1 - T_2)$ .

9. Обчисліть стандартний тепловий ефект хімічної реакції



за стандартними теплотами згорання речовин, використовуючи довідник:

- а) 1759 кДж/моль;
- б) -1759 кДж/моль;
- в) 16 кДж/моль;
- г) -16 кДж/моль.

10. Визначте тепловий ефект переходу води з рідкого в газуватий стан, використовуючи довідник:

- а) 44 кДж/моль;  
в) 532,6 кДж/моль;

- б) – 532,6 кДж/моль;  
г) – 44 кДж/моль.

## ТВОРЧІ ЗАВДАННЯ

**1-1.** При взаємодії 1,50 ммоль молочної кислоти з надлишком натрій карбонату за стандартних умов виділилось 20,4 мл вуглекислого газу.

- Розрахуйте тиск газу, що виділився при протіканні цієї реакції, використовуючи рівняння стану ідеального газу.
- Розрахуйте тиск газу, що виділився при протіканні цієї реакції, використовуючи рівняння стану реального газу. Прийміть до уваги, що константи Ван-дер-Ваальса для вуглекислого газу дорівнюють  $a = 3,59 \text{ л}^2 \cdot \text{атм}/\text{моль}^2$ ;  $b = 0,0427 \text{ л}/\text{моль}$ .
- Яка помилка розрахунків, якщо використовувати рівняння ідеального газу?
- Чи доцільно використовувати в цьому випадку рівняння стану реального газу?

**1-2.** У таблиці наведені стандартні ентальпії утворення деяких оксидів:

Оксид	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	418,0	601,5	1675,7	910,9

- Розрахуйте стандартні ентальпії згорання для ряду  $Na - Mg - Al - Si$ .
- Побудуйте графік залежності стандартної ентальпії згорання для ряду  $Na - Mg - Al - Si$  від мольної частки Оксигену в оксидах і поясніть вигляд цієї залежності.

**1-3.** У таблиці наведено експериментальні результати калориметричних досліджень розчинення  $H_2SO_4$  у воді, де  $n$  – кількість речовини.

$\frac{n(\text{вода})}{n(H_2SO_4)}$	1	2	4	6	8
$\Delta H_{\text{розчинення}}$ , кДж/моль	29,26	41,80	53,92	59,36	62,70

- Визначте тепловий ефект при розчиненні  $H_2SO_4$ , якщо змішати 50 г  $H_2SO_4$  і 50 г води.
- Визначте тепловий ефект при розчиненні  $H_2SO_4$ , якщо змішати 80 г  $H_2SO_4$  і 20 г води.



- Визначте тепловий ефект при змішуванні розчинів, які вказано у попередніх пунктах.

**1-4.** Людина масою 60 кг піднялася сходами на 15 м. Розрахуйте, яка маса глюкози витратиться при цьому в організмі людини. Прийміть до уваги, що в корисну роботу в організмі людини можна перетворити лише 25 % теплового ефекту реакції повного окиснення глюкози. Теплоти утворення  $\text{CO}_2(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$  та  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{т})$  відповідно дорівнюють - 393,5; -285,8; - 1274,5 кДж/моль.

**1-5.** При нагріванні мінералу епсоміту (сполука **A**) до 150 °C утворюється мінерал кізерит (сполука **B**), який повністю дегідратується при 200 °C із утворенням неорганічної солі Магнію (сполука **B**). Масові частки води в сполуках **A** і **B** відповідно дорівнюють 51,22 і 13,04 %, а стандартні ентальпії розчинення сполук **A** і **B** у воді відповідно дорівнюють 15,9 і - 87,6 кДж/моль.

- Визначте хімічний склад сполук **A**, **B**, **B**.
- Розрахуйте ентальпію гідратації сполуки **B** при перетворенні в сполуку **A** за стандартних умов.
- Поясніть, чому стандартна ентальпія розчинення сполуки **B** має негативне значення?

**1-6.** Сульфід фосфору горять з утворенням фосфор(V) оксиду та сульфур(IV) оксиду. Нижче наведено стандартні ентальпії згоряння речовин.

Речовина	$\text{P}_4\text{S}_3$	$\text{P}_4\text{S}_7$	$\text{P}_4\text{S}_{10}$	$\text{P}_4$ (біл)	$\text{S}$ (ромб)
$\Delta_c H^\circ_{298}$ , кДж/моль	- 3745,0	- 4774,0	- 5590,0	- 2984,0	- 297,0

Відомо також, що при утворенні двох простих зв'язків  $S-P$  (з розривом двох зв'язків  $S-S$  і двох зв'язків  $P-P$ ) виділяється в середньому 43,8 кДж/моль, а при утворенні одного подвійного зв'язку  $S=P$  виділяється в середньому 25,4 кДж/моль.

- Обчисліть кількість простих і подвійних зв'язків між атомами  $S$  та  $P$  у молекулах  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ .
- За допомогою яких експериментальних методів можна повністю або частково підтвердити висновки, зроблені вами?

**1-7.** В калориметр, що містив 50 г розчину **1** (розчин  $\text{NaOH}$  з масовою часткою 4,0 %), додали 50 г розчину **2** (розчин  $\text{HCl}$  з масовою часткою 1,8 %). Вихідна температура розчинів **1** і **2** дорівнювала 20,0 °C.

Температура розчину **3**, що утворився після змішування розчинів **1** і **2**, дорівнювала  $23,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Після того як до розчину **3** додали  $70\text{ г}$  розчину **4** (розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з масовою часткою  $3,5\%$ ) з температурою  $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , утворився розчин **5**.

- Розрахуйте тепловий ефект хімічної реакції, що відбувалася при змішуванні розчинів **1** і **2**, якій відповідає утворення  $1\text{ моль}$  води.
- Розрахуйте кінцеву температуру, яка встановиться в калориметрі після утворення розчину **5**.
- Визначте масу сухого залишку після випарювання розчину **5** і нагрівання залишку після випарювання за умови  $450^{\circ}\text{C}$ .

Прийміть до уваги, що теплоємність всіх розчинів дорівнює теплоємності води  $4,20\text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$ , а теплотами розведення можна знехтувати.

**1-8.** Лаборант знайшов у лабораторній шафі відкриту склянку з неорганічною сіллю **A** із зіпсованим написом. Відомо, що до складу солі входить елемент, проста речовина якого є сировиною для добування надважкого водню. Речовина **A** при контакті з вологим повітрям при кімнатній температурі перетворюється на кристалогідрати **B** і **B**, в яких масова частка води відповідно дорівнює  $29,75\%$  і  $45,86\%$ . Лаборант зважив  $5\text{ г}$  речовини зі склянки, розчинив наважку в  $340\text{ мл}$  води і визначив, що ентальпія розчинення дорівнює  $-386,3\text{ Дж}$ . Відомо, що теплоти розчинення речовин **A**, **B** і **B** відповідно дорівнюють  $-859,5$ ;  $-307,1$  і  $-51,7\text{ Дж}/\text{г}$ .

- Визначте сполуки, які знаходяться у відкритій склянці та їхні масові частки.

**1-9.** Тепловий ефект розчинення  $11,0\text{ г}$  солі  $\text{FeCl}_2$  в  $632,7\text{ г}$  води складає  $6,520\text{ кДж}$ , а тепловий ефект розчинення  $6,0\text{ г}$  кристалогідрату  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в  $216\text{ г}$  води дорівнює  $0,345\text{ кДж}$ .

- Розрахуйте тепловий ефект реакції утворення  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  з твердої солі  $\text{FeCl}_2$  і води.
- Чи можна розрахувати ентальпію гідратації  $\text{FeCl}_2$ , якщо будуть відомі ентальпії розчинення  $12,0\text{ г}$   $\text{FeCl}_2$  в  $718,2\text{ г}$  води та  $3,5\text{ г}$   $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в  $158,4\text{ г}$  води? Відповідь обґрунтуйте.

