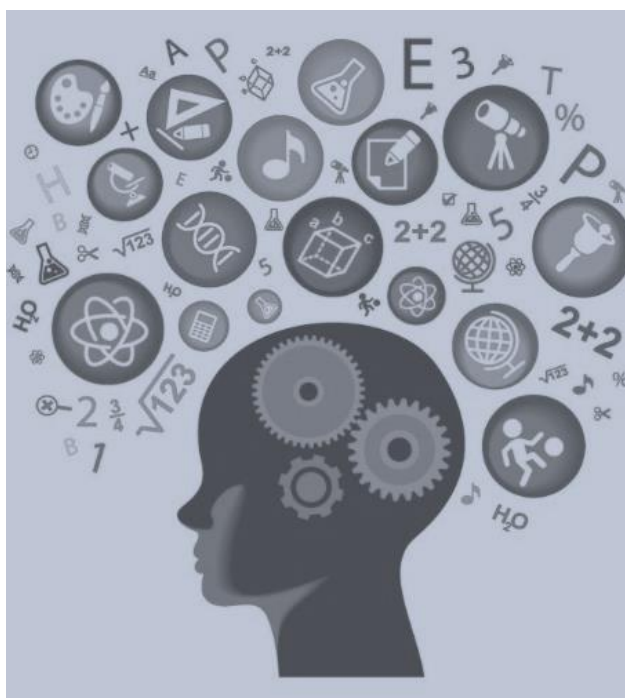


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ В.О.СУХОМЛИНСЬКОГО

КАФЕДРА ХІМІЇ

ЮЩИШИНА Г.М.

**РОЗВ'ЯЗОК РОЗРАХУНКОВИХ ЗАВДАНЬ  
З ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ ТА ТЕРМОДИНАМІКИ  
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОНАННЯ САМОСТІЙНОЇ  
РОБОТИ З ДИСЦИПЛІНИ «ХІМІЯ ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА» ДЛЯ  
СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ 014.06 СЕРЕДНЯ ОСВІТА. ХІМІЯ**



УДК 544.1 + 541.18 (075.8)

Ющишина Г.М. Розв'язок розрахункових завдань з хімічної кінетики та термодинаміки. Методичні рекомендації щодо виконання самостійної роботи з дисципліни «Хімія фізична та колоїдна» для студентів спеціальності 014.06 Середня освіта. Хімія /Миколаїв, 2021. – 34 с.

Затверджено на засіданні кафедри хімії  
протокол №\_10 від „07” квітня\_ 2021\_ р.

Затверджено на засіданні методичної ради МНУ ім. В.О.Сухомлинського  
протокол №\_7\_від „25”травня\_ 2021\_ р.

Розв'язок розрахункових завдань з загальної хімії. Методичні рекомендації щодо виконання самостійної роботи для студентів спеціальності 014.06 Середня освіта (Хімія).

**Рецензенти:**

Кандидат хімічних наук, доцент кафедри ґрунтознавства та агрохімії Миколаївського державного аграрного університету **Гирля Л.М.**

Кандидат біологічних наук, доцент кафедри хімії Миколаївського національного університету ім.В.О.Сухомлинського **Вичалковська Н.В.**

©Ющишина Г.М.2021

©МНУ ім.В.О.Сухомлинського, 2021



## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	5
<b>1.ХІМІЧНА КІНЕТИКА</b> .....	6
<b>1.1</b> Визначення швидкості реакції .....	6
<b>1.2.</b> Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин .....	7
<b>1.3.</b> Експериментальне визначення константи швидкості та порядку реакції. ....	8
<b>1.4.</b> Залежність швидкості хімічної реакції від температури .....	9
<b>1.5.</b> Хімічна рівновага .....	11
<b>1.6.</b> Кінетика твердофазних реакцій .....	12
<b>1.7.</b> Фотохімічні реакції .....	12
<b>1.8.</b> Каталіз .....	13
<b>1.9.</b> Ферментативні реакції .....	14
<b>2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА</b> .....	21
<b>2.1</b> Основні поняття термодинаміки .....	21
<b>2.2</b> Перший закон термодинаміки .....	22
<b>2.3</b> Закон Гесса.....	24
<b>2.4</b> Застосування першого закону термодинаміки до біологічних систем ...	25
<b>2.5</b> Другий закон термодинаміки.....	26
<b>2.6</b> Ентропія та життя .....	28
<b>2.7</b> Критерій мимовільного перебігу хімічних процесів .....	29
<b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА</b> .....	39

## ПЕРЕДМОВА

Курс «Хімія фізична та колоїдна» є невід'ємною складовою підготовки вчителів хімії. Однією з важливих проблем, що виникають під час вивчення цієї дисципліни є розв'язок задач, оскільки цей процес потребує суттєвих знань з фізики і математики. Особливо це стосується таких розділів даного курсу як «Хімічна термодинаміка» та «Хімічна кінетика», які відіграють основну роль в теоретичній хімії. Для розвитку навичок розв'язку задач студенту пропонується опанування цього матеріалу в рамках самостійної роботи, якій передують попереднє вивчення теоретичного матеріалу на лекціях і лабораторних роботах.

На початку кожного розділу в довідковій формі викладено основні теоретичні відомості, визначення, поняття та закони, що є дуже корисним для повторення, систематизації та поглиблення знань і є необхідним під час розв'язування задач. Задачі, наведені у методичних рекомендаціях, можуть бути використані як для проведення аудиторних занять, так і поточного та підсумкового контролю, а також для організації самостійної роботи студентів різних форм навчання. Більшість задач є багатоваріантними. До деяких з них запропоновано зразки розв'язання одного з варіантів, що буде корисно студентам під час самостійної роботи.

# 1.ХІМІЧНА КІНЕТИКА

## 1.1 Визначення швидкості реакції

Хімічна кінетика – це розділ фізичної хімії, у якому вивчаються швидкість та механізм перебігу хімічних реакцій.

*Швидкість хімічної реакції визначається числом елементарних хімічних актів, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиниці поверхні (для гетерогенних реакцій).*

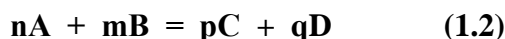
*Швидкість хімічної реакції є змінення концентрації реагуючих речовин за одиницю часу.*

Математичний вираз для швидкості реакції записується наступним чином:

$$V_{\text{сер.}} = \pm \frac{C_t - C_0}{t - t_0} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1.1)$$

де  $V_{\text{сер.}}$  - середня швидкість реакції за проміжок часу  $\Delta t$ .

Нехай відбувається хімічна реакція, яку в загальному вигляді можна записати так:



Тоді, якщо швидкість реакції вимірюють за зміною концентрації вихідної речовини (А або В), то, оскільки її концентрація зменшується з часом, а за визначенням швидкість є величиною завжди позитивною, то вираз для запису швидкості реакції буде містити знак «-»:

$$V_{\text{сер.}} = - \frac{\Delta C(A)}{\Delta t} \quad (1.3)$$

Якщо вимірюють концентрацію будь-якого з продуктів реакції, наприклад D, то вираз для швидкості реакції буде наступний:

$$V_{\text{сер.}} = \frac{\Delta C(D)}{\Delta t} \quad (1.4)$$

На рис.1.1 представлені так звані кінетичні криві – графіки залежності змінення в часі концентрацій вихідної речовини та продукту реакції (В).

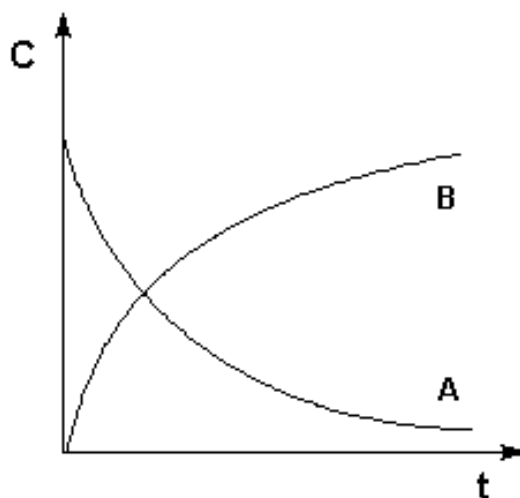


Рис.1.1 - Змінення в часі концентрації вихідної речовини (А) та продукту реакції (В).

Що необхідно для того, щоб між молекулами реагуючих речовин відбулася взаємодія? Хімічна кінетика дає відповідь на це питання: необхідно, по-перше, щоб молекули реагуючих

речовин зіткнулись, по-друге, щоб вони мали достатню кількість енергії та по-третє, щоб це зіткнення відбулось оптимальним для перерозподілу хімічних зв'язків чином.

Число зіткнень, очевидно, визначається концентрацією молекул в одиниці об'єму, а також швидкістю руху цих молекул. Тобто з точки зору макроскопічних параметрів системи швидкість залежить від *концентрації* речовини та *температури*.

## 1.2. Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин

Залежність швидкості хімічної реакції називається *законом діючих мас*, який є теоретичним узагальненням великої кількості експериментальних досліджень:

Швидкість хімічної реакції за умови постійної температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених у певних степенях.

Для хімічної реакції (2.2) закон діючих мас або її кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$V = k(T) \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (2.5)$$

де  $[A]$ ,  $[B]$  - поточні концентрації реагуючих речовин,  $k(T)$  - константа швидкості реакції, значення якої залежить від природи реагуючих речовин та температури  $T$ , степені  $a$ ,  $b$  - визначаються експериментально та співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами тільки, якщо дана реакція уявляє собою елементарний хімічний акт, в іншому випадку це можуть бути як цілочисельні так і дробові величини.

Наприклад, у кінетичному рівнянні реакції розкладання гідроген пероксиду значення степені дорівнює 1:

$$V = k[H_2O_2]^1 \quad (1.6)$$

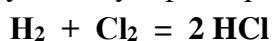
хоча у хімічному рівнянні стехіометричний коефіцієнт дорівнює 2:



Сума степенів ( $a+b$ ) називається *загальним порядком реакції*. Вимірюючи значення однієї з цих величин  $a$  або  $b$  визначають порядок реакції за певною речовиною.

Різниця між порядком реакції та стехіометричними коефіцієнтами зумовлена складним механізмом реакцій, які відбуваються за допомогою багатьох елементарних процесів.

Наприклад, реакція взаємодії водню ( $H_2$ ) з хлором ( $Cl_2$ ) внаслідок якої утворюється гідроген хлорид ( $HCl$ ), описується наступним сумарним рівнянням:

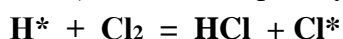


Але експериментально було доведено, що вона має ланцюговий механізм з такими елементарними стадіями:

*Зародження ланцюгу* – зніціюється освітленням, тобто поглинання кванта світла –  $h\nu$ :



*Розвиток ланцюгу*:



*Обрив ланцюгу*:



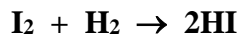
Як можна помітити з написаних взаємодій, кількість частинок, що бере участь у елементарному хімічному акті, найчастіше дорівнює 2, іноді буває 1, і зрідка 3. Цю величину

називають *молекулярністю* хімічної реакції, а хімічні акти відповідно бувають мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні.

*Мономолекулярними* є реакції розпаду, наприклад:

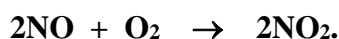


Експериментально доведеним прикладом бімолекулярної реакції довгий час буда взаємодія водню з йодом:



Але новітні експериментальні дані свідчать про наявність двох стадій: 1) зворотної дисоціації молекули йоду на атоми  $\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{I}$ ; 2) взаємодія атомарного йоду з молекулою водню  $\text{H}_2 + 2\text{I} = 2\text{HI}$

Прикладом тримолекулярної реакції є окислення нітроген(II) оксиду киснем:



### 1.3. Експериментальне визначення константи швидкості та порядку реакції.

Головне завдання хімічної кінетики полягає в тому, щоб описати склад реагуючої системи у будь-який момент часу. Для цього потрібно знати кінетичне рівняння реакції, а, значить, визначити константу швидкості та загальний порядок реакції.

За величиною порядку хімічні реакції бувають:

реакції нульового порядку, кінетичне рівняння має вигляд:

$$V = k_0 \quad (1.7)$$

Швидкість реакції не залежить від концентрації реагентів, постійна в часі. Така ситуація має місце у випадку гетерогенних реакцій, коли швидкість процесу визначається не самої швидкістю хімічної реакції, а швидкістю постачання реагентів на поверхню розділу фаз. (Кажуть, що процес відбувається у дифузійній області, тобто його швидкість лімітується дифузиею).