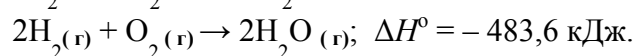
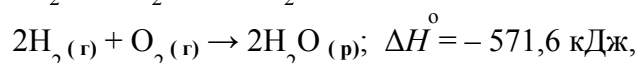
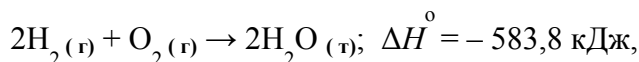
**1-10.** Природний газ широко використовується в побуті. Він складається з метану (об'ємна частка  $96\%$ ) та негорючих домішок.

Розрахуйте об'єм природного газу (за нормальних умов), який треба спалити, щоб отримати кількість теплоти, необхідну для:

- плавлення  $1\text{ кг}$  льоду за  $0^{\circ}\text{C}$ ;
- нагрівання  $1\text{ кг}$  рідкої води від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ ;
- випаровування  $1\text{ кг}$  рідкої води за  $100^{\circ}\text{C}$ .

**Довідкові дані:** Ізобарна теплоємність рідкої води  $74,88\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ . Тепловий ефект реакції згоряння метану дорівнює  $-890,0\text{ кДж}/\text{моль}$ .

Утворення води в різних агрегатних станах описується термохімічними рівняннями:



**1-11.** Ви потрапили під дощ. Ваш одяг увібрав 1000 г води, а холодний вітер одяг висушив.

- Розрахуйте кількість витраченої теплоти, яку необхідно відшкодувати організму.
- Яку масу глюкози потрібно людині спожити, щоб поповнити цю втрату?

**Довідкові дані:** Тепловий ефект пароутворення води дорівнює 44,0 кДж/моль, а при повному окисненні 1 моль глюкози виділяється 2802,0 кДж.

**1-12.** Тепловий ефект реакції згоряння 5 л газуватого моносилану за стандартних умов дорівнює – 338,0 кДж. Відомо, що за таких умов тепловий ефект дисоціації газуватого водню 432,0 кДж/моль, тепловий ефект атомізації твердого силіцію 445,2 кДж/моль, а теплоти утворення твердого силіцій(IV) оксиду і рідкої води відповідно дорівнюють – 911,0 и – 285,8 кДж/моль.

- Розрахуйте стандартну теплоту утворення моносилану.
- Обчисліть середню енергію зв'язку *Si-H* в моносилані.

## ЗМ2. Другий закон термодинаміки

### ПИТАННЯ КОЛОКВІУМУ

1. Формулювання другого закону термодинаміки.
2. Принцип Каратеодорі.
3. Цикл Карно.
4. Доказ теореми Карно – Клаузіуса.
5. Доказ теореми Карно.
6. Узагальнений цикл Карно та інтеграл Клаузіуса для оборотних і необоротних процесів.
7. Ентропія. Фізичний зміст ентропії.
8. Математичний запис другого закону термодинаміки.
9. Узагальнене рівняння першого та другого законів термодинаміки для закритих систем.
10. Залежність зміни ентропії ідеального газу від температури та об'єму.
11. Залежність зміни ентропії ідеального газу від температури та тиску.

12. Залежність зміни ентропії ідеального газу від об'єму та тиску.
13. Зміна ентропії при фазових і поліморфних перетвореннях, які перебігають за сталої температури.
14. Характеристичні функції  $F$  і  $G$  та їх зв'язок з роботою системи.
15. Залежність характеристичної функції  $F$  від температури та об'єму.
16. Залежність характеристичної функції  $G$  від температури та тиску
17. Характеристичні функції  $U$ ,  $H$ ,  $F$  і  $G$ : їх повні диференціали, властивості, схема взаємозв'язку з їх природними змінними.

## **ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

1. Які процеси називають самочинними?
2. Сформулюйте другий закон термодинаміки.
3. Чим відрізняється вічний двигун першого роду від вічного двигуна другого роду?
4. Сформулюйте принцип Каратеодорі.
5. Розгляньте роботу в циклі Карно на окремих стадіях і сумарний результат для 1 моль ідеального газу.
6. Запишіть вираз для роботи ідеальної теплової машини в циклі Карно на стадіях, що відповідають ізотермічному та адіабатичному розширенню.
7. Запишіть вираз для роботи ідеальної теплової машини в циклі Карно на стадіях, що відповідають ізотермічному та адіабатичному стисненню.
8. Що таке коефіцієнт корисної дії ідеальної теплової машини, що працює за циклом Карно?
9. Від чого залежить коефіцієнт корисної дії циклу Карно?
10. Напишіть математичні вирази другого закону термодинаміки для оборотних і необоротних процесів.
11. Чи є ентропія функцією стану? Відповідь обґрунтуйте.
12. Чи можна за зміною величини ентропії оцінити як буде перебігати процес? Відповідь обґрунтуйте.
13. В чому полягає фізичний зміст ентропії з термодинамічної, молекулярно-кінетичної та статистичної точок зору?
14. У якому з оборотних процесів – ізотермічному, адіабатичному, ізобарному, ізохорному – ентропія не змінюється?
15. Запишіть узагальнене рівняння першого та другого законів термодинаміки для закритих систем.
16. Як змінюється ентропія при нагріванні речовини?
17. Як змінюється ентропія при дифузії ідеальних газів?
18. Як змінюється ентропія при фазових і поліморфних перетвореннях?
19. Напишіть рівняння залежності зміни ентропії ідеального газу:
  - а) від температури та об'єму;
  - б) від температури та тиску;
  - в) від об'єму та тиску.

20. За яких умов термодинамічні потенціали стають характеристичними функціями?
21. Що характеризують вільні енергії Гіббса та Гельмгольца?
22. Напишіть рівняння, що характеризує зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу для ізотермічних процесів в ідеальних газах.
23. Чи можуть термодинамічні потенціали вказувати на напрямок процесу? Якщо так, то за яких умов і для яких систем?
24. Як розрахувати абсолютне значення ентропії?
25. Як розрахувати зміну ентропії при перебігу хімічної реакції за стандартних умов?

## ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

### ВАРІАНТ 1

1. *Сформулюйте другий закон термодинаміки:*

- а) існування вічного двигуна другого роду неможливе, тобто неможливо створити пристрій, який повністю перетворює теплоту в роботу;
- б) зміна ентропії поблизу абсолютного нуля не залежить від температури;
- в) будь-яка форма енергії не може повністю перейти в теплоту, але теплота може повністю перетворитися в інші форми енергії;
- г) кількість теплоти, наданої системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи та на виконання нею роботи проти зовнішніх сил.

2. *Укажіть математичний запис другого закону термодинаміки для необоротних процесів, що перебігають в ізольованих системах:*

а)  $\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  ;

б)  $\Delta S > 0$ ;

в)  $\Delta S = 0$ ;

г)  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ .

3. *Самочинно можуть перебігати процеси в ізольованих системах, якщо відбувається:*

- а) збільшення ентропії системи;
- б) збільшення вільної енергії системи;
- в) зменшення ентропії системи;
- г) зменшення ентальпії системи.

4. *Зміну ентропії при протіканні хімічних реакцій розраховують за рівнянням:*

$$\text{а) } \Delta S^{\circ} = \sum \nu_j S^{\circ}_j - \sum \nu_i S^{\circ}_i; \quad \text{б) } \Delta S^{\circ} = R(n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2});$$

$$\text{в) } \Delta S^{\circ} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad \text{г) } \Delta S^{\circ} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T}\right)_P.$$

5. Для необоротних процесів, які самочинно перебігають у закритих системах:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta G = 0; & \text{б) } \Delta F = 0; \\ \text{в) } \Delta F > 0; & \text{г) } \Delta G < 0. \end{array}$$

6. Для деякої хімічної реакції за сталих тиску і температури  $\Delta G > 0$ . Визначте напрямок перебігу цієї хімічної реакції:

- а) процес можливий в прямому напрямку;
- б) процес неможливий в прямому напрямку;
- в) маємо стан термодинамічної рівноваги;
- г) для відповіді необхідно визначити значення  $\Delta G$ .

7. Укажіть умови, за яких зміна внутрішньої енергії може вказувати на напрямок процесу:

- а) сталі ентропія та об'єм;
- б) сталі ентропія та тиск;
- в) сталі теплота та об'єм;
- г) сталі об'єм та тиск.

8. Для деякої екзотермічної хімічної реакції за низьких температур  $\Delta S > 0$ . Для цієї реакції:

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

9. Без обчислень укажіть хімічні реакції, для яких  $\Delta S > 0$ :

- а)  $2\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) + 7\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ;
- б)  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ ;
- в)  $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{S}(\text{ромб}) + \text{H}_2(\text{г})$ ;
- г)  $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ .

10. Розрахуйте зміну ентропії при взаємній дифузії 3 моль водню та 7 моль азоту за 298 К і 1 атм:

- а)  $-9,15$  Дж/К;
- б)  $50,72$  Дж/К;
- в)  $-50,72$  Дж/К;
- г)  $9,15$  Дж/К.

## ВАРІАНТ 2

### 1. Укажіть формулювання другого закону термодинаміки:

- а) теплота може повністю переходити самодовільно від менш нагрітих тіл до більш нагрітих;
- б) неможливо створити періодично функціонуючу машину, яка не робить нічого, крім підйому вантажу та охолодження теплового резервуара;
- в) енергія не зникає і не виникає із нічого, а тільки перетворюється із одного виду в іншій;
- г) теплота не може переходити від менш нагрітих тіл до більш нагрітих.

### 2. Узагальнене рівняння першого та другого законів термодинаміки для закритих систем має вигляд:

- а)  $\delta Q = dU + PdV$ ;
- б)  $TdS = dU + PdV$ ;
- в)  $TdS = \delta Q$ ;
- г)  $\delta Q - \delta A = dU$ .

### 3. Вільна енергія Гіббса - це:

- а) ізохорно-ізотермічний потенціал;
- б) термодинамічний потенціал, що визначає напрямок процесу в закритій системі за умов  $T$  і  $P = \text{const}$ ;
- в) ізобарно-ізотермічний потенціал;
- г) термодинамічний потенціал, що визначає напрямок процесу в закритій системі за умов  $T$  і  $V = \text{const}$ .

### 4. Зміна ентропії при нагріванні 1 моль ідеального газу за умови, що $P = \text{const}$ дорівнює:

- а)  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ;
- б)  $\Delta S = S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ ;
- в)  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ ;
- г)  $\Delta S = R(n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2})$ .

### 5. Зміна вільної енергії Гельмгольца дорівнює:

- а)  $\Delta H - T\Delta S$ ;
- б)  $\Delta H - \Delta U$ ;
- в)  $\Delta U - T\Delta S$ ;
- г)  $\Delta U + \Delta nRT$ .

### 6. Для оборотних процесів, що перебігають в закритих системах:

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

### 7. При нагріванні ентропія речовини:

- а) зменшується;
- б) збільшується;
- в) може збільшуватися або зменшуватися;
- г) не змінюється.







2. Укажіть математичний запис другого закону термодинаміки для оборотних процесів:

а)  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ ;

б)  $\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ ;

в)  $\Delta S < 0$ ;

г)  $\Delta S > 0$ .

3. За умови наближення температури до абсолютного нуля ентропія ідеального кристала прямує:

а) до нуля;

б) до нескінченності;

в) до деякої сталої величини, характерної для певної речовини;

г) до величини  $3/2R$ .

4. Зміна ентропії при дифузії ідеальних газів дорівнює:

а)  $\Delta S = R(n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2})$ ;

б)  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ;

в)  $\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ ;

г)  $\Delta S = -R(n_1 + n_2)[N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2]$ .

5. Виберіть варіант відповіді, в якому присутні тільки характеристичні функції:

а)  $P, V, m, C$ ;

б)  $F, G, S, H, U$ ;

в)  $S, T, G, P, V$ ;

г)  $G, F, P, T$ .

6. В ізольованій системі процес не перебігає самочинно, якщо:

а)  $\Delta S < 0$ ;

б)  $\Delta S > 0$ ;

в)  $\Delta S \geq 0$ ;

г)  $\Delta S = 0$ .

7. За сталої температури величина  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$  дорівнює:

а)  $-S$ ;

б)  $S$ ;

в)  $0$ ;

г)  $V$ .

8. Якщо для деякої хімічної реакції  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$ , то для неї за достатньо низьких температур:

а)  $\Delta G = 0$ ;

б)  $\Delta G < 0$ ;

в)  $\Delta G > 0$ ;

г) для відповіді недостатньо даних.

9. Без обчислень укажіть хімічні реакції, для яких  $\Delta S < 0$ :

а)  $4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 4\text{NO}(\text{r})$ ;

б)  $\text{CO}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2(\text{r}) = \text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ ;

в)  $2\text{NaHCO}_3(\text{r}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$ ;

г)  $\text{Cl}_2(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{COCl}_2(\text{r})$ .





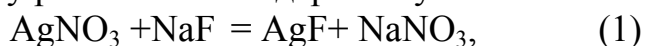
- Поясніть, що є помилковим у міркуваннях студента, і чому наведені дані термодинаміки не суперечать експериментам.

**2-2.** Датський хімік Х.Томсон зробив висновок, що кількість теплоти, що виділяється в хімічній реакції, є мірою хімічної спорідненості. Французький хімік М.Бертло вважав, що без зовнішнього впливу перебігають лише екзотермічні хімічні реакції (*принцип Бертло*). Згідно з Бертло, чим більше теплоти виділяється при хімічній реакції, тим «більш охоче» речовини вступають у реакцію, утворюються більш стійкі продукти, а також повніше перебігає процес.

- Наведіть приклади хімічних реакцій та умови їх перебігу, що підтверджують принцип Бертло.
- Які факти свідчать, що в загальному випадку тепловий ефект реакції не є мірою хімічної спорідненості?
- Розгляньте приклади трьох хімічних реакцій, що самочинно перебігають, але суперечать принципу Бертло.
- Яку величину використовують нині для характеристики хімічної спорідненості?

**2-3.** Проаналізуйте можливість перебігу хімічних реакцій при різних знаках зміни ентальпії та зміни ентропії. Запишіть по 3 приклади хімічних реакцій для кожного випадку, зазначивши реальні умови їх проведення.

**2-4.** Термодинамічно обґрунтуйте які хімічні реакції не перебігають у водному розчині за стандартних умов:



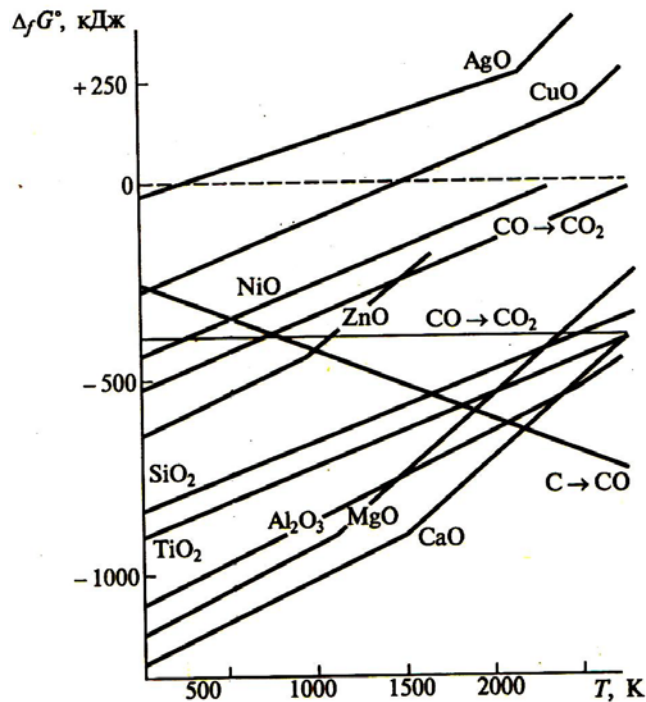
Для розрахунків самостійно знайдіть потрібні довідкові дані.