реакції першого порядку описуються кінетичним рівнянням:

$$V = k_1[A] \quad (1.8)$$

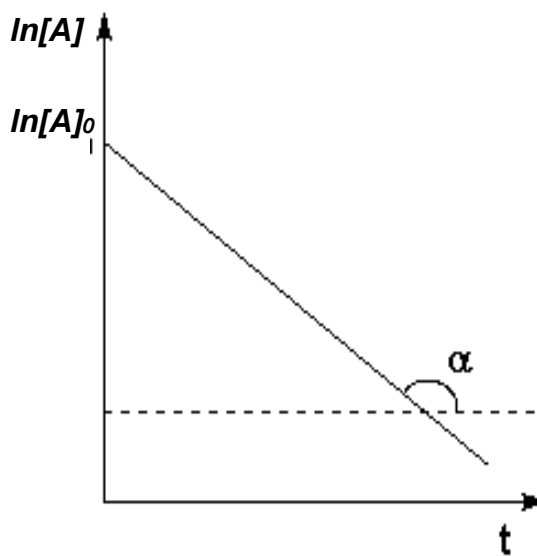
або у диференційному вигляді:

$$k[A] = -\frac{dA}{dt} \quad (1.9)$$

Після інтегрування рівняння (2.9) отримаємо:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (1.10)$$

З цього рівняння видно, що, якщо побудувати графік залежності у координатах  $\ln[A] - t$ , можна визначити графічно значення константи швидкості реакції, яке буде дорівнювати тангенсу кута нахилу даної прямої до осі абсцис (рис.1.2)





Реакції другого порядку мають наступне кінетичне рівняння:

$$V = k[A]^2 \quad (1.11)$$

або

$$V = k[A] \cdot [B] \quad (1.12)$$

Записуючи кінетичне рівняння у диференційному вигляді та інтегруючи його, отримаємо вираз для залежності концентрації реагуючої речовини від часу :

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (1.13)$$

Таким чином, із графіка залежності, який побудований у таких лінеаризованих координатах  $1/[A] - t$  можна знайти та обчислити константу швидкості реакції другого порядку, яка буде дорівнювати тангенсу кута нахилу прямої до осі X.

Порядок реакції визначається експериментально у процесі обробки даних кінетичних досліджень та базується на розв'язуванні кінетичного рівняння:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (1.14)$$

Аналізуючи це рівняння, можна знайти такі координати графіку залежності  $C(t)$ , у яких він буде лінійним. Кінетичні рівняння для реакцій з різним порядком наведені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

**Кінетичні рівняння реакцій з різним порядком.**

Порядок реакції	Кінетичне рівняння	Координати лінійного графіку
0	$-\frac{dC}{dt} = k$	$C - t$
1	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$\ln C - t$
2	$-\frac{dC}{dt} = kC^2$	$1/C - t$
n	$-\frac{dC}{dt} = kC^n$	$1/C^{n-1} - t$

#### 1.4. Залежність швидкості хімічної реакції від температури

За умови підвищення температури швидкість більшості хімічних реакцій зростає. Залежність швидкості реакції від температури визначається константою швидкості реакції  $k(T)$ .

Існує емпіричне правило, запропоноване Вант-Гоффом, згідно з яким швидкість більшості хімічних реакцій за умови підвищення температури зростає від двох до чотирьох разів при нагріванні на кожні 10 градусів. Це правило пов'язане з так званим температурним

коефіцієнтом реакції  $\gamma$ , який обчислюється на основі експериментальних вимірювань наступним чином:

$$\gamma = \frac{k(T+10)}{k(T)} = 2 \div 4 \quad (1.15)$$

При збільшенні температури від  $T_1$  до  $T_2$  співвідношення констант швидкості буде дорівнювати:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (1.16)$$

Правило Вант-Гоффа діє у вузькому інтервалі температур. Більш точним та універсальним виразом залежності константи швидкості реакції від температури є рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (1.17)$$

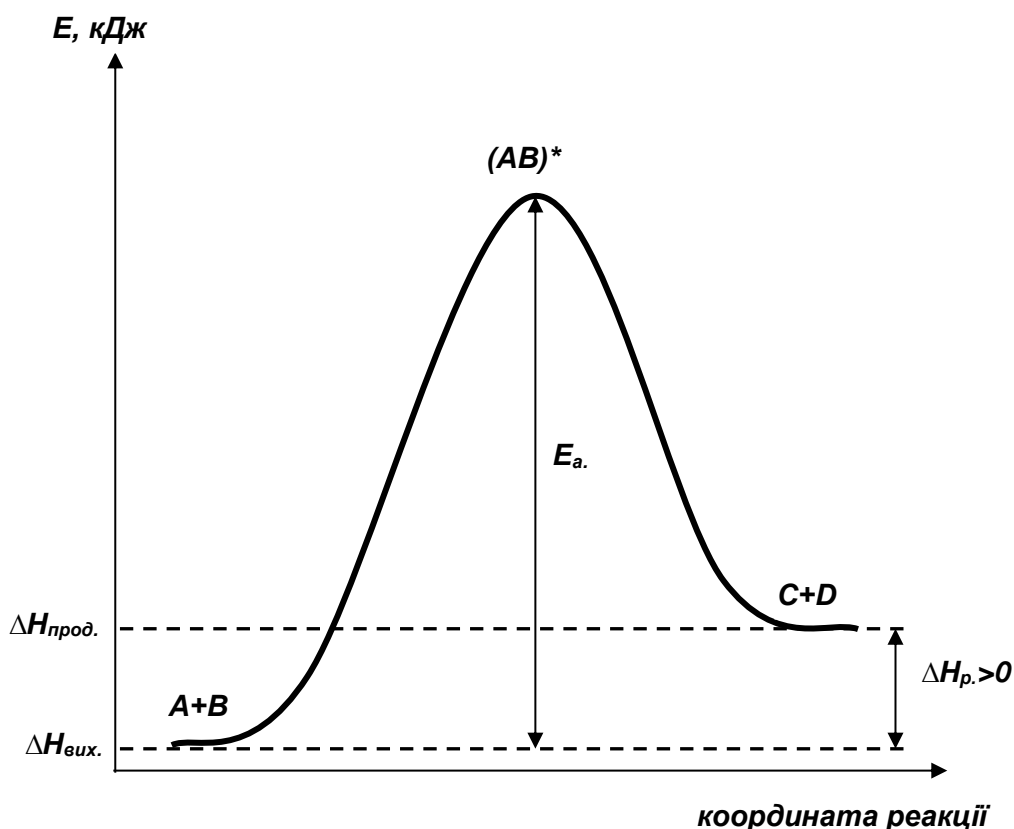
де  $E_A$  - так звана енергія активації, надлишок енергії, яку повинні мати реагуючі молекули, щоб за умови оптимального просторового зіткнення між ними відбулася хімічна взаємодія;  $k_0$  - передекспоненційний множник, не залежить від температури, визначається природою реагуючих речовин;  $R$  - універсальна газова стала, яка дорівнює 8,31 Дж/моль·К,  $T$  - абсолютна температура.

Фізичний зміст поняття енергії активації можна продемонструвати на енергетичній діаграмі ендотермічної реакції (рис.1.3). Згідно з сучасними уявленнями реакція відбувається через стадію так званого «активованого комплексу», для утворення якого реагуючим молекулам необхідний надлишок енергії, за схемою:



де  $(AB)^*$  - активований комплекс.

Початковий стан вихідних речовин має певне значення ентальпії  $\Delta H_{\text{вих.}}$ , продукти реакції характеризуються значенням ентальпії  $\Delta H_{\text{прод.}}$ . Тому згідно з законом Гесса (див. розділ 2), ентальпія реакції дорівнює різниці цих величин, і відповідно до графіку має додатне значення, тобто енергія системи внаслідок реакції зростає, процес - ендотермічний.



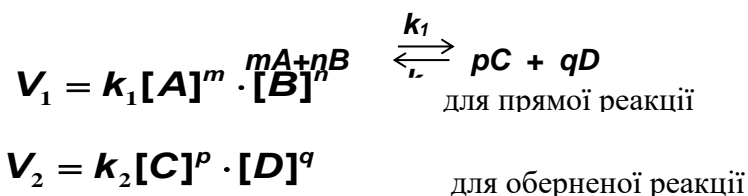
## 1.5. Хімічна рівновага

Усі хімічні процеси можна поділити на дві групи: 1) незворотні – такі, які протікають до повного перетворення вихідних речовин у продукти реакції та 2) зворотні – такі, які за даних умов перебігають у обох напрямках.

Стан реагуючої системи, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості оберненої реакції, називається хімічною рівновагою.

Розглянемо зворотний процес:

Як пряма, та і обернена реакція описуються законом діючих мас.



У стані рівноваги  $V_1 = V_2$ .

Звідси

$$k_1 [A]^m \cdot [B]^n = k_2 [C]^p \cdot [D]^q$$

або

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K_{\text{рівн.}} \quad (1.18)$$

Вираз (1.18) є законом діючих мас для хімічної рівноваги. В цій формулі використовують рівноважні значення концентрацій усіх речовин.

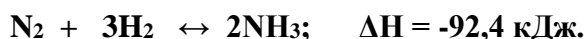
Оскільки  $k_1$  та  $k_2$  залежать від природи реагуючих речовин і температури, то і константа рівноваги  $K_{\text{рівн.}}$  залежить від цих самих параметрів.

Реагуюча система буде знаходитися у стані рівноваги до тих пір, поки зовнішні умови будуть залишатися постійними. Оскільки константи швидкості прямої і оберненої реакції можуть по різному залежати від зміни зовнішніх параметрів, то і константа рівноваги може змінювати своє значення під впливом змінених зовнішніх чинників. А це означає, що склад даної реагуючої системи, тобто концентрації усіх речовин у стані будуть змінюватися.

Принцип, який встановлює напрямок такої зміни був сформульований *Ле-Шательє*:

Якщо на систему, яка знаходиться у стані рівноваги, здійснити будь-який вплив, то внаслідок процесів, які будуть в неї відбуватися, рівновага зміститься в такому напрямку, щоб ослабити цей вплив.

Наприклад, розглянемо вплив тиску та температури на стан рівноваги екзотермічної реакції:



Зрозуміло, що якщо внаслідок перебігу прямої реакції виділяється тепло, то відведення цього тепла, тобто зниження температури, буде сприяти перебігу прямої реакції; навпаки ж

підвищення температури процесу змістить стан рівноваги в бік вихідних речовин. Це означає, що, для того щоб збільшити вихід цільового продукту – аміаку - необхідно зменшити температури. Але як відомо при цьому буде значно зменшена швидкість реакції. Тому у промисловому виробництві аміаку був знайдений компроміс між цими двома протилежними чинниками: реакцію проводять за умови підвищеної температури (450°C), а суміш, що не прореагувала, повертають знову у реактор.

Розглянемо, який чином змінення тиску вплине на стан рівноваги цього процесу. Тиск може впливати тільки на газуваті речовини, оскільки рідини та тверді матеріали неможливо стиснути. В даній реакції вихідні речовини складаються з 4 молей газів (1 моль  $N_2$  та 3 моль  $H_2$ ), продукт - це 2 моль  $NH_3$ . Тому цілком очевидно, що за умови збільшення тиску реагуюча система буде намагатися зменшити цей вплив, а це означає, що вона перейде в стан з меншою чутливістю до цього фактору, тобто у бік продукту реакції. В промисловості цей процес проводять за умови 250-350 атм.

### 1.6. Кінетика твердофазних реакцій

Усі попередні викладки стосувались гомофазних процесів, у яких можливий безпосередній контакт окремих молекул або іонів реагуючих речовин. Більш складними є механізми гетерофазних процесів, у яких особливу роль відіграє площа поверхні зіткнення реагентів та властивості цієї поверхні.

Основні особливості твердофазних реакцій наступні:

- реакція відбувається на поверхні розділу фаз;
- доставка реагуючих речовин у зону реакції ускладнена;
- у процесі реакції відбувається утворення нової фази.

Гетерофазний хімічний процес складається з наступних стадій:

1. Дифузія реагентів до реакційної зони, що знаходиться на поверхні розділу фаз.
2. Адсорбція частинок реагентів на поверхні розділу фаз, під час якої відбувається активація реагуючих молекул.
3. Хімічне перетворення адсорбованих частинок.
4. Десорбція утворених продуктів реакції.
5. Дифузія продуктів з реакційної зони.

Як бачимо, гетерофазний процес має дифузійні стадії (1,5) та власне кінетичні (2,3,4).

Швидкість гетерофазного процесу буде визначатися швидкістю найбільш повільною з цих стадій, яка називається лімітуючою стадією. При цьому за умови низьких температур, лімітуючою є сама хімічна реакція, процес знаходиться у кінетичній області. За умови високих температур, коли швидкість власне хімічної реакції велика, стадією, що обмежує швидкість гетерофазного процесу, буде дифузія – процес проходить у дифузійній області.

Твердофазні реакції широко застосовуються у молекулярній біології. Прикладом є твердофазний синтез білків, запропонований у 1960-х роках американським хіміком Б.Меррифільдом. В цьому методі перша амінокислота закріплюється на полімерному носії, а до неї послідовно підшиваються нові амінокислоти. По закінченні синтезу готовий поліпептидний ланцюг відривається від носія.