**2-5.** Раніше в побуті та в медичній техніці широко застосовували різні вироби з алюмінію.

- Чи є небезпека руйнування виробів з алюмінію під дією води? Відповідь обґрунтуйте термодинамічними розрахунками. Для розрахунків самостійно знайдіть довідкові дані
- Чи потрібно ретельно чистити алюмінієві вироби? Відповідь обґрунтуйте.

**2-6.** Визначте за допомогою діаграм Еллінгема (дивись рис. нижче), які метали можна добути з відповідних оксидів за 500 К, використовуючи:

- чадний газ;
- вуглець.

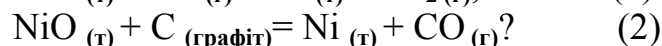
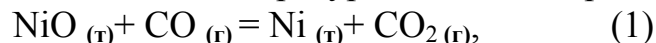


ДІАГРАМА ЕЛЛІНГЕМА

2-7. Визначте за допомогою діаграми Еллінгема (див. задачу 2-6), які можна добути метали з відповідних оксидів за 2000 К, використовуючи:

- чадний газ;
- вуглець.

2-8. Визначте, за яких температур можливий перебіг реакцій:



Скористайтесь наведеними в таблиці довідковими даними. Вважайте, що величини  $\Delta H^\circ$  і  $\Delta S^\circ$  не залежать від температури.

Величина	Речовина				
	NiO <sub>(r)</sub>	Ni <sub>(r)</sub>	C (графіт)	CO <sub>(r)</sub>	CO <sub>2(r)</sub>
$\Delta_f H^\circ, \text{кДж / моль}$	- 239,7	0	0	- 110,5	- 393,5
$S^\circ, \text{Дж / (моль} \cdot \text{К)}$	38,0	29,9	5,74	197,6	213,7

2-9. Чи можна добути хлор взаємодією манган(IV) оксиду з хлороводневою кислотою за стандартних умов? Відповідь обґрунтуйте розрахунками, використовуючи довідкові дані.

**2-10.** У таблиці наведено значення  $\Delta G^\circ$  для оксигеновмісних сполук деяких лужних елементів за стандартних умов.

Сполука	$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль		
	Хімічний елемент (М)		
	Натрій	Калій	Цезій
$M_2O$	379,0	322,0	276,0
$M_2O_2$	447,0	376,0	327,0
$MO_2$	218,0	238,0	211,0

• Проаналізуйте можливість утворення пероксидів і надпероксидів лужних металів :



### ЗМЗ. Хімічна рівновага

#### ПИТАННЯ КОЛОКВІУМУ

1. Хімічна рівновага у гомогенних системах. Ознаки хімічної рівноваги.
2. Закон діючих мас. Константи хімічної рівноваги.
3. Вираз констант рівноваги через ступінь перетворення речовин та їх мольні частки у суміші.
4. Вираз константи рівноваги складної реакції через константи рівноваг простих реакцій.
5. Хімічний потенціал. Узагальнене рівняння першого і другого законів термодинаміки для відкритих систем.
6. Рівняння Гіббса – Дюгема.
7. Хімічний потенціал ідеального газу.
8. Хімічний потенціал і фазові рівноваги.
9. Термодинамічне виведення закону діючих мас.
10. Рівняння ізотерми хімічної реакції.
11. Залежність величини  $\Delta G^\circ$  від температури.
12. Вплив температури на хімічну рівновагу.
13. Рівняння ізобари хімічної реакції.
14. Рівняння ізохори хімічної реакції.
15. Графічне визначення теплового ефекту хімічної реакції.
16. Поняття про фугітивність (леткість) та коефіцієнт фугітивності (леткості).

17. Константи рівноваги гетерогенних реакцій.
18. Теплова теорема Нернста.
19. Стандартні значення ентропії.
20. Експериментальна перевірка теплової теореми Нернста.

## **ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

1. Що є мірою хімічної спорідненості?
2. Приведіть способи вираження хімічного потенціалу  $i$ -го компонента. Які параметри при цьому мають бути сталими?
3. Чому дорівнює хімічний потенціал чистої речовини?
4. Як виражається хімічний потенціал для рівноважних і самочинних процесів?
5. У чому відмінність хімічних потенціалів ідеального і реального газів?
6. Якими мають бути умови фазової рівноваги?
7. Що виражає константа рівноваги хімічної реакції? Які існують способи виразу константи рівноваги? Яка умова рівності констант рівноваги, поданих різними способами?
8. Від яких факторів залежить величина константи рівноваги?
9. Запишіть вираз для константи хімічної рівноваги через ступінь перетворення реагентів та їх мольні частки у суміші.
10. Запишіть рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Де використовують це рівняння?
11. Вкажіть умови самочинного перебігу хімічної реакції.
12. Запишіть рівняння Гіббса-Гельмгольца. Яке значення цього рівняння?
13. Які величини можна розрахувати за допомогою рівнянь ізобари та ізохори хімічної реакції?
14. Як графічно визначити тепловий ефект хімічної реакції?
15. Сформулюйте принцип Ле-Шательє-Брауна.
16. В який бік зміститься хімічна рівновага при додаванні в систему вихідної речовини?
17. Як впливає на хімічну рівновагу підвищення загального тиску системи в хімічних реакціях, що відбуваються:
  - а) зі збільшенням сумарної кількості газів;
  - б) зі зменшенням сумарної кількості газів?
18. Як впливає на хімічну рівновагу підвищення температури, якщо пряма реакція:
  - а) екзотермічна;
  - б) ендотермічна?
19. Як впливає на хімічну рівновагу додавання інертного газу в хімічних реакціях, що відбуваються:
  - а) зі збільшенням сумарної кількості газів;
  - б) зі зменшенням сумарної кількості газів?



20. Зобразіть графічні залежності констант рівноваги від температури, якщо пряма реакція:
- а) екзотермічна;
  - б) ендотермічна?

## ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

### ВАРІАНТ 1

1. Хімічний потенціал  $i$ -го компонента відкритої системи дорівнює:

$$\text{а) } \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} ; \quad \text{б) } \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} ; \quad \text{в) } \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P ; \quad \text{г) } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P .$$

2. Який параметр в термодинаміці враховує зміну маси:

- а) термодинамічний потенціал;
- б) адсорбційний потенціал;
- в) хімічний потенціал;
- г) електрокінетичний потенціал.

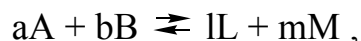
3. Для відкритих систем, що знаходяться у хімічній рівновазі:

- а)  $\sum \mu_i dn_i < 0$ ;
- б)  $\sum \mu_i dn_i > 0$ ;
- в)  $\sum \mu_i dn_i = 0$ ;
- г)  $\sum \mu_i dn_i \geq 0$ .

4. Формулювання закону діючих мас для елементарних реакцій, якщо реагенти та продукти реакції перебувають лише в газовій фазі:

- а) швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку початкових парціальних тисків реагуючих речовин;
- б) відношення добутку рівноважних тисків вихідних речовин, взятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку рівноважних тисків продуктів реакції за даної температури є сталим;
- в) відношення добутку рівноважних парціальних тисків продуктів, взятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку рівноважних парціальних тисків вихідних речовин за даної температури є сталим;
- г) швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку парціальних тисків продуктів реакції.

5. Для хімічної реакції



$K_C = K_P$ , якщо:

а) завжди;

в)  $\Delta n > 0$ ;

б)  $\Delta n = 0$ ;

г)  $\Delta n < 0$ .

6. Укажіть вигляд графічної залежності  $\ln K_P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , якщо  $\Delta_r H = 0$ :

а) пряма лінія, паралельна вісі ординат;

в) пряма лінія, паралельна вісі абсцис;

б) пряма, направлена донизу;

г) пряма, направлена догори.