### 1.7. Фотохімічні реакції

Якщо ініціювання хімічного процесу відбувається не за рахунок теплоти, а за рахунок світлового випромінювання, то ми маємо справу з фотохімічними реакціями.

У фотохімічних процесах хімічне перетворення може бути викликано тільки тим випромінюванням, яке поглинається речовиною. Наприклад, фотоактивні пігменти рослин хлорофіли поглинають світло у блакитній та червоній ділянках спектру, каротиноїди – у блакитній та синьо-зеленій ділянках. У зеленій та жовтій області спектру поглинання не відбувається, фотосинтез – неможливий.

Така закономірність була сформульована німецьким хіміком К. Гротгусом.

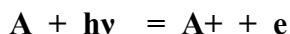
За умови взаємодії речовини зі світлом ( $h\nu$  – квант світла) можуть відбуватися наступні процеси:

Збудження частинок, коли електрони переходять на орбіти з більш високим значенням енергії;

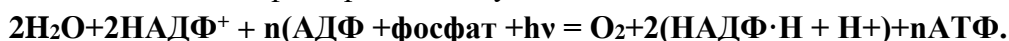


Такий механізм лежить в основі фотосинтезу – хлорофіл на короткий час переходить у високоенергетичний стан, при поверненні з якого у вихідний стан виділяється енергія, за рахунок якої може здійснюватися хімічна робота.

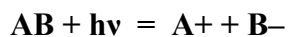
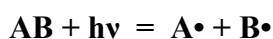
Іонізація частинок, внаслідок якої відбувається утворення катіону та вивільнення електрону:



Фотоліз молекули води з утворенням вільного електрону та вивільненням протонів є складовою частиною світлової фази фотосинтезу.



Дисоціація молекули, внаслідок якої утворюються радикали (гомолітичний розрив хімічного зв'язку) або іони (гетеролітичний розрив хімічного зв'язку) відбувається за наступними рівняннями:



Швидкість фотохімічних реакцій не залежить від температури, а співвідношення між кількістю молекул, що прореагували, та кількістю променевої енергії, що була поглинута речовиною, визначається законом фотохімічної еквівалентності Штарка-Ейнштейна:

Число молекул, що підлягають первинному фотохімічному перетворенню, дорівнює числу квантів електромагнітного випромінювання, які поглинула речовина.

Фотохімічна реакція супроводжується також і вторинними хімічними процесами, тому для характеристики її ефективності користуються поняттям квантового виходу, який дорівнює співвідношенню частинок, які зазнали фотохімічного перетворення до числа поглинутих речовиною квантів світла. Квантовий вихід реакцій може варіювати у широких межах, наприклад від 2 для реакції бромовання водню до 106 для реакції хлорування водню, яка відбувається (див. вище) за ланцюговим механізмом.

## 1.8. Каталіз

Одним з найважливіших способів впливу на швидкість хімічних реакцій є використання каталізаторів – речовин, які збільшують швидкість взаємодії реагентів, не витрачаючись в ході процесу. Таке явище називається *каталізом*.

В залежності від фазового складу речовин, що взаємодіють, та каталізатору каталіз буває *гомогенним* – речовини і каталізатор перебувають у однаковому агрегатному стані та *гетерогенним* – речовини і каталізатор знаходяться у різних агрегатних станах.

Механізм каталізу складний і не існує універсального пояснення цього явища.

У випадку гомогенного каталізу речовина каталізатору, як правило, бере безпосередню участь у хімічному акті, утворюючи інтермедіат – проміжну речовину, яка у наступний

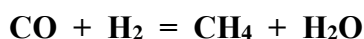
стадіях, відтворює молекули каталізатора. Типовим прикладом гомогенних каталітичних реакцій є гідроліз складних естерів. Даний процес може відбуватися за участю або кислоти у якості каталізатору, або лугу (омилення).

Гетерогенні каталітичні реакції відбуваються, як правило на поверхні каталізатору. Наприклад, за умови «допалювання» вихлопних газів автомобіля адсорбція карбон(II) оксиду відбувається на поверхні платинового каталізатору. Дуже часто з метою економії цінних металів-каталізаторів, виробляють так звані нанесені каталізатори, які містять інертну підкладку – алюміній оксид, силіцій оксид та ін., на поверхні якої розташований тонкий шар металів-каталізаторів, наприклад, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

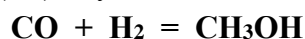
Характерними рисами гетерогенних каталітичних процесів є:

Спорідненість реагуючих речовин до каталізатору. Це означає, що каталізатор, як правило, має хімічну спорідненість з одним чи декількома реагуючими речовинами. Наприклад, Pt, Ni, Cu, Pd утворюють з водородом поверхневі сполуки хемосорбційного типу, тому ці метали активними каталізаторами гідрогенізації та дегідрогенізації.

*Селективна дія каталізаторів.* Це означає, що одні й ті самі речовини, здатні утворювати різні продукти за умови використання різних каталізаторів. Наприклад, якщо синтез-газ (суміш CO та H<sub>2</sub>) пропускати над металевим Ni при 240-260°C, то утворюється метан за рівнянням:



Якщо ж використовувати мідь (Cu) за умови підвищеного тиску утвориться метанол:



На металевому кобальті (Co) – отримується суміш вищих алканів та алкенів.

*Отруєння каталізаторів.*

Присутність у реакційній суміші деяких речовин навіть у мізерних кількостях здатна знизити або повністю придушити активність каталізатору. Такі речовини називаються каталітичною отрутою.

Наприклад, типовими речовинами, що отруюють каталізатори гідрування (Ni, Pt), є сполуки сульфуру (H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, тиофен, меркаптани), синільна кислота, сполуки фосфору, плюмбуму, вільні галогени.

При цьому отруєння каталізатора у більшості випадків відбувається внаслідок адсорбції отрути на поверхні та блокуванні активних ділянок каталізатору.

У більшості випадків для константи швидкості гетерогенної каталітичної реакції справедливе рівняння Арреніуса (1.17). Співвідношення констант швидкості каталітичної і некаталітичної реакції дорівнює:

$$\frac{k_{\text{кат.}}}{k} = \frac{k_{0,\text{кат.}}}{k_0} e^{(E-E_{\text{кат.}})/RT} \quad (1.19)$$

Вважають, що каталізатор бере участь в утворенні активованого комплексу, одночасно знижуючи енергію активації реакції за схемою:



Дуже часто вираз 1.19 використовують для оцінки каталітичної активності різних речовин.

## 1.9. Ферментативні реакції

Особливим видом каталізу є ферментативні реакції, у яких в якості каталізатора беруть участь молекули білкової природи. Для ферментативного каталізу притаманні дві характерні

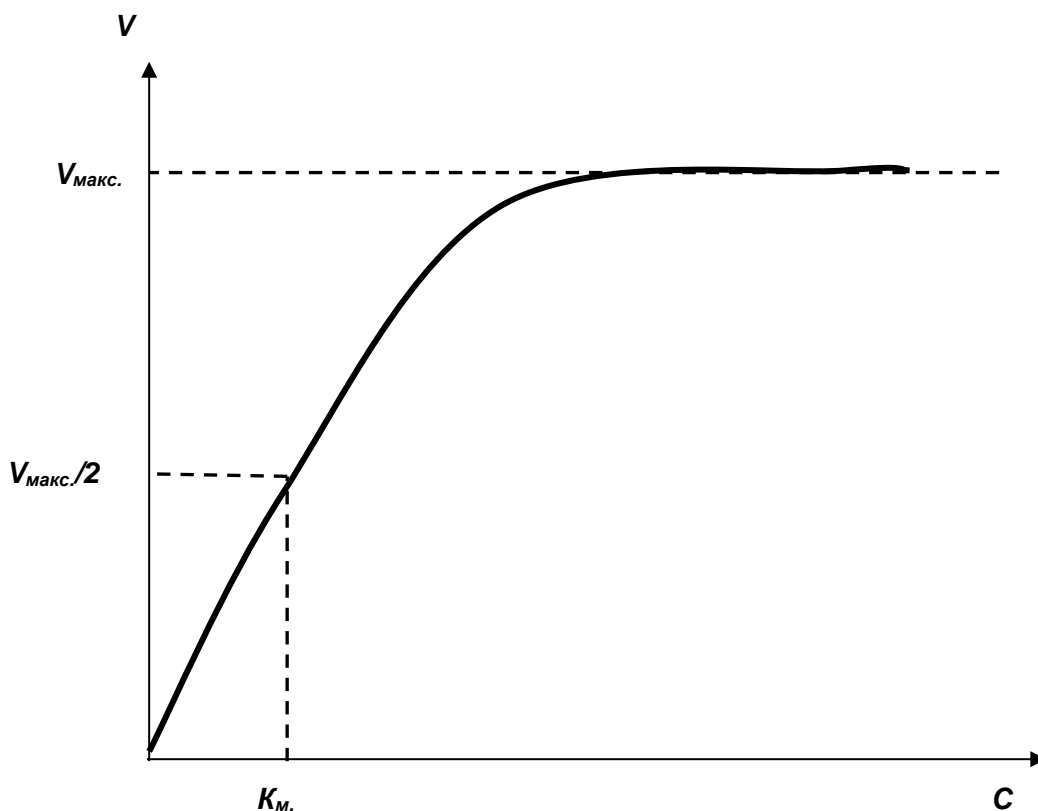
рис: 1) висока активність, яка на декілька порядків перевищує дію неорганічних каталізаторів, та 2) висока специфічність – фермент каталізує перетворення тільки певної речовини (субстрату).

Згідно з сучасними уявленнями молекула ферменту у своїй структурі має так званий «активний центр», який хімічно і геометрично подібний до структури молекули субстрату. Внаслідок цього ферментативна реакція відбувається через стадію утворення фермент-субстратного комплексу за схемою:



$\Phi$  – фермент,  $C$  - субстрат,  $\Phi C$  - фермент-субстратний комплекс,  $\Pi$  – продукт.

Швидкість ферментативних реакції залежить від концентрації ферменту, субстрату, температури, рН середовища. Дослідження залежності швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату за умови постійної концентрації ферменту, сталій температурі та рН, показали, що швидкість спочатку зростає, досягає певної величини і залишається постійною (рис.1.4).



Так

Рис.1.4 - Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату.

$$V = V_{\max} \left( 1 + \frac{K_M}{C} \right) \quad (1.20)$$

де  $V_{\max}$  - максимальна швидкість ферментативної реакції за умови даної концентрації ферменту,  $K_M$  - константа Міхаеліса, за якою можна оцінити ступінь спорідненості ферменту і субстрату, чим менше  $K_M$ , тим більше здатність ферменту і субстрату до утворення фермент-субстратного комплексу

Оскільки ферменти – це білкові молекули, які у жорстких умовах (високі температури та неоптимальні значення рН) денатурують, то залежність швидкості ферментативної реакції від

цих параметрів носить оптимальний характер. Наприклад, вплив рН на активність ферментів демонструє рис.1.5.

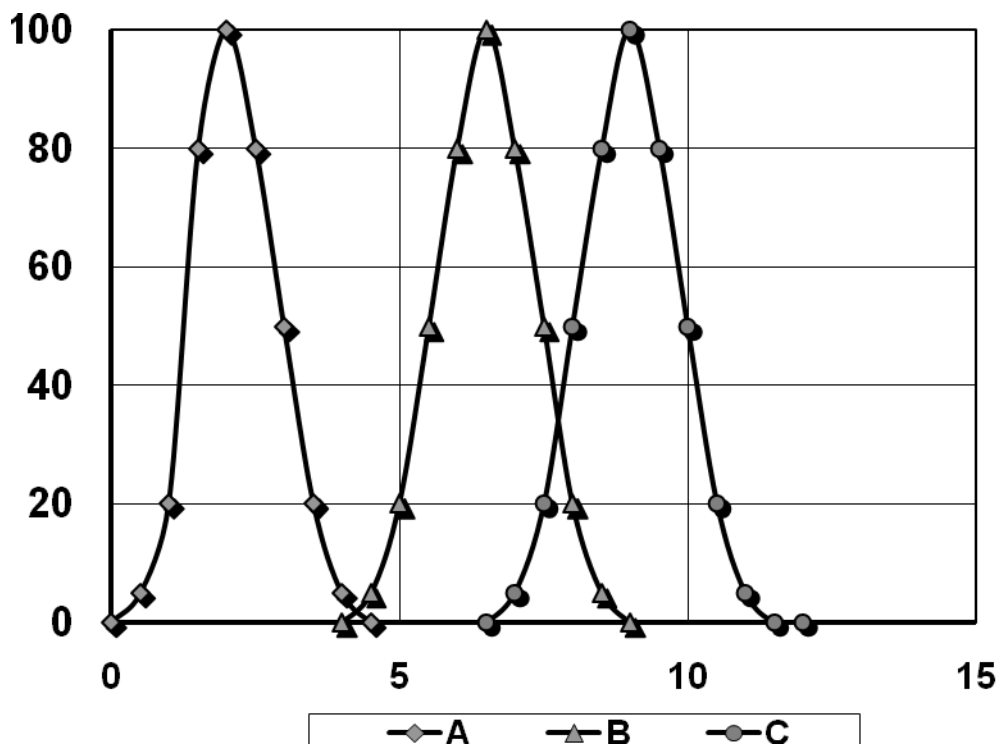


Рис. 1.5 - Залежність швидкості ферментативної реакції від рН середовища: А - пепсин шлунку, В - амілаза слини, С - ліпаза підшлункової залози.

### Питання для самоконтролю.

1. Що називається швидкістю хімічної реакції?
2. Сформулювати основний постулат хімічної кінетики.
3. Якими законами описується залежність швидкості хімічної реакції від температури?
4. Чим відрізняються порядок та молекулярність реакції?
5. Як експериментальним шляхом визначити константу швидкості та порядок реакції?
6. Що уявляє собою енергія активації реакції?

### Приклади розв'язування типових задач.

**Приклад 1.** Як зміниться швидкість реакції  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ , якщо зменшити об'єм посудини, у якій перебігає реакція, в 3 рази?

**Розв'язування:** Початкова швидкість прямої реакції виражається рівнянням  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ . При зменшенні об'єму концентрація кожної з реагуючих речовин збільшується у 3



рази. Отже

$$v_1 = k_1(3[\text{NO}]^2) (3[\text{O}_2]) = 27k_1[\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Порівнюючи вирази для  $v$  і  $v_1$  видно, що швидкість реакції збільшиться у 27 разів.

**Приклад 2.** Обчислити, у скільки разів збільшиться швидкість реакції, яка відбувається у газовій фазі, при підвищенні температури від 30 до 70 С, якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2.

**Розв'язування:** За правилом Вант-Гоффа:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad \text{звідки} \quad V_{t_2} = V_{t_1} \cdot 2^{\frac{70-30}{10}} = V_{t_1} \cdot 2^4 = 16V_{t_1}$$

Отже, швидкість реакції за 70 С більша від швидкості реакції за 30 С у 16 разів.

**Приклад 3.** У системі  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$  рівноважні концентрації речовин  $[\text{Cl}_2]_{\text{р}} = 0,3$  моль/л,  $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,2$  моль/л і  $[\text{COCl}_2]_{\text{р}} = 1,2$  моль/л. Обчислити константу рівноваги і початкові концентрації  $\text{Cl}_2$  і  $\text{CO}$ .

**Розв'язування:** Константа рівноваги має наступний вигляд:

$$K = \frac{[\text{COCl}_2]_{\text{р}}}{[\text{CO}]_{\text{р}} [\text{Cl}_2]_{\text{р}}} = \frac{1,2}{0,3 \cdot 0,2} = 20$$

Оскільки за рівнянням реакції з 1 моль  $\text{CO}$  або  $\text{Cl}_2$  утворюється 1 моль  $\text{COCl}_2$ , то  $[\text{CO}]_0 = 1,2 + 0,2 = 1,4$  моль/л;  $[\text{Cl}_2]_0 = 1,2 + 0,3 = 1,5$  моль/л.

## Виконати завдання у відповідності до варіанту.

1. Обчислити значення константи швидкості реакції  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ , якщо за концентрації речовин  $\text{A}$  і  $\text{B}$ , що дорівнюють відповідно 0,5 і 0,1 моль/л, швидкість реакції становить 0,005 моль/(л·хв). *Відповідь:* 0,1 л/(моль·хв).

2. Реакція між речовинами  $\text{A}$  і  $\text{B}$  описується рівняннями  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ . Початкові (вихідні) концентрації становлять:  $[\text{A}]_0 = 0,3$  моль/л;  $[\text{B}]_0 = 0,5$  моль/л. Константа швидкості реакції дорівнює 0,4. Обчислити початкову швидкість реакції і швидкість на момент, коли концентрація речовини  $\text{A}$  зменшиться на 0,1 моль/л. *Відповідь:*  $V_0 = 0,03$ ;  $V_1 = 0,0072$ .

3. Реакція відбувається за рівнянням  $\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(г)}$ . Концентрації вихідних речовин:  $[\text{N}_2]_0 = 0,049$  моль/л;  $[\text{O}_2]_0 = 0,01$  моль/л. Обчислити концентрації цих речовин на момент, коли  $[\text{NO}] = 0,005$  моль/л. *Відповідь:*  $[\text{N}_2]_{\text{р}} = 0,0465$  моль/л;  $[\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,0075$  моль/л.

4. Реакція відбувається за рівнянням  $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ . Концентрації речовин, які беруть участь в реакції, складали:  $[\text{N}_2]_0 = 0,80$  моль/л;  $[\text{H}_2]_0 = 1,5$  моль/л;  $[\text{NH}_3]_0 = 0,10$  моль/л. Обчислити концентрації водню і аміаку, коли  $[\text{N}_2]_{\text{р}} = 0,5$  моль/л. *Відповідь:*  $[\text{NH}_3]_{\text{р}} = 0,70$  моль/л;  $[\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,60$  моль/л.

5. Реакція перебігає за рівнянням  $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$ . Константа швидкості цієї реакції за певної температури дорівнює 0,16. Початкові концентрації реагуючих речовин:  $[\text{H}_2]_0 = 0,04$  моль/л;  $[\text{I}_2]_0 = 0,05$  моль/л. Обчислити початкову швидкість реакції і її швидкість, коли  $[\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,03$  моль/л. *Відповідь:*  $V_0 = 3,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $V_1 = 1,92 \cdot 10^{-3}$ .

6. Константа швидкості реакції розкладу  $\text{N}_2\text{O}$ , яка перебігає за рівнянням  $2\text{N}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)}$ , дорівнює  $5 \cdot 10^{-4}$ . Початкова концентрація  $[\text{N}_2\text{O}]_0 = 6$  моль/л. Обчислити

початкову швидкість реакції і її швидкість, коли розкладеться 50%  $N_2O$ . *Відповідь:*  $V_o = 1,8 \cdot 10^{-2}$ ;  $v_1 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ .

7. У гомогенній системі  $A + 2B \rightleftharpoons C$  рівноважні концентрації реагуючих газів складають:  $[A]_p = 0,06$  моль/л;  $[B]_p = 0,12$  моль/л;  $[C]_p = 0,216$  моль/л. Обчислити константу рівноваги системи і початкові концентрації речовин А і В. *Відповідь:*  $K=250$ ;  $[A]_o = 0,276$  моль/л;  $[B]_o=0,552$  моль/л.

8. У гомогенній газовій системі  $A + B \rightleftharpoons C + D$  рівновага настає за концентрацій:  $[B]_p = 0,05$  моль/л і  $[C]_p = 0,02$  моль/л. Константа рівноваги системи дорівнює 0,04. Обчислити початкові концентрації речовин А і В. *Відповідь:*  $[A]_o = 0,22$  моль/л;  $[B]_o=0,07$  моль/л.

9. У скільки разів зміниться швидкість реакції  $2A + B \rightleftharpoons A_2B$ , якщо концентрацію речовини А збільшити вдвічі, а концентрацію речовини В зменшити вдвічі? *Відповідь:*  $V_o = 1$ ;  $V_1 = 2$ .

10. Обчислити константу рівноваги для гомогенної системи  $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ , якщо на момент рівноваги концентрації реагуючих речовин склали:  $[CO]_p = 0,004$  моль/л;  $[H_2O]_p = 0,064$  моль/л;  $[CO_2]_p = 0,016$  моль/л,  $[H_2]_p = 0,016$  моль/л. Чому дорівнюють початкові концентрації води і СО? *Відповідь:*  $K = 1,0$ ;  $[H_2O]_o = 0,08$  моль/л;  $[CO]_o = 0,02$  моль/л.

11. Дві реакції перебігають за  $25^\circ C$  з однаковою швидкістю. Температурний коефіцієнт швидкості першої реакції дорівнює 2,0, а другої – 2,5. Обчислити відношення швидкостей цих реакцій за  $95^\circ C$ . *Відповідь:*  $V_2 / V_1 = 4,77$ .

12. Константа рівноваги гомогенної системи:  $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ , за певної температури дорівнює 1,0. Обчислити концентрації усіх реагуючих речовин на момент рівноваги, якщо початкові концентрації становили:  $[CO]_o = 0,1$  моль/л;  $[H_2O]_o = 0,4$  моль/л. *Відповідь:*  $[CO_2]_p = [H_2]_p = 0,08$  моль/л;  $[CO]_o = 0,02$  моль/л;  $[H_2O]_p = 0,32$  моль/л.

13. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури на  $30^\circ C$  швидкість реакції збільшується у 25,6 рази? *Відповідь:*  $\gamma = 2,9$ .

14. Температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції дорівнює 2,3. У скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо підвищити температуру на  $25^\circ C$ ? *Відповідь:* у 8 разів.

15. Константа рівноваги гомогенної системи:  $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$ , за певної температури дорівнює 0,1. Рівноважні концентрації водню і аміаку дорівнюють 0,2 і 0,08 моль/л відповідно. Обчислити рівноважну і початкові концентрації  $N_2$ . *Відповідь:*  $[N_2]_p = 8$  моль/л;  $[H_2]_p = 8,04$  моль/л.

16. За умови  $150^\circ C$  хімічна реакція перебігає за 16 хв. Враховуючи, що температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5, обчислити, через який час ця реакція закінчиться, якщо здійснювати її: а) за  $200^\circ C$ ; б) за  $80^\circ C$ . *Відповідь:* а) 9,8 с; б) 162 год. 46 хв.

17. За певної температури настала рівновага у гомогенній системі:  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{2(г)}$ . Концентрація реагуючих речовин на момент рівноваги становила:  $[NO]_p = 0,2$  моль/л;  $[O_2]_p = 0,1$  моль/л;  $[NO_2]_p = 0,1$  моль/л. Обчислити константу рівноваги і початкові концентрації NO і  $O_2$ . *Відповідь:*  $K=2,5$ ;  $[NO]_o = 0,3$  моль/л;  $[O_2]_o=0,15$  моль/л.

18. Початкові концентрації  $[NO]_o$  і  $[Cl_2]_o$  у гомогенній системі:  $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2NOCl_{(г)}$ , становили 0,5 і 0,2 моль/л відповідно. Обчислити константу рівноваги, якщо до моменту встановлення рівноваги прореагувало 20% NO. *Відповідь:*  $K = 0,416$ .

19. Початкові концентрації  $[\text{CO}]_0$  і  $[\text{H}_2\text{O}]_0$  дорівнюють 0,03 моль/л. Обчислити рівноважні концентрації  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2$  у гомогенній системі  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ , якщо рівноважна концентрація  $[\text{CO}_2]_p = 0,01$  моль/л, а також константу рівноваги. *Відповідь:*  $K=0,25$ ;  $[\text{CO}]_p=[\text{H}_2\text{O}]_p=0,02$  моль/л;  $[\text{H}_2]_p = 0,01$  моль/л.

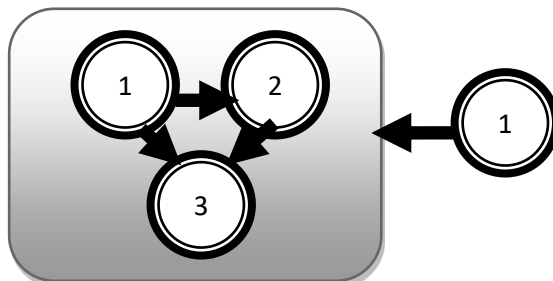
20. У системі  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$ , концентрацію  $\text{CO}$  збільшили з 0,3 до 1,2 моль/л, а концентрацію  $\text{Cl}_2$  – з 0,2 до 0,6 моль/л. У скільки разів збільшилась швидкість прямої реакції? *Відповідь:* у 12 разів.



## 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

### 2.1 Основні поняття термодинаміки

Основним об'єктом термодинаміки є *термодинамічна система* – сукупність взаємодіючих тіл, які відокремлені від оточуючого середовища реальною або уявною границею.



**Рис.2.1** - Об'єкти 1, 2, 3 утворюють термодинамічну систему. Впливом об'єкта 4 на сукупність тіл 1-3 нехтують.

В залежності від властивостей границі термодинамічні системи бувають:

1. *Ізольовані* – відсутній обмін з оточуючим середовищем енергією та речовиною. (Такий тип системи є ідеалізованою абстракцією, яка в реальному світі не існує).

2. *Адіабатична* – відсутній обмін речовиною, можливий обмін енергією, крім теплової. (Двигун внутрішнього згорання).