7. Назвіть фактори, які впливають на константу рівноваги  $K_P$ , якщо система складається з ідеальних газів:

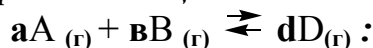
а) природа реагентів, їхні парціальні тиски і температура;

б) загальний тиск суміші реагентів, і температура;

в) природа реагентів і температура;

г) природа реагентів впливає, а температура не впливає.

8. Виберіть правильне твердження щодо хімічної рівноваги



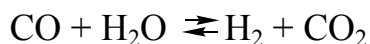
а) якщо  $(a + b) > d$ , то рівновага зміщується праворуч;

б) рівновага завжди зміщується праворуч;

в) рівновага завжди зміщується ліворуч;

г) якщо  $(a + b) < d$ , та рівновага зміщується праворуч.

9. Для хімічної реакції



за 800 K і  $1,0133 \cdot 10^5$  Па тепловий ефект  $\Delta_r H^\circ = -37,5$  кДж, а константа рівноваги  $K_P = 4,12$ . Для підвищення виходу водню потрібно:

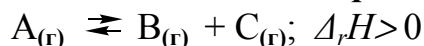
а) зменшити тиск і температуру;

б) збільшити температуру;

в) збільшити тиск і температуру;

г) зменшити температуру.

10. Виберіть правильну відповідь для хімічної реакції



за сталого тиску:

а) підвищення температури зменшує вихід продуктів реакції, а введення інертного газу збільшує його;

б) і підвищення температури, і введення інертного газу зменшують вихід продуктів реакції;

в) підвищення температури збільшує вихід продуктів реакції, а введення інертного газу зменшує його;

г) і підвищення температури, і введення інертного газу збільшують вихід продуктів реакції.

## ВАРІАНТ 2

1. Хімічний потенціал  $i$ -го компонента відкритої системи дорівнює:

$$\text{а) } \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} ; \text{ б) } \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} ; \text{ в) } \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} ; \text{ г) } \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} .$$

2. Хімічний потенціал  $i$ -го компонента відкритої системи дорівнює частинній похідній ентальпії системи по  $n_i$  цього компонента за умови сталості:

а)  $V, T, n_j$  ;

б)  $P, T, n_j$  ;

в)  $S, P, n_j$  ;

г)  $S, V, n_j$  .

3. Виберіть правильний запис для самочинних процесів, які перебігають у відкритих системах:

а)  $\sum \mu_i dn_i < 0$  ;

б)  $\sum \mu_i dn_i > 0$  ;

в)  $\sum \mu_i dn_i = 0$  ;

г)  $\sum \mu_i dn_i \geq 0$  .

4. Укажіть вираз закону діючих мас для реакції



яка відбувається за  $1000^\circ\text{C}$ :

а)  $K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}{P_{\text{H}_2}^4}$  ;

б)  $K_C = \frac{C_{\text{Fe}}^3 C_{\text{H}_2\text{O}}^4}{C_{\text{H}_2}^4 C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}$  ;

в)  $K_N = \sqrt{K_n}$  ;

г)  $K_C = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2}}$  .

5. Виберіть правильний вираз для розрахунку зміни вільної енергії хімічної реакції:

а)  $\sum \nu_j \Delta_f G_j - \sum \nu_i \Delta_f G_i$  ;

б)  $\sum \nu_i \Delta_c H_i - \sum \nu_j \Delta_c H_j$  ;

в)  $\sum \nu_{j,f} S_j - \sum \nu_{i,f} S_i$  ;

г)  $\Delta_r H - T \Delta_r S$  .

6. Укажіть вигляд графічної залежності  $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , якщо  $\Delta_r H > 0$ :

- а) пряма лінія, паралельна вісі абсцис;      б) крива, що направлена догори;  
в) пряма, що направлена догори;      г) пряма, що направлена донизу.

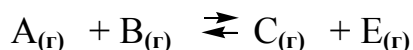
7. Коли константа рівноваги  $K_p$  дорівнює рівноважному тиску в системі за температури  $T$ :

- а) при гетерогенній рівновазі, якщо кількість газуватих речовин не змінюється;  
б) при гомогенній рівновазі, якщо кількість газуватих речовин не змінюється;  
в) при гетерогенній рівновазі з одним газуватим продуктом реакції, якщо згідно з рівнянням реакції утворюється його 1 моль;  
г) при гетерогенній рівновазі з кількома газуватими речовинами, якщо зміна кількості речовин реагентів і продуктів дорівнює 1?

8. Величина  $\Delta G$  деякої оборотної хімічної реакції в газовій фазі за сталих  $P$  і  $T$  більша нуля. Визначте, у якому напрямку зміщена хімічна рівновага:

- а) напрямом визначити не можливо;  
б) рівновага не зміщена;  
в) у бік зворотної реакції;  
г) у бік прямої реакції.

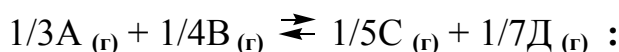
9. Для хімічної реакції



визначте співвідношення між константами рівноваги  $K_p$  і  $K_C$ :

- а)  $K_p = K_C$ ;      б)  $K_p > K_C$ ;  
в)  $K_p < K_C$ ;      г)  $K_p \gg K_C$ .

10. Укажіть, як впливає збільшення загального тиску та температури на вихід продуктів екзотермічної реакції



- а) зростання тиску і температури спричиняє збільшення виходу продуктів;  
б) зростання тиску спричиняє зменшення виходу продуктів, а збільшення температури – збільшення виходу продуктів;  
в) зростання тиску спричиняє збільшення виходу продуктів, а збільшення температури – зменшення виходу продуктів;  
г) зростання тиску і температури спричиняє зменшення виходу продуктів?

### ВАРІАНТ 3

1. Хімічний потенціал  $i$ -го компонента відкритої системи дорівнює:

$$\text{а) } \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}; \quad \text{б) } \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}; \quad \text{в) } \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j}; \quad \text{г) } \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j}.$$

2. Хімічний потенціал  $i$ -го компонента відкритої системи дорівнює частинній похідній внутрішньої енергії системи по  $n_i$  цього компонента за умови сталості:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } S, V, n_j; & \text{б) } P, T, n_j; \\ \text{в) } S, P, n_j; & \text{г) } T, V, n_j. \end{array}$$

3. Укажіть вираз для хімічного потенціалу ідеального газу:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \mu - \mu^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}; & \text{б) } \mu = \mu^\circ; \\ \text{в) } \mu = \mu^\circ + RT \ln f^*; & \text{г) } \mu = \mu^\circ + RT \ln(\gamma \cdot P). \end{array}$$

4. Константа хімічної рівноваги



дорівнює:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}; & \text{б) } \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{C}}}; \\ \text{в) } \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}; & \text{г) } 0. \end{array}$$

5. Рівняння ізобари хімічної реакції має вигляд:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \left( \frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b} \right); & \text{б) } \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \\ \text{в) } \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}; & \text{г) } K_P = K_C (RT)^{\Delta n}. \end{array}$$

6. Укажіть вигляд графічної залежності  $K_C = f(T)$ , якщо  $\Delta_r U > 0$ :

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \text{крива, направлена донизу}; & \text{б) } \text{пряма, направлена догори}; \\ \text{в) } \text{пряма лінія, паралельна вісі абсцис}; & \text{г) } \text{крива, направлена догори}. \end{array}$$

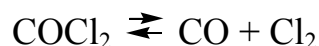
**7. Укажіть, як залежить величина  $K_C$  від концентрації вихідних речовин:**

- а) зі збільшенням концентрації вихідних речовин константа рівноваги збільшується;
- б) від концентрації вихідних речовин константа рівноваги не залежить;
- в) зі збільшенням концентрації вихідних речовин константа рівноваги зменшується;
- г) зі збільшенням концентрації вихідних речовин константа рівноваги може збільшуватися або зменшуватися.