3. *Закрита* – відсутній обмін речовини, але має місце обмін всіма видами енергії. (Лампа накаливання)

4. *Відкрита* – має місце обмін і речовиною, і енергією. (Живі організми).

В залежності від властивостей компонентів, що складають термодинамічну систему розрізняють: *гомогенну систему* – таку, що характеризується однаковими значеннями макроскопічних параметрів у будь-якій точці та усередині якої не має поверхонь розділу фаз, *гетерогенну систему* – таку, яка складається з декількох гомогенних систем, що відокремлені поверхнями розділу.

*Станом системи* називається сукупність фізичних та хімічних параметрів, які характеризують цю систему. Все величини, що характеризують будь-яку властивість термодинамічної системи називаються параметрами стану. При цьому дослідним шляхом було встановлено, що для опису системи достатньо використовувати так названі незалежні параметри, інші можуть бути визначені на основі функціональних залежностей.

Для пояснення цього ствердження пригадаємо закони, якими описується поведінка ідеального газу.

1. Закон Бойля-Маріотта:

За умови постійної температури об'єми даної маси газу обернено пропорційні тискам, під якими знаходиться газ.

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

2. Закон Шарля:

За умови постійного об'єму тиски даної маси газу прямо пропорційні абсолютним температурам.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

3. Закон Гей-Люссака:

За умови постійного тиску об'єми даної маси газу прямо пропорційні абсолютним температурам.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Таким чином, якщо відомі два з параметрів системи, то згідно з газовими законами можна обчислити третій параметр, тобто тільки два параметри є незалежними. Зазвичай у якості незалежних параметрів обирають такі, що можна виміряти безпосередньо.

Будь-яке змінення термодинамічного стану системи (або хоча б одного з параметрів, які описують цей стан) називається *термодинамічним процесом*.

*Зворотній процес* припускає можливість повернення системи у вихідний стан без будь-яких змін в оточуючому середовищі.

У *рівноважному процесі* система проходить через безперервний ряд рівноважних станів.

Найважливішою характеристикою будь-якої термодинамічної системи є *енергія* - міра здатності системи здійснювати роботу. Розрізняють потенційну енергію, яка зумовлена розташуванням тіла у просторі, та кінетичну енергію, яка зумовлена зміненням цього розташування.

Оскільки будь-яка матерія складається із частинок, тобто має певний внутрішній склад та будову, для опису енергетичних параметрів системи вводять поняття внутрішньої енергії системи.

*Внутрішня енергія системи* – це сума кінетичної та потенційної енергії усіх частинок, що її складають.

Форми переходу енергії від однієї системи до іншої можуть бути розділені на дві групи. До першої групи входить тільки одна форма переходу енергії шляхом хаотичних зіткнень молекул двох тіл, що доторкуються, тобто шляхом *теплопровідності*. Мірою руху, що передається таким шляхом, є *теплота*.

До другої групи належать різні форми переходу руху, загальною характеристикою якого є переміщення мас, що включає дуже великі кількості молекул, (тобто макроскопічних мас), під дією будь-яких сил. Наприклад, підняття тіл у полі тяжіння, перехід деякої кількості електрики від більшого електростатичного потенціалу до меншого, розширення газу, що знаходиться під тиском та ін. Загальною мірою цього способу передачі руху є *робота* - форма передачі енергії шляхом упорядкованого руху частинок.

Таким чином, *теплота* та *робота* характеризують якісно та кількісно дві різні форми передачі руху від однієї частини матеріального світу до іншої. Теплота та робота не містяться в тілі, вони виникають тільки тоді, коли здійснюється процес та характеризують тільки процес.

## 2.2 Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки – це закон збереження енергії, один з загальних законів природи. Це постулат, який неможливо довести або вивести з інших загальних положень. Він має декілька формулювань:

Енергію неможливо знищити або створити. Вона може тільки переходити із однієї форми в іншу у еквівалентних співвідношеннях.

Повна енергія ізольованої системи є постійною величиною.

Неможливо створити двигун, який здійснює роботи без витрати енергії (двигун першого роду).

Перший закон термодинаміки встановлює співвідношення між роботою  $A$ , теплотою  $Q$  та зміненням внутрішньої енергії системи  $\Delta U$ , яке є математичним виразом цього постулату.

Змінення внутрішньої енергії системи відбувається за рахунок теплоти, що поглинула система та/або роботи, що здійснила система проти зовнішніх сил.

$$\Delta U = Q - A \quad (2.1)$$

Для нескінченно малого змінення стану системи, використовують диференційну форму:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2.2)$$

Внутрішня енергія системи є *функцією стану*. Це означає, що її змінення  $\Delta U$  не залежить від шляху переходу системи із стану 1 у стан 2, а визначається різницею між значеннями внутрішньої енергії у цих станах. Тобто

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2.3)$$

Дуже важливо відмітити, що абсолютне значення внутрішньої енергії виміряти неможливо, оскільки не існує такого стану матерії, який мав би нульове значення внутрішньої енергії. Тому у термодинамічних розрахунках та вимірюваннях використовують лише змінення внутрішньої енергії системи у ході будь-якого процесу.

Якщо термодинамічна система здійснює тільки роботу сил розширення газу, то у *ізобарних* умовах ( $p = \text{const}$ ):

$$\delta A = p dV; \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (2.4)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = U_2 + pV_2 - U_1 + pV_1 \quad (2.5)$$

Якщо задіяти нову функцію стану *ентальпію*  $H \equiv U + pV$ , то рівняння (2.5) можна записати таким чином:

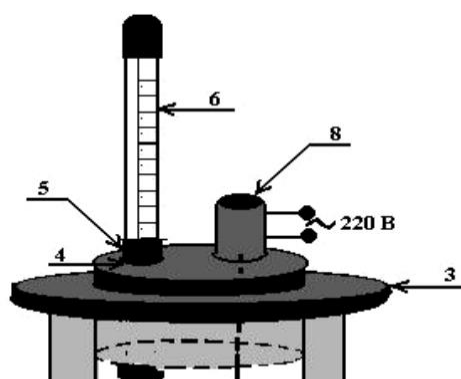
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.6)$$

Для *ізохорних* умов ( $V = \text{const}$ ):  $dV = 0$ ;  $A = 0$ ;

$$Q_v = (U_2 - U_1) = \Delta U \quad (2.7)$$

Із рівнянь 2.6 та 2.7 витікає, що вимірюючи теплоту будь-якого процесу у ізобарних умовах можна визначити змінення ентальпії системи, а вимірюючи теплоту процесу у ізохорних умовах можна визначити змінення внутрішньої енергії системи.

Експериментальним приладом для таких вимірювань є калориметр або калориметрична бомба.



**Рис.2.2** - Будова калориметра для вимірювання теплових ефектів: 1- стакан; 2 – ізоtermічна оболонка (сосуд Дьюара); 3 – кришка; 4 – отвір для введення досліджуваної

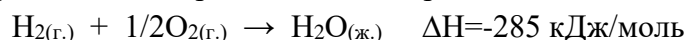
### 2.3 Закон Гесса

Перебіг більшості хімічних процесів супроводжується виділенням або поглинанням теплоти. Перший закон термодинаміки дозволяє виміряти та обчислити тепловий ефект реакції за різних умов її проведення.

Оскільки хімічні процеси зазвичай проводять при постійних значеннях температури і тиску, то для визначення теплового ефекту реакції вимірюють змінення ентальпії.

Розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядаються теплові ефекти реакцій називається *термохімія*.

Хімічні рівняння, в який поряд з хімічними речовинами записують значення ентальпії реакції, називають термохімічними рівняннями. Наприклад,



Одиницями вимірювання ентальпії реакції є кДж/моль, оскільки цю величину відносять, як правило, до кількості молей вихідної речовини, яка має найбільший стехіометричний коефіцієнт в рівнянні реакції.

Оскільки абсолютне значення ентальпії визначити неможливо, то для обчислення ентальпії реакції користуються значеннями *ентальпії утворення речовин*. При цьому ентальпія утворення простої речовини вважається такою, що дорівнює 0.

*Ентальпією утворення речовини* ( $\Delta H_{\text{утв.}}$ ) називають ентальпія реакції утворення цієї речовини з простих речовин. Тобто, наприклад, вимірюючи ентальпію реакції взаємодії водню з киснем, ми отримає значення ентальпії утворення води  $\Delta H_{\text{утв.}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})})$ . Слід зазначити, що оскільки фазові перетворення також супроводжуються зміненням ентальпії системи, в термохімічних реакціях обов'язково вказують агрегатний стан вихідних речовин та продуктів реакції.

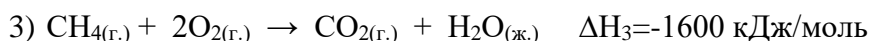
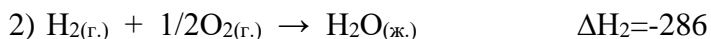
Основним законом термохімії є *закон Гесса*, який у сучасному формулюванні звучить таким чином:

Ентальпія хімічної реакції не залежить від шляху її перебігу, а визначається тільки видом і станом вихідних речовин та продуктів цієї реакції.

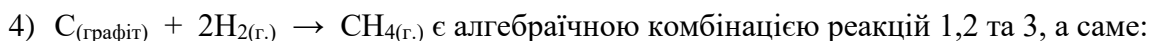
Цей закон є важливим інструментом для визначення ентальпій багатьох реакцій, які неможливо встановити шляхом прямих термодинамічних вимірювань.

Наприклад, неможливо визначити безпосередньо теплоту утворення метану  $\text{CH}_4$ , оскільки метан не є продуктом прямої взаємодії вуглецю та водню. Тому для визначення  $\Delta H_{\text{утв.}}(\text{CH}_{4(\text{г.})})$  вимірюють ентальпії наступних реакцій:





Не важко помітити, що реакція утворення метану з простих речовин:



$$(4) = (1) + 2 \cdot (2) - (3)$$

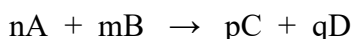
Застосовуючи закон Гесса, знайдемо ентальпію утворення метану:

$$\Delta H_{\text{утв.}}(\text{CH}_{4(\text{г.})}) = \Delta H_1 + 2 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3 = (-393 \text{ кДж/моль}) + 2 \cdot (-286 \text{ кДж/моль}) - (-1600 \text{ кДж/моль}) = 635 \text{ кДж/моль.}$$

Додатне значення ентальпії реакції означає, що внаслідок процесу система збільшує свій енергетичний запас, тобто реакція 4) є *ендотермічною*. Реакції 1)-3) мають від'ємне значення ентальпії, тобто реагуюча система втрачає енергію – реакція *екзотермічна*, тепло виходить (exit – англ. вихід) з системи.

Обчислення ентальпії реакції описаним вище прийомом називається **методом термохімічних схем**. Як ми бачили, з термохімічними рівняннями можна виконувати будь-які алгебраїчні дії – множити або ділити всі члени рівняння на число, додавати або віднімати одне з одного різні термохімічні рівняння.

Для будь-якого хімічного процесу, який описується рівнянням:



ентальпія реакції  $\Delta H_p$  обчислюється наступним чином:

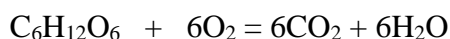
$$\Delta H_p = p \Delta H_{\text{утв.}}(C) + q \Delta H_{\text{утв.}}(D) - n \Delta H_{\text{утв.}}(A) - m \Delta H_{\text{утв.}}(B) \quad (2.8)$$

## 2.4 Застосування першого закону термодинаміки до біологічних систем

І.Р.Майєр та Г. Гельмгольц, які відкрили перший закон термодинаміки, були переконані в тому, що дія цього закону розповсюджується і на живі організми. Багато з віталістів, навпаки, вважали, що функції живих істот не підкоряються цьому закону. Але у численних дослідках було встановлено, що загальна кількість енергії, яку отримує рослина, тварина або людина за певний проміжок часу, згодом знову виявляється, по-перше, у теплоті, що виділяється, по-друге, у здійсненні зовнішньої роботи або у речовинах, що виділяються, та, по-третє, у збільшенні теплоти згорання тіла внаслідок росту або накопичення речовини.

Потрапляння їжі забезпечує енергію, яка використовується для виконання різноманітних функцій або зберігається для подальшого використання. Енергія вивільняється з харчових продуктів у процесі їх біологічного окиснення, яке є багатоступінчатим процесом. Ця енергія використовується спочатку у клітинах для синтезу макроергічних сполук наприклад, АТФ, яка в свою чергу може використовуватись як джерело енергії практично для всіх процесів у клітині.

Поживні речовини окислюються до кінцевих продуктів, що виділяються з організму. Наприклад, вуглеводи окислюються в організмі до вуглекислого газу і води. Такі ж самі продукти утворюються за умови спалювання вуглеводів у калориметрі:



В цьому процесі з 1 молю глюкози вивільняється 2800 кДж енергії. Стільки ж енергії утворюється і в живих клітинах, незважаючи на те, що процес окислення є багатоступінчатим та відбувається в декілька стадій. Цей висновок базується на законі Гесса.

Калориметричні дослідження дозволили встановити середню величину фізіологічно доступної енергії, яка міститься у 1 грамі трьох харчових продуктів: у вуглеводах - 17 кДж; білках - 17 кДж; жири – 38,9 кДж.

Якщо людина не виконує зовнішню роботу, то рівень вивільнення організмом енергії можна визначити за величиною загальної кількості теплоти. Для цього застосовують метод *прямої калориметрії*, в якому вимірювання проводять у спеціально обладнаному великому калориметрі. Людину поміщають у спеціальну камеру, яка добре ізольована від зовнішнього середовища та вимірюють кількість теплоти, що виділяється організмом. Експерименти довели, що кількість енергії, що потрапляє в організм, дорівнює енергії, що виділяється при проведенні калориметрії.

У менш трудомісткому методі *непрямої калориметрії* енергетичний вихід організму обчислюють за киснем, що ним використовується.

## 2.5 Другий закон термодинаміки.

Перше закон термодинаміки дозволяє обчислити енергетичний результат хімічного процесу, але не може передбачити, чи буде за даних умов відбуватися процес чи ні.

Відповідь на це питання отримують в рамках другого закону термодинаміки.

Усі процеси, що відбуваються, можна поділити на дві групи мимовільні та немимовільні.

*Мимовільний (або самочинний)* – це процес, який відбувається за даних умов без втручання з боку оточуючого середовища.

*Немимовільний (несамочинний)* – це такий процес, який може відбуватися тільки за рахунок роботи зовнішніх сил.

Існує багато формулювань другого закону термодинаміки, а саме:

**Клаузіус:** Тепло не може мимовільно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого без витрати роботи зовнішніх сил.

**Томсон:** Теплота найбільш холодного з тіл, що беруть участь у процесі, не може бути джерелом роботи.

**Оствальд:** неможливо створити вічний двигун другого роду (тобто такий, який виконує роботу тільки за рахунок теплоти нагрівача без холодильника).

Другий закон термодинаміки відбиває той емпіричний факт, що всі системи мимовільно змінюються таким чином, щоб зменшити свою здатність до змін.

Для кількісного описання такого намагання систем до стану рівноваги була запропонована нова функція стану - *ентропія (S)*.

З використанням цієї функції зміст другого закону термодинаміки полягає в тому, що будь-який мимовільний процес у закритій системі супроводжується зростанням ентропії.

Формулювання Клаузіуса і Томпсона зв'язують ентропію з теплотою  $\delta Q$ , що передається в системі за умови певної температури  $T$ .

Математично ентропія  $S$  визначається як функція стану системи, яка зв'язана з теплотою та температурою наступним рівнянням:

$$dS = \frac{\delta Q_{зв.}}{T} \quad (2.9)$$

де  $\delta Q_{зв.}$  - теплота зворотного процесу. Одиниці вимірювання ентропії Дж/град.

Ентропія – величина *екстенсивна*, тобто її значення залежить від кількості речовини в системі. Крім того, вона підпорядковується *закону адитивності*, згідно з яким ентропія рівноважної системи дорівнює сумі ентропій окремих її частин, а змінення ентропії дорівнює сумі змінень ентропій її частин.

Клаузіусом було доведено та сформульовано принцип зростання ентропії: *будь-який мимовільний (а значить незворотний) процес у ізольованій системі відбувається таким чином, що ентропія системи зростає.*

Для поглиблення розуміння поняття «ентропія» розглянемо її статистичне визначення, запропоноване Больцманом. Справа в тому, що незворотні процеси в термодинаміці зумовлені переходом системи у більш ймовірний стан, тому ентропію можна зв'язати з термодинамічною вірогідністю наступним чином (рівняння Больцмана):

$$S = k \ln W \quad (2.10)$$

де  $k$  - стала Больцмана ( $k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ ),  $W$  - термодинамічна вірогідність – число мікростанів системи, які відповідають даному макростану.

**Мікростан** системи визначається значенням параметрів, що описують поведінку кожної частинки, а саме швидкістю руху ( $V$ ) та координатами у тривимірному просторі ( $x, y, z$ ).

**Макростан** характеризується значеннями макропараметрів системи: тиск ( $P$ ), температура ( $T$ ), густина ( $\rho$ ).

Один той самий макростан може бути реалізований великою кількістю мікростанів. Наприклад, молекули ідеального газу, макростан якого характеризується певними значеннями тиску ( $p$ ) та температури ( $T$ ), рухаються з певними значеннями швидкості, змінюючи свої просторові координати та швидкості, при цьому макростан цієї системи статистично залишається без змін.

Термодинамічна вірогідність дорівнює кількості рівновірогідних мікростанів, за допомогою яких реалізується даний мікростан. Тому ентропію часто розглядають як *міру невпорядкованості* системи.

На відміну від інших термодинамічних функцій *ентропія має абсолютне значення*, оскільки існує такий стан системи, ентропія якого дорівнює нулю. Такий стан має місце для ідеального кристалу за умови абсолютного нуля температури. (**Постулат Планка, або третій закон термодинаміки**). При цьому молекули не рухаються, займають незмінні положення у просторі, тобто кількість мікростанів  $W$  дорівнює 1,  $\ln 1 = 0$ , а, відповідно,  $S = 0$ .

Зрозуміло, що підвищуючи температуру системи, ми збільшуємо її ентропію, тому справедлива наступна нерівність:

$$S_{тв.} < S_{р.} < S_{г.} \quad (2.11)$$

де  $S_{тв.}, S_{р.}, S_{г.}$  ентропія речовини у твердому, рідкому та газуватому станах, відповідно.

Експериментальне вимірювання ентропії здійснюють за рівняннями класичної термодинаміки, враховуючи теплоємності даної речовини та теплоти фазових переходів з одного стану в іншій.

Розглянемо, яким чином змінюється ентропія певної речовини за умови підвищення температури (рис.2.3).

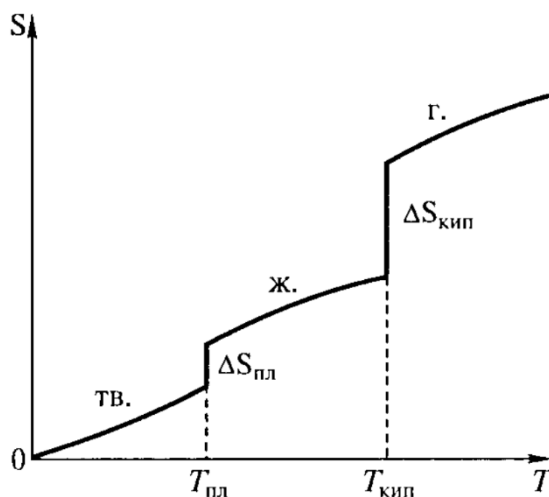


Рис.2.3 - Залежність ентропії речовини від температури (тв. –

При нагріванні від температури 0 К до температури плавлення ентропія зростає за рахунок збільшення коливальних станів частинок навколо вузлів кристалічних ґраток.

При температурі плавлення кількість рівновірогідних мікростанів стрімко збільшується за рахунок виникнення можливості обертального руху. Оскільки процес плавлення відбувається за умови постійної температури змінення ентальпії обчислюється за формулою (2.12):

$$\Delta S_{пл.} = \Delta H_{пл.}/T_{пл.} \quad (2.12)$$

Змінення ентропії речовини при нагріванні у будь-якому агрегатному стані обчислюють за формулою (2.13):

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (2.13)$$

де  $C_p$  - теплоємність речовини при постійному тиску.

При кипінні ентропія збільшується стрибком, причому величина цього збільшення значно вища ніж при плавленні, оскільки додаються мікростани, які пов'язані з поступовим рухом молекул у газуватому стані.

Таким чином, ентропія будь-якої речовини при температурі  $T$  може бути обчислена за формулою (2.14):

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{пл.}} \frac{C_p(тв.)}{T} dT + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \frac{C_p(рід.)}{T} dT + \int_{T_{кип.}}^T \frac{C_p(газ.)}{T} dT + \sum \Delta H_{ф.п.}/T_{ф.п.} \quad (2.14)$$

де ф.п. – фазовий перехід, тв. – твердий стан, рід. - рідкий стан, газ. – газуватий стан.

На основі даних про ентропію утворення реагуючих речовин можна визначити змінення ентропії під час перебігу хімічного процесу за формулою:

$$\Delta S_p = \sum \nu_i S_i - \sum \nu_j S_j \quad (2.15)$$

індекси  $i$  та  $j$  відносяться відповідно до речовин–продуктів реакції та вихідних речовин.

## 2.6 Ентропія та життя

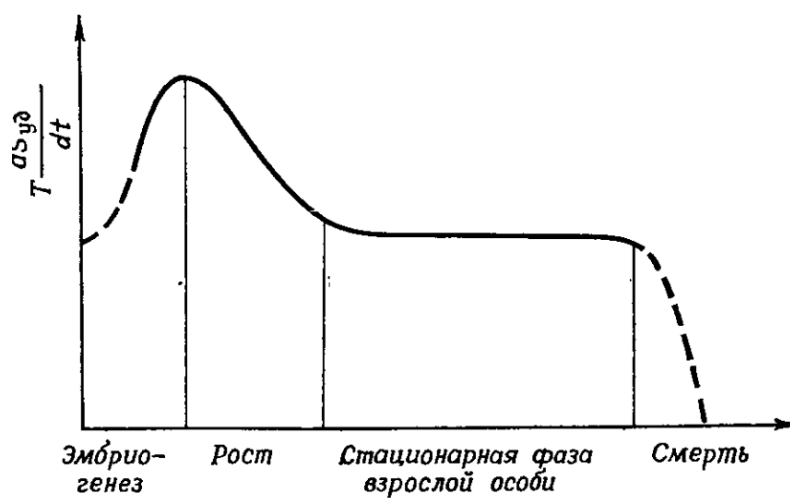
Живі організми постійно створюють з безладу впорядкованість. В них існує та підтримується фізична та хімічна нерівновага, на якій базується працездатність живих систем. У процесі онтогенезу кожного живого організму, як і у процесі філогенезу, повсякчас утворюються нові структури, тобто досягається рівень більш високої впорядкованості. Це удаване протиріччя із законом зростання ентропії пояснюється тим, що організми – це не ізольовані, а відкриті системи, яким притаманний постійний обмін речовиною та енергією з оточуючим середовищем.

Змінення ентропії у відкритій системі складається: 1) із її змінення у процесах, які відбуваються у самій системі ( $d_i S$ ), ( $i$  – internal (англ.) – внутрішній) та 2) із змінень під час обміну речовиною та енергією з оточуючим середовищем ( $d_e S$ ), ( $e$  – external (англ.) – зовнішній) :

$$dS = d_i S + d_e S \quad (2.16)$$

Згідно другого закону термодинаміки  $d_iS$  може набувати тільки додатного значення, тоді як значення  $d_eS$  може бути як додатним так і від'ємним. При цьому змінення ентропії відкритої системи  $dS$  за умови збільшення впорядкованості може набувати від'ємного значення, якщо ж впорядкованість зменшується знак  $dS$  може змінитися. У гетеротрофних організмів речовини, що поглинаються (білки, вуглеводи, ліпіди) мають більш високий рівень впорядкованості ніж продукти обміну (вуглекислий газ, сечовина, аміак, вода та ін.). Організми, за висловлюванням Шредінгера, харчуються «негативною ентропією», трансформують впорядкованість з поживних речовин у самих себе.

**Обмін речовин з точки зору термодинаміки необхідний для того, щоб перешкодити збільшенню ентропії, зумовленому незворотними процесами в системі.**



**Рис.2.4** - Питоме виробництво тепла або ентропії на протязі життєвого циклу теплокровних («Основы общей биологии» под ред.Э.Либберта)

Для системи «живий організм – оточуюче середовище» другий закон термодинаміки працює у своїй класичній формі, тобто ентропія системи завжди збільшується. При цьому живі організми створюють впорядкованість всередині себе тільки за рахунок зменшення впорядкованості у оточуючому середовищі. Питоме виробництво ентропії у теплокровних протягом життя демонструє рис.2.4.

Ембріональний розвиток тварини, який супроводжується процесами диференціювання, відбувається з приростом ентропії на одиницю маси організму. У постнатальний період питоме виробництво ентропії весь час зменшується до тих пір, поки у дорослої тварини маса тіла не стане постійною, а виробництво ентропії перейде у стаціонарний стан.

### 2.7 Критерій мимовільного перебігу хімічних процесів

Вивчаючи енергетичні та ентропійні закономірності перебігу багатьох процесів було встановлено, що більшість з них відбувається в напрямку зменшення внутрішньої енергії та збільшення ентропії. Але існують і такі мимовільні процеси, в яких внутрішня енергія може зростати, існують і такі, які відбуваються із зменшенням ентропії системи.