**8. Здатність газуватих речовин реагувати між собою за сталих  $P$  і  $T$  визначається:**

- а) швидкістю реакції між цими речовинами, якщо парціальний тиск кожної з них дорівнює 1 атм;
- б) зменшенням енергії Гіббса реакції між цими речовинами;
- в) зміною ентальпії, тобто тепловим ефектом реакції між цими речовинами, якщо парціальний тиск кожної речовини дорівнює 1 атм;
- г) збільшенням ентропії реакції між речовинами, якщо система залишається неізольованою.

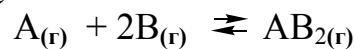
**9. При додаванні в систему**



**інертного газу за сталого загального тиску:**

- а) рівновага зміщується праворуч;
- б) рівновага зміщується ліворуч;
- в) рівновага не зміщується;
- г) для відповіді необхідно знати ступінь відхилення властивостей компонентів від властивостей ідеальних газів.

**10. Якщо загальний тиск у системі**



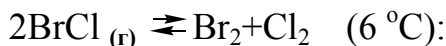
**збільшити в 2 рази, то числове значення константи рівноваги  $K_p$ :**

- а) зменшиться в 4 рази;
- б) збільшиться в 4 рази;
- в) не зміниться;
- г) збільшиться в 2 рази.



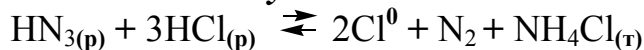
- в) знаком зміни ентальпії хімічної реакції;
- г) знаком зміни ентропії хімічної реакції.

8. *Укажіть, як впливає збільшення загального тиску на рівновагу системи*



- а) при збільшенні тиску рівновага зміщується праворуч;
- б) тиск не впливає на рівновагу реакції;
- в) при збільшенні тиску рівновага зміщується ліворуч;
- г) для визначення впливу тиску на рівновагу реакції необхідно знати її тепловий ефект.

9. *При підвищенні загального тиску в системі*



*рівноважний вихід азоту зміниться в такий спосіб:*

- а) зменшиться;
- б) збільшиться;
- в) не зміниться;
- г) для відповіді потрібно значення загального тиску.

10. *У хімічному реакторі за сталих  $P$  і  $T$  перебігала реакція синтезу амоніаку та накопичилася деяка кількість аргону. Укажіть, який вплив це спричинить на вихід амоніаку:*

- а) вихід може і зменшитися, і збільшитися, все залежить від зміни об'єму в ході реакції синтезу;
- б) вихід збільшиться;
- в) вихід зменшиться;
- г) вихід не зміниться, тому що аргон не приймає участі в хімічній реакції.

## ВАРІАНТ 5

1. *Хімічний потенціал  $i$ -го компонента відкритої системи дорівнює:*

$$\text{а) } \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} ; \quad \text{б) } \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} ; \quad \text{в) } \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} ; \quad \text{г) } \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} .$$

2. *Хімічний потенціал  $i$ -го компонента відкритої системи дорівнює частинній похідній ізобарно-ізохорного потенціалу системи по  $n_i$  цього компонента за умови сталості:*



а)  $T, V, n_j$ ;

б)  $P, T, n_j$ ;

в)  $S, P, n_j$ ;

г)  $S, V, n_j$ .

**3. Фугітивність - це:**

а) величина, що дорівнює тиску;

б) величина, яку потрібно підставити в рівняння для хімічного потенціалу ідеального газу, щоб отримати значення хімічного потенціалу для реального газу;

в) величина, що характеризує будь-який газ;

г) величина, що пов'язана з різними термодинамічними властивостями реальних газів так само, як і тиск із властивостями ідеальних.

**4. Для деякої хімічної реакції  $\Delta G^0 > 0$ . Виберіть правильне твердження:**

а)  $K_P > 1$  ;

б)  $K_P < 1$  ;

в) у рівноважній суміші переважають продукти;

г) у рівноважній суміші переважають вихідні речовини.

**5. Виберіть рівняння ізотерми хімічної реакції:**

а)  $\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \left( \frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$ ;

б)  $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  ;

в)  $\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$  ;

г)  $\ln k = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + const$  .

**6. Укажіть вигляд графічної залежності  $K_P = f(T)$ , якщо  $\Delta_r H < 0$ :**

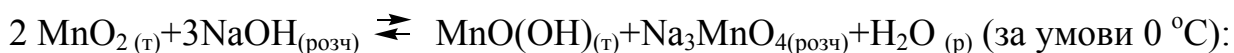
а) крива, що направлена донизу;

б) пряма, що направлена донизу;

в) пряма лінія, паралельна вісі абсцис;

г) крива, що направлена догори.

**7. Укажіть, в якому співвідношенні знаходяться величини  $K_P$  і  $K_C$  для хімічної реакції**



а) необхідно знати загальний тиск, щоб визначити співвідношення;

б)  $K_P > K_C$ ;

в)  $K_P = K_C$ ;

г)  $K_P < K_C$ .

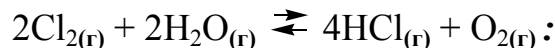
**8. Що є мірою спорідненості хімічної реакції за 298 К і 1 атм:**

а) стандартний тепловий ефект хімічної реакції;

б) зміна стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу хімічної реакції;

- в) зміна стандартної ентропії хімічної реакції;
- г) робота хімічної реакції за умови, що сума парціальних тисків речовин – учасників реакції дорівнює 1 атм.

**9. Визначте, у якому напрямку зміщена хімічна рівновага при зниженні тиску в системі**



- а) відповісти не можна, тому що потрібно знати величину  $K_p$ ;
- б) рівновага не зміщується;
- в) рівновага зміщується ліворуч;
- г) рівновага зміщується праворуч.

**10. Визначте характер впливу розведення реакційної суміші інертним газом із одночасним збільшенням загального тиску на рівноважний вихід продуктів С і Д в системі**



- а) із розведенням інертним газом вихід речовин зменшиться, а при збільшенні тиску – збільшиться;
- б) і розведення інертним газом, і збільшення тиску приведуть до зменшення виходу речовин;
- в) і розведення інертним газом, і збільшення тиску приведуть до збільшення виходу речовин;
- г) із розведенням інертним газом вихід речовин збільшиться, а при збільшенні тиску – зменшиться.

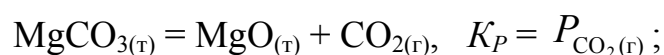
## **ТВОРЧІ ЗАВДАННЯ**

**3-1.** Один моль суміші чадного газу та водню з густиною за гелієм 1,7 нагріли за 400 °С і 30 МПа в замкненому реакторі в присутності каталізатору (суміш: Zn і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Після закінчення процесу температура в реакторі не змінилася, а тиск зменшився на 30 %.

Розрахуйте:

- вихідні кількості речовин;
- рівноважну кількість речовин;
- вихід реакції;
- константу рівноваги  $K_N$ .

**3-2.** Студент першого курсу побачив у підручнику з фізичної хімії такі записи:





- Чому константи рівноваги процесів термічної дисоціації різних карбонатів збігаються? - розгубився Студент.

- Допоможіть розібратися в цьому питанні.
- Чи залежить константа рівноваги  $K_P$  від властивостей лише  $\text{CO}_2$ ? Відповідь обґрунтуйте.

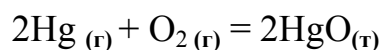
**3-3.** Розрахуйте у скільки разів збільшиться об'ємна частка амоніаку в рівноважній суміші, яку приготували змішуванням водню з азотом у мольному співвідношенні 3:1, при підвищенні загального тиску в системі від 1 атм до 100 атм за умови 720 К.

Прийміть до уваги, що за температури 720 К стандартна константа рівноваги реакції  $K^\circ = 4,21 \cdot 10^{-3}$ .

**3-4.** У хімічний реактор об'ємом 100 л додали 2 моль речовини **A**. Після встановлення рівноваги при 227°C загальний тиск у реакторі дорівнював 1 атм. Відомо, що речовина **A** - це отруйний бурий газ з відносною густиною за воднем 32,75. Речовину **A** можна отримати при приготуванні царської горілки. Речовина **A** у водних розчинах легко гідролізується з утворенням двох одноосновних кислот.

- Приведіть рівняння хімічної реакції, що відбувалася в хімічному реакторі.
- Розрахуйте рівноважний склад суміші в хімічному реакторі.
- Розрахуйте константи рівноваги  $K_P$  і  $K_C$ .
- Який початковий тиск був у реакторі, якщо температура реакції була сталою?
- Визначте ступінь перетворення речовини **A**.

**3-5.** Для хімічної реакції



відомі такі залежності:

$$\Delta H^\circ_T (\text{кДж/моль}) = -313,28 - 1,58 \cdot 10^{-2} \cdot T + 6,26 \cdot 10^{-5} \cdot T^2,$$

$$\Delta S^\circ_T (\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}) = -359,48 - 15,83 \cdot \ln T + 1,25 \cdot 10^{-1} \cdot T.$$

- Використовуючи принцип Ле-Шательє-Брауна, поясніть, чому синтез  $\text{HgO}$  проводять за 300-350°C, а розклад – за 500-550 °С.
- Наведіть вираз для  $\Delta G^\circ$  (кДж/моль) утворення  $\text{HgO}$  з простих речовин за температури  $T$ .
- Розрахуйте константи рівноваги  $K_P$  реакції утворення  $\text{HgO}$  за 300 та 550 °С.

- Розрахуйте парціальний тиск ртуті в закритій посудині, наповненої киснем, до якої внесли достатню кількість HgO за 300 °C і  $1,01 \cdot 10^5$  Па.

**3-6.** В хімічному реакторі в молярному співвідношенні 1:1 при 125 °C в присутності активованого вугілля прореагували газ **A** і **B**. Після 300 с від початку реакції тиск в системі дорівнював 230 кПа, швидкість утворення продукту реакції **B** за цей час склала 2,5 ммоль/(л · хв).

Відомо, що речовина **A** – отруйний безбарвний газ, який не має запаху. Газ **A** за звичайних умов не реагує з водою, розчинами кислот і лугів, але має важливе значення в органічних синтезах і металургії. Речовина **B** – отруйний газ жовто-зеленого кольору з різким запахом, утворює з водою клатрати. Речовина **B** – отруйний безбарвний газ із неприємним запахом, повільно розкладається водою, швидше лугами.

Визначте:

- газ **A**, **B** і **B** (відповідь обґрунтуйте) і напишіть рівняння хімічної реакції між ними;
- початковий тиск в системі;
- парціальний тиск газів в системі після 5 хв від початку реакції.

**3-7.** У 60-70 роках 20 століття виникла ідея «водневої енергетики», в якій водень – основне паливо. Оскільки добування великої кількості водню за допомогою електролізу води недоцільно (коефіцієнт корисної дії ~ 30 %), проаналізуйте альтернативний спосіб, який заснований на прямій термічній дисоціації води. Розрахуйте температуру розкладу водяної пари за умови, що ступінь розкладу при  $K_p = 1$  достатня для отримання водню. Прийміть до уваги, що економічно обґрунтована верхня межа температури реактора оцінюється як 1400 К.

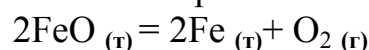
Довідкові дані для розрахунків наведені в таблиці.

Величина	Речовина		
	H <sub>2</sub> (г)	O <sub>2</sub> (г)	H <sub>2</sub> O(г)
$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	0	0	- 241,8
$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	130,6	205,0	188,7

**3-8.** Якщо ферум(II) оксид нагріти до 1000 К, то рівноважний тиск кисню над цією сполукою становитиме  $4,13 \cdot 10^{-16}$  Па.

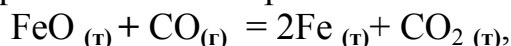
Розрахуйте:

- значення стандартної константи рівноваги хімічної реакції



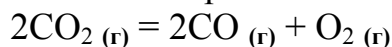
за умов 1000 К і 1 атм;

- значення стандартної константи рівноваги хімічної реакції



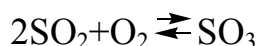
якщо за умов 1000 К і 1 атм в рівноважній суміші CO та CO<sub>2</sub> над FeO міститься 43 мол. % CO<sub>2</sub>;

- значення стандартної константи рівноваги хімічної реакції



з наведених вище даних.

**3-9.** В таблиці наведена залежність константи рівноваги хімічної реакції

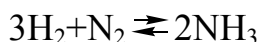


від температури.

<i>T</i> , К	300	1000	1052	1060	1070
<i>lgK<sub>p</sub></i>	24,67	0,52	0,03	- 0,06	- 0,15

- Розрахуйте тепловий ефект реакції, прийнявши, що він сталий в інтервалі від 300 до 1070 К.
- Розрахуйте константу рівноваги *K<sub>p</sub>* за 600 °С.

**3-10.** Для хімічної реакції



- виразіть залежність  $\lg K_p = f(T)$ , враховуючи температурну залежність теплового ефекту реакції  $\Delta_r H = f(T)$ ;
- розрахуйте значення константи рівноваги *K<sub>p</sub>* за 500 К і 1 атм.  
Для розрахунків самостійно знайдіть потрібні довідкові дані.

## ВІДПОВІДІ НА ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Модуль	Питання	Варіант				
		1	2	3	4	5
ЗМ1	1	в	в	г	б	г
	2	в	а,б	в	б	б,в,г
	3	а,б,г	а	а,г	б	б
	4	б,в,г	в	в	а	г
	5	б	в	в	а,б	б
	6	в	а	б,в	г	г
	7	б	а,б	б	а,г	а
	8	б,в	б,г	а,б	б	г
	9	б	в	в	а	в
	10	а	г	а	г	а
ЗМ2	1	а	б,г	в	а,г	б
	2	б	б	а	а	в
	3	а	б,в	в	а	а,г
	4	а	б	г	а,г	б,в
	5	г	в	б	б	б
	6	б	а,б	в	а	в
	7	а	б	г	г	в
	8	в	а	б	б	г
	9	а	г	в	б,г	г
	10	б	б	г	в	г
ЗМ3	1	а,б	г	г	б	в
	2	в	в	а	а	б
	3	в	а	а	в	б,г
	4	в	а	а	а,б	б,г
	5	б	а,г	б	в	а
	6	в	г	г	а	а
	7	в	в	б	в	в
	8	а	в	б	б	б
	9	г	а	а	а	г
	10	г	в	в	в	а

## ВІДПОВІДІ НА ТВОРЧІ ЗАВДАННЯ

### ЗМ1

- 1-1. 1,80 атм; 1,78 атм; 1 %.  
1-2. – 209,0 кДж/моль; – 601,5 кДж/моль; – 837,9 кДж/моль;  
– 910,9 кДж/моль.  
1-3. 30 кДж; 29 кДж; 5 кДж.  
1-4. 2,27 г.  
1-5. – 103,5 кДж/моль.  
1-6. 3 і 0; 6 і 1; 6 і 4.  
1-7. – 57 кДж/моль; 24,0°C; 3,4 г.  
1-8. 10 і 90 %.  
1-9. – 63,4 кДж/моль; не можна розрахувати.  
1-10. – 8,9 л; 10,9 л; 68,4 л.  
1-11.  $2,4 \cdot 10^6$  Дж; 157 г.  
1-12. 174,3 кДж/моль; 283,7 кДж/моль.

### ЗМ2

- 2-4.  $\Delta G(1) = 15, 1$  кДж/моль.  
2-5. – 19, 9 кДж/моль.  
2-6. 1)СО: Ni, Cu, Ag; 2) С: Cu, Ag.  
2-7. 1)СО: Ti, Ni, Cu, Ag; 2) С: Ni, Cu, Ag.  
2-8. 1) за умови будь-якої T; 2) за умови 702,3 К.  
2-9.  $\Delta G^{\circ}_{298} = 24,9$  кДж.  
2-10. Na: –136,0 кДж; – 114,0 кДж; K: – 108,0 кДж; – 308,0 кДж;  
Cs: – 102,0 кДж; – 292,0 кДж.