Для урахування цих двох тенденцій була введена нова функція стану – ізобарно-ізотермічний потенціал – або енергія Гіббса:

$$G \equiv H - T \cdot S \quad (2.17)$$

Основна цінність цієї функції полягає в тому, що її змінення за умови сталих значень тиску і температури визначає мимовільність перебігу хімічного процесу.

Якщо  $\Delta G < 0$ , то процес *мимовільний*, у випадку коли  $\Delta G > 0$ , процес може відбуватися тільки за умови дії зовнішніх сил.

Розглянемо можливі варіанти значень ентальпії та ентропії підчас перебігу хімічних реакцій.

1)  $\Delta H < 0$  – реакція екзотермічна,  $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  - процес завжди мимовільний.

2)  $\Delta H < 0$  – реакція екзотермічна,  $\Delta S < 0$  - процес відбувається мимовільно ( $\Delta G < 0$ ) тільки за умови, коли  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

3)  $\Delta H > 0$  – реакція ендотермічна,  $\Delta S > 0$  - процес відбувається мимовільно ( $\Delta G < 0$ ) тільки за умови, коли  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

4)  $\Delta H > 0$  – реакція ендотермічна,  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$  - процес немимовільний, можливий тільки за рахунок зовнішніх сил.

Стан реагуючої системи, коли  $\Delta G = 0$  називають хімічною рівновагою.

Значення енергії Гіббса реакції можна обчислити, користуючись табличними даними енергій Гіббса утворення вихідних речовин та продуктів реакції за рівнянням:

$$\Delta G_p = \sum \nu_i \Delta G_i - \sum \nu_j \Delta G_j \quad (2.18)$$

де  $\Delta G_i$  - енергія Гіббса утворення продуктів реакції,  $\Delta G_j$  - енергія Гіббса утворення вихідних речовин,  $\nu_i, \nu_j$  - стехіометричні коефіцієнти речовин-продуктів реакції та вихідних речовин, відповідно.

За другим способом енергію Гіббса реакції за умови певної температури  $T$  можна визначити, обчисливши попередньо значення ентальпії та ентропії реакції, у відповідності до рівнянням:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \cdot \Delta S_p \quad (2.19)$$

Наприклад, необхідно обчислити  $\Delta G^\circ$  для реакції



за умови температур 25, 500, 1500°C, використовуючи наступні табличні дані про стандартні ентальпії та ентропії утворення відповідних речовин (Мищенко К.П., Равдель А.А. – Краткий справочник физико-химических величин)

$$\Delta H^\circ(\text{CaCO}_3 (\text{к})) = - 1207,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ(\text{CaO} (\text{к})) = - 635,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ(\text{CO}_2 (\text{г})) = - 393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$S^\circ(\text{CaCO}_3 (\text{к})) = 88,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$S^\circ(\text{CaO} (\text{к})) = 39,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2 (\text{г})) = 213,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Спочатку за рівнянням 2.8 обчислюємо змінення ентальпії та ентропії реакції:

$$\Delta H_p = \Delta H^\circ(\text{CaO} (\text{к})) + \Delta H^\circ(\text{CO}_2 (\text{г})) - \Delta H^\circ(\text{CaCO}_3 (\text{к})) = (-635,5) + (- 393,5) - (- 1207,0) = 178 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_p = S^\circ(\text{CaO} (\text{к})) + S^\circ(\text{CO}_2 (\text{г})) - S^\circ(\text{CaCO}_3 (\text{к})) = (39,7) + (213,7) - (88,7) = 164,7 \text{ Дж/град}$$

Як можна побачити, з цих розрахунків, дана реакція ендотермічна, але завдяки позитивній ентропії можлива за умови високих температур. Переконаймося в цьому, обчисливши значення  $\Delta G^\circ_p$  при трьох різних температурах, та приймаючи, що в даному діапазоні температур  $\Delta H_p$  та  $\Delta S_p$  є величинами сталими:

$$\Delta G_p(25^\circ\text{C}; 298\text{ K}) = 178000\text{ Дж} - 298 \cdot 164,7\text{ Дж} = 128,9\text{ кДж}$$

$$\Delta G_p(500^\circ\text{C}; 773\text{ K}) = 178000\text{ Дж} - 773 \cdot 164,7\text{ Дж} = 50,9\text{ кДж}$$

$$\Delta G_p(1500^\circ\text{C}; 1773\text{ K}) = 178000\text{ Дж} - 1500 \cdot 164,7\text{ Дж} = -69,0\text{ кДж}$$

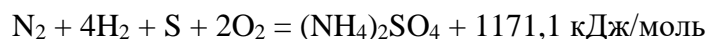
Зміна знака  $\Delta G_p$  з додатного на від'ємний свідчить про те, що за умови підвищення температури реакція із немимовільної стає мимовільною. Температуру такого переходу неважко знайти, побудувавши графік залежності  $\Delta G_p$  від  $T$ .

#### Питання для самоконтролю.

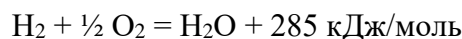
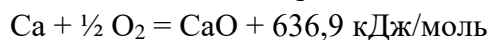
1. Які існують види термодинамічних систем?
2. Що таке ентальпія і яким чином вона обчислюється для хімічного процесу?
3. Закон Гесса та його застосування у термохімічних розрахунках.
4. Який чином застосовується перший закон термодинаміки до живих систем?
5. Що таке ентропія? Як чином її величина відбиває упорядкованість в системі?
6. Чому у живих організмах порушується принцип зростання ентропії?
7. Як обчислюється енергія Гіббса реакції і про що свідчить її від'ємне значення?

#### Виконати завдання у відповідності до варіанту.

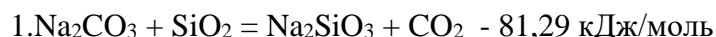
1. На скільки градусів потрібно підігріти газ, що знаходиться в закритому посуді при  $0^\circ\text{C}$ , щоб його тиск збільшився в 3 рази?
2. Скільки кубічних метрів водню при  $20^\circ\text{C}$  і нормальному тиску, можна одержати при взаємодії 100 г цинку з сірчаною кислотою?
3. Визначити кількість теплоти, що виділяється при нейтралізації 100 л аміаку(н.у.) сульфатною кислотою, якщо



4. При  $17^\circ\text{C}$  тиск газу в закритому посуді  $95940\text{ н/м}^2$ . На скільки зменшиться тиск, якщо охолодити газ до  $-50^\circ\text{C}$ ?
5. Скільки літрів ацетилену при  $17^\circ\text{C}$  та  $95940\text{ н/м}^2$  можна отримати з 2 кг карбиду кальцію, якщо домішки складають 20%?
6. Визначити кількість теплоти, що виділяється при гасінні 500 кг вапна водою, якщо



7. Тиск газу в закритій посудині при  $31^\circ\text{C}$  рівний  $1,12 \cdot 10^5\text{ н/м}^2$ . До якої температури потрібно охолодити газ, щоб його тиск став нормальним?
8. Скільки кубічних метрів водню при  $25^\circ\text{C}$  та  $9,57 \cdot 10^4\text{ н/м}^2$  утвориться при взаємодії 250 кг заліза з водяною парою?
9. На основі термохімічних рівнянь



Визначити кількість теплоти витраченої на розклад 5 кг безводної соди з утворенням оксиду натрію та карбон IV оксиду.

#### Варіант № 1

1. Які речовини називаються інгібіторами? На чому базується механізм їх дії?

2. Для реакції  $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2 \text{HBr}(\text{г.})$  за умови певної температури  $K_{\text{рівн.}} = 1$ .  
Визначити склад (в об'ємних відсотках %) рівноважної реакційної суміші, якщо вихідна суміш складалась з 3 молів  $\text{H}_2$  та 2 молів  $\text{Br}_2$ .
3. Схематично відобразити енергетичну діаграму екзотермічної реакції  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$ . Яка реакція пряма чи зворотна характеризується більшою константою швидкості?
4. Виходячи з рівняння реакції:  
 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) + 3/2 \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \quad \Delta H^\circ_{\text{реакції}} = -726,5 \text{ кДж}$   
 Обчислити теплоту утворення метилового спирту  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\Delta H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})}$ )  
 $\Delta H^\circ_{\text{CO}_2(\text{г})} = -393,5 \text{ кДж/моль}$   
 $\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = -285,8 \text{ кДж/моль}$
5. Визначити знаки  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  реакції  $\text{AB}(\text{к}) + \text{B}_2(\text{г}) = \text{AB}_3(\text{к})$ , що відбувається в прямому напрямку за умови  $T = 298 \text{ К}$ . Чи буде зростати або зменшуватися  $\Delta G^\circ$  з підвищенням температури?

### Варіант № 2

1. Схематично відобразити енергетичну діаграму екзотермічної реакції  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$  без каталізатора та в присутності каталізатора. На чому базується механізм дії каталізаторів?
2. Визначити середню швидкість реакції  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$ , якщо відомо, що за 40 хв. прореагувало 50 % вихідних речовин. Початкова концентрація  $\text{A} = \text{B} = 0,5 \text{ г/л}$ .
3. Визначити в скільки разів зміниться швидкість реакції  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$  при збільшенні температури від 10 до 40°C, якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3,8?
4. Обчислити значення  $\Delta H^\circ$  для реакцій перетворення глюкози, що перебігають в організмі:  
 а)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2(\text{г})$   
 б)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к}) + 6 \text{O}_2(\text{г}) = 6 \text{CO}_2(\text{г}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

Яка з цих реакцій постачає організму більше енергії?

Довідкові дані:

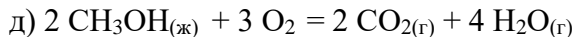
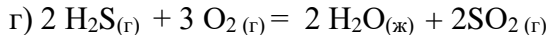
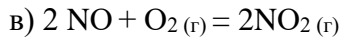
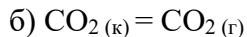
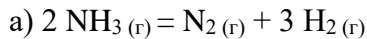
$$\Delta H^\circ_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})} = -1273,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = -285,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{CO}_2(\text{г})} = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})} = -277,0 \text{ кДж/моль}$$

5. Не виконуючи обчислень, з'ясувати знак  $\Delta S^\circ$  наступних процесів:

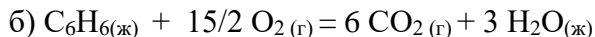
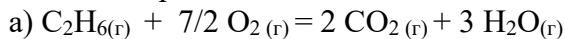


### Варіант № 3

1. Що називається швидкістю хімічної реакції? Записати вираз закону діючих мас для реакції  $2 \text{A} + 3 \text{D} = \text{C}$ .
2. Швидкість хімічної реакції зростає у 2,5 рази при умови збільшення температури від 20 до 30°C. В скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції за умови збільшення температури від 10 до 50°C.
3. Реакція  $2 \text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$  у рівноважному стані має наступні концентрації речовин:  $[\text{A}] = 0,05 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{B}] = 0,08 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{C}] = 0,5 \text{ моль/л}$ . Визначити константу рівноваги процесу та вихідні концентрації реагентів?



4. Обчислити  $\Delta H^\circ$  реакції:



Довідкові дані:

$$\Delta H^\circ_{H_2O(l)} = -285,8 \text{ кДж/моль}$$

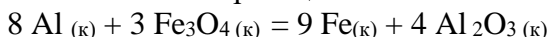
$$\Delta H^\circ_{CO_2(g)} = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{H_2O(g)} = -241,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{C_2H_6(g)} = -89,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{C_6H_6(l)} = 82,9 \text{ кДж/моль}$$

5. Обчислити  $\Delta G^\circ$  реакції



та з'ясувати в якому напрямку вона буде здійснюватися мимовільно.

Довідкові дані:

$$\Delta G^\circ_{Fe_3O_4(к)} = -1117,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{Al_2O_3(к)} = -1582,0 \text{ кДж/моль}$$

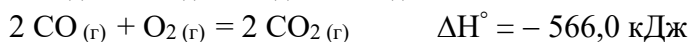
#### Варіант № 4

1. Що називається хімічною рівновагою? Сформулювати принцип Ле-Шательє. Записати константу рівноваги для реакції  $5 A + 8 B = 3 C + 4 D$ .

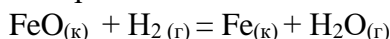
2. Енергія активації реакції  $A + B = C$  дорівнює 70,5 кДж/моль. При використанні каталізатора енергія активації знижується до значення 50,3 кДж/моль. Визначити наскільки збільшиться швидкість цієї реакції при температурі 50°C.

3. Для реакції  $2A + B \rightarrow C$  було встановлено, що при збільшенні А у 2 рази швидкість зростає у 8 разів, при збільшенні В у 3 рази швидкість реакції зростає у 9 разів. Записати кінетичне рівняння цієї реакції.