### ЗМ3

- 3-1.  $n_o(\text{CO}) = 0,2$  моль;  $n_o(\text{H}_2) = 0,8$  моль;  $n_{\text{рівн}}(\text{CO}) = 0,05$  моль;  
 $n_{\text{рівн}}(\text{H}_2) = 0,5$  моль;  $n_{\text{рівн}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,15$  моль;  $\xi = 75$  %;  $K_N = 5,95$ .  
3-3. У 25 разів.  
3-4.  $K_p = 1,00 \cdot 10^4$ ;  $K_c = 2,43$ ; 43 %.  
3-5.  $1,10 \cdot 10^{-16}$  Па<sup>-3</sup>; 24,9 Па.  
3-6.  $P_o = 271,4$  кПа;  $P_{(A)} = P_{(B)} = 94,3$  кПа;  $P_{(B)} = 41,4$  кПа.  
3-7. 5446 К.  
3-8.  $4,08 \cdot 10^{-21}$ ; 0,75;  $7,18 \cdot 10^{-21}$ .  
3-9. 198 кДж; 107,2.  
3-10. 0,107 атм<sup>2</sup>.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія Ч. 1 Хімічна термодинаміка. – Ужгород: Мистецька лінія, 2000. – 290 с.
2. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
3. Яцимірський В.К. Фізична хімія. – К.: Ірпінь, ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.
4. Чумак В.Л., Іванов С.В. Фізична хімія. – К.: Книжкове видавництво НАУ, 2007. – 648 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
6. Физическая химия / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др. – М.: Высшая школа, 2001. – т.1. – 512 с.
7. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. – М.: ЧеРо, 2002. – 232 с.
8. Білий О.В. Фізична хімія. – Київ: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
9. Глазов В.М. Основы физической химии: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1981. – 456 с.
10. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 319 с.
11. Эткінс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 580 с.
12. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
13. Скрылев Л.Д. Химическая термодинамика (учебное пособие). – Одесса, ОНУ.- 1978. – 84 с.
14. Зимон А.Д. Популярная физическая химия. – М.: Научный мир, 2005. – 176 с.
15. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии (для геологов). – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. – 264 с.
16. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976. – 600 с.
17. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662 с.
18. Задачи по физической химии / В.В.Еремін, С.И.Каргов, И.А.Успенская и др. – М.: Экзамен, 2003. – 320 с.
19. Картушинская А.И., Лельчук Х.А., Стромберг А.Г. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1973. – 222 с.
20. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1983. – 456 с.
21. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой.-Л.: Химия, 1983. – 232 с.



# ДОДАТОК

## 1. СПИСОК ПОЗНАЧЕНЬ

- $P$  – тиск;  
 $P^\circ$  – стандартний тиск (1 атм);  
 $V$  – об'єм;  
 $R$  – універсальна газова стала;  
 $T$  – абсолютна температура;  
 $a$  – константа, що характеризує природу газу;  
 $b$  – константа, що характеризує власний об'єм молекул газу;  
 $Q$  – теплота;  
 $A$  – робота;  
 $W$  – максимальна корисна робота;  
 $U$  – внутрішня енергія;  
 $l$  і  $h$  – калоричні коефіцієнти (відповідно теплота ізотермічного розширення тіла та теплота ізотермічного збільшення тиску);  
 $C$  – істинна теплоємність;  
 $\bar{C}$  – середня теплоємність;  
 $C_V$  – ізохорна теплоємність;  
 $C_P$  – ізобарна теплоємність;  
 $C_{P(g)}$ ,  $C_{P(l)}$ ,  $C_{P(s)}$  – ізобарні теплоємності речовини, що перебуває відповідно в газуватому, рідкому, твердому стані;  
 $H$  – ентальпія;  
 $Q_P$  – тепловий ефект реакції за умови, що  $P = \text{const}$ ;  
 $Q_V$  – тепловий ефект реакції за умови, що  $V = \text{const}$ ;  
 $\nu$  – стехіометричний коефіцієнт;  
 $\Delta_f H$  – стандартна теплота утворення речовини (тепловий ефект реакції утворення речовини);  
 $\Delta_c H$  – стандартна теплота згоряння речовини (тепловий ефект реакції згоряння речовини);  
 $\Delta_r H$  – тепловий ефект реакції;  
 $i$  – позначка для вихідних речовин, які вступають у хімічну взаємодію;  
 $j$  – позначка для продуктів, які утворюються внаслідок перебігу хімічної реакції;  
 $S$  – ентропія;  
 $N$  – мольна частка;  
 $F$  – ізохорно-ізотермічний потенціал;  
 $G$  – ізобарно-ізотермічний потенціал;  
 $\mu_i$  – хімічний потенціал  $i$ -го компонента;  
 $\mu$  – хімічний потенціал газу за умов тиску  $P$  і температури  $T$ ;  
 $\mu^0$  – стандартний хімічний потенціал;  
 $f^*$  – відносна фугітивність (леткість);

$f^0$  – стандартна фугітивність (леткість) реального газу;  
 $f$  – фугітивність (леткість) реального газу;  
 $\gamma$  – коефіцієнт фугітивності (леткості);  
 $K_C$  – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні молярні концентрації учасників реакції;  
 $K_P$  – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні парціальні тиски учасників реакції;  
 $K_n$  – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні числа молів речовин-учасників реакції;  
 $K_N$  – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні мольні частки учасників реакції;  
 $K^\circ$  – стандартна константа хімічної рівноваги;  
 $n$  – кількість речовини;  
 $\Delta n$  – різниця між сумарним числом молів газуватих продуктів реакції та газуватих вихідних речовин;  
 $\rho$  – густина речовини;  
 $\vec{v}$  – швидкість прямої реакції;  
 $\bar{v}$  – швидкість зворотної реакції.

## 2. ДОВІДКОВІ ДАНІ

Таблиця 1

Стандартні теплоти утворення речовин

Речовина	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
$H_2O_{(г)}$	- 241,8
$H_2O_{(р)}$	- 285,8
$H_2O_{(т)}$	- 291,9
$CO_{2(г)}$	- 393,5
$CS_{2(г)}$	116,7
$CS_{2(р)}$	88,7
$CH_4_{(г)}$	- 74,9
$C_2H_{4(г)}$	52,3
$C_4H_{10(г)}$	- 126,2
$C_2H_5OH_{(г)}$	- 234,8
$C_2H_5OH_{(р)}$	- 277,0
$CH_3COOH_{(г)}$	- 434,8
$CH_3COOH_{(р)}$	- 484,1
$CH_3COCH_3_{(г)}$	- 217,6
$C_2H_5OC_2H_5_{(р)}$	- 279,5

## Стандартні теплоти згоряння речовин

Речовина	$\Delta_c H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
$C_{\text{(аморфн)}}$	- 409,2
$C_{\text{(графіт)}}$	- 394,6
$C_{\text{(алмаз)}}$	- 395,3
$C_2H_5OH_{(р)}$	- 1370,7
$CH_3COOH_{(р)}$	- 874,6
$CH_3COOC_2H_5_{(р)}$	- 2254,2
$C_2H_5OC_2H_5_{(р)}$	- 2746,4

**Навчальне видання**

**Хімічна термодинаміка**  
**в схемах, таблицях, формулах, рисунках**  
(навчально-наочний посібник)

**Солдаткіна Людмила Михайлівна**

*Видано в авторській редакції*

Підп. до друку 20.04.2012. Формат 60x84/8.  
Гарн. Таймс. Умов.-друк. арк.2,5. Тираж 300 прим.  
Зам. № 433

**Видано і віддруковано**  
**«Одеський національний університет»**  
Свідоцтво ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна  
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)