4. Виходячи з ентальпії утворення  $H_2O(g)$   $\Delta H^\circ_{H_2O(g)} = -241,8$  кДж/моль та наступних даних



обчислити  $\Delta H^\circ$  реакції:



5. Чи залежить значення  $\Delta H^\circ$  реакції від присутності в системі каталізатора? Відповідь обґрунтуйте.

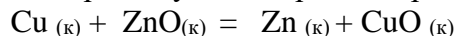
#### Варіант № 5

1. Сформулювати правило Вант-Гоффа. Записати математичне формулювання для співвідношення швидкостей реакції при різних температурах.

2. Для реакції  $3 A + 2 B \rightarrow 2 C$  записати вираз закону діючих мас. Яким чином зміниться швидкість реакції за умови зменшення об'єму реакційної суміші у 2 рази?

3. Записати вираз закону діючих мас для хімічної рівноваги  $3 A + 2 B \rightarrow 4 C + D$ . Яким чином вплине змінення тиску на стан хімічної рівноваги, якщо речовини А, В і С – газуваті, а D – кристалічна.

4. Довести, що в стандартних умовах при 25°C реакція



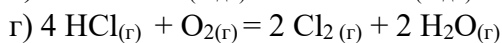
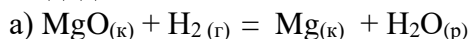
неможлива.

Довідкові дані:

$$\Delta G^\circ_{ZnO(к)} = -320,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{CuO(к)} = -129,9 \text{ кДж/моль}$$

5. Не виконуючи обчислень, вказати, для яких з перерахованих процесів зменшення ентропії є додатнім:



### Варіант № 6

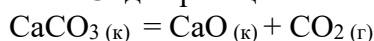
1. Що називається каталізатором? Який механізм дії каталізаторів?

2. За умови збільшення температури від 30 до 40°С швидкість реакції  $\text{A} + \text{B} = \text{C}$  зростає у 3 рази. Визначити в скільки разів збільшиться швидкість реакції при збільшенні температури від 10 до 80°С.

3. Реакція  $2 \text{A} + 3 \text{B} \leftrightarrow 3 \text{C}$  - ендотермічна. В який бік зміститься рівновага при збільшенні температури?

4. В кому з перелічених випадків реакція можлива за умови будь-яких температур: а)  $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$ ; б)  $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$ ; в)  $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$ .

5. Обчислити  $\Delta G^\circ$  для реакції



при температурах 25, 500, 1500°С. Побудувати графік залежності  $\Delta G^\circ$  від температури та знайти за графіком температуру, вище якої дана реакція буде перебігати мимовільно?

Довідкові дані:

$$\Delta H^\circ_{\text{CaCO}_3(к)} = -1207,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{CaO}(к)} = -635,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{CO}_2(г)} = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$S_{\text{CaCO}_3(к)} = 88,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$S_{\text{CaO}(к)} = 39,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$S_{\text{CO}_2(г)} = 213,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

### Варіант № 7

1. Накреслити енергетичну діаграму екзотермічної реакції  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ .

2. Температурний коефіцієнт швидкості певної реакції дорівнює 2,3. В скільки разів збільшиться швидкість реакції за умови підвищення температури на 25°С.

3. Чи зміниться значення константи швидкості реакції: а) під час заміни одного каталізатора іншим; б) за умови змінення концентрації реагуючих речовин.

4. Які з перелічених оксидів можуть бути відновлені воднем до вільного металу при 298 К:  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$\Delta G^\circ_{\text{ZnO}(к)} = -320,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{NiO}(к)} = -211,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{SnO}_2(к)} = -519,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CaO}(к)} = -604,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3(к)} = -1582,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}(р)} = -237,3 \text{ кДж/моль}$$

5. Якщо  $\Delta H^\circ < 0$  и  $\Delta S^\circ < 0$ , то в якому з випадків реакція може перебігати мимовільно: а)  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$ ; б)  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$ ?

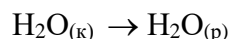
### Варіант № 8

1. Накреслити енергетичну діаграму ендотермічної реакції  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ .

2. Найдти значення константи швидкості  $k(T)$  реакції  $A + B = AB$ , якщо при концентраціях речовин  $A$  і  $B$ , які дорівнюють, відповідно,  $0,05$  і  $0,01$  моль/л швидкість реакції  $V = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л·хв.

3. В системі  $2 \text{NO}_2 \leftrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$  рівновага встановилась при наступних концентраціях:  $[\text{NO}_2] = 0,006$  моль/л;  $[\text{NO}] = 0,025$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,012$  моль/л. Обчислити константу рівноваги та вихідну концентрацію  $\text{NO}_2$ .

4. Який знак енергії Гіббса  $\Delta G^\circ$  процесу плавлення льоду при  $263 \text{ K}$ : а)  $\Delta G^\circ > 0$ ; б)  $\Delta G^\circ = 0$ ; в)  $\Delta G^\circ < 0$ .



Довідкові дані:

$$\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(к)} = -291,85 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(р)} = -285,8 \text{ кДж/моль}$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}(к)} = 39,33 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}(р)} = 213,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

5. Які з перелічених оксидів можуть бути відновлені алюмінієм при  $298 \text{ K}$ :  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$$\Delta G^\circ_{\text{FeO}(к)} = -244,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CuO}(к)} = -129,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{PbO}(к)} = -189,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CaO}(к)} = -604,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3(к)} = -740,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3(к)} = -1050,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3(к)} = -1582,0 \text{ кДж/моль}$$

### Варіант № 9

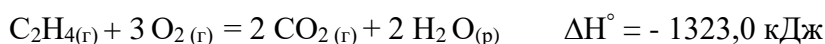
1. Написати вираз закон діючих мас для хімічної рівноваги реакції  $2 A + 3 B \leftrightarrow 4 C + D$ . В який бік зміститься рівновага цієї реакції при збільшенні тиску, якщо речовини  $A, B$  і  $C$  – газуваті,  $D$  – кристалічна?

2. Енергія активації реакції без каталізатора дорівнює  $80,3$  кДж/моль, в присутності каталізатора  $50,1$  кДж/моль. В скільки разів збільшиться швидкість реакції з каталізатором при температурі  $40^\circ \text{C}$ .

3. Температурний коефіцієнт реакції дорівнює  $3,2$ . Во скільки разів виросте швидкість хімічної реакції при збільшенні температури від  $30$  до  $80^\circ \text{C}$ .

4. В якому з наступних випадків реакція не можлива при будь-яких температурах: а)  $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$ ; б)  $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$ ; в)  $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$ .

5. Визначити  $\Delta H^\circ$  утворення етену ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), використовуючи наступні дані:



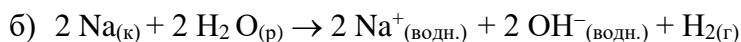
### Варіант № 10

1. Реакція  $2 \text{H}_2(г.) + \text{O}_2(г.) \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(г.)$  відбувається з виділенням тепла. Однак для того, щоб вона розпочалась, вихідну суміш газів необхідно нагріти. Яким чином це можна пояснити?

2. В скільки разів збільшиться швидкість реакції, яка відбувається при 298 К, якщо її енергію активації зменшити на 4 кДж/моль.

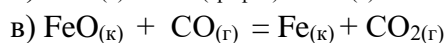
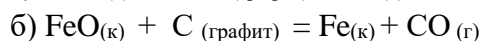
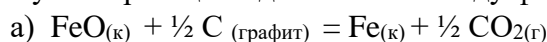
3. Записати кінетичне рівняння реакції  $A + B + 4 D = F$ , якщо відомо, що при збільшенні концентрації речовини А в 2 рази швидкість реакції зростає в 8 разів, при збільшенні концентрації речовини В у 4 рази швидкість реакції зростає в 4 рази, а від концентрації D - не залежить.

4. Обчислити  $\Delta H^\circ$  реакцій:



Стандартні ентальпії утворення  $\text{Li}^+_{(водн.)}$ ,  $\text{Na}^+_{(водн.)}$ ,  $\text{OH}^-_{(водн.)}$ , прийняти такими, що дорівнюють відповідно: -278,5; -239,7; -228,9 кДж/моль;  $\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(р)} = -285,8$  кДж/моль

5. Обчислити значення  $\Delta G^\circ$  наступних реакцій відновлення оксиду феруму(II) :



$$\Delta G^\circ_{\text{FeO}(к)} = -244,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CO}(г)} = -137,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CO}_2(г)} = -394,4 \text{ кДж/моль}$$

Перебіг якої з цих реакцій є найбільш вигідним?

### Варіант № 11

1. Накреслити енергетичну діаграму для екзотермічної реакції  $A + B \leftrightarrow C + D$ .

2. Енергія активації реакції  $A + B = C$  дорівнює 70,5 кДж/моль, у присутності каталізатора вона знижується до 50,3 кДж/моль. Визначити наскільки збільшиться швидкість цієї реакції з використанням каталізатора при температурі 50°C.

3. Для реакції  $\text{H}_2(г.) + \text{Br}_2(г.) \leftrightarrow 2 \text{HBr}(г.)$  при певній температурі  $K_{\text{равн.}} = 1$ .

Визначити склад (в об'ємних процентах %) реакційної суміші у стані рівноваги, якщо вихідна суміш складалась з 3 моль  $\text{H}_2$  і 2 моль  $\text{Br}_2$ .

4. Які з перелічених оксидів можуть бути відновлені воднем до вільного металу при 298 К:  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$\Delta G^\circ_{\text{ZnO}(к)} = -320,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{NiO}(к)} = -211,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{SnO}_2(к)} = -519,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CaO}(к)} = -604,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3(к)} = -1582,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}(р)} = -237,3 \text{ кДж/моль}$$

5. В якому з наступних випадків реакція не можлива за умови будь-яких температур: а)

$\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$ ; б)  $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$ ; в)  $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$ .

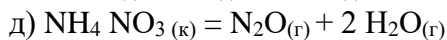
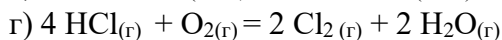
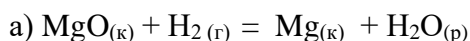
### Варіант № 12

1. Які речовини називають інгібіторами? На чому базується механізм їх дії?

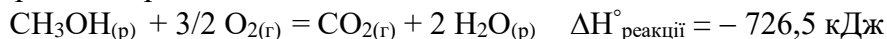
2. Швидкість хімічної реакції зростає у 2,5 рази при збільшенні від 20 до 30°C. В скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції при збільшенні температури від 10 до 50°C.

3. Записати вираз закону діючих мас для хімічної рівноваги  $3 A + 2 B \rightarrow 4 C + D$ . Яким чином вплине змінення тиску на стан хімічної рівноваги, якщо речовини, А, В і С – газуваті, а D – кристалічна.

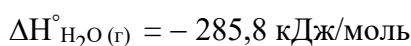
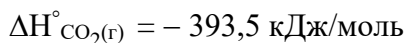
4. Не виконуючи обчислень, визначити, для яких з перелічених процесів змінення ентропії буде додатнім:



5. Виходячи з рівняння реакції:



Обчислити теплоту утворення метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\Delta H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}(р)}$ )



### Варіант № 13

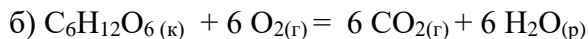
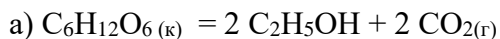
1 Намалювати енергетичну діаграму екзотермічної реакції  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ .

2. . Енергія активації реакції  $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$  дорівнює 80,5 кДж/моль, при використанні каталізатора вона знижується до 52,3 кДж/моль. Визначити в скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції в присутності каталізатора при температурі 80°C.

3. Реакція  $2 \text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$  у стані рівноваги має такі концентрації речовин:  $[\text{A}] = 0,05$  моль/л;  $[\text{B}] = 0,08$  моль/л;  $[\text{C}] = 0,5$  моль/л. Визначити константу рівноваги процесу і початкові концентрації вихідних речовин?

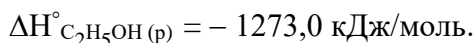
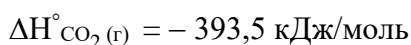
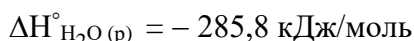
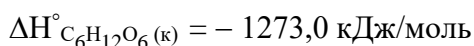
4. Визначити знаки  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  реакції  $\text{AB}_{(к)} + \text{B}_2_{(г)} = \text{AB}_3_{(к)}$ , що перебігає в прямому напрямку при  $T = 298 \text{ K}$ . Чи буде  $\Delta G^\circ$  збільшуватися з ростом температури?

5. Обчислити значення  $\Delta H^\circ$  для реакцій перетворення глюкози, що відбуваються в організмі людини:



Яка з цих реакції надає організму більше енергії?

Довідкові дані:





## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### Базова

1. Кононський О.І. Фізична та колоїдна хімія. Підручник для студентів вищих навч.закладів. – К.: ЦУЛ. -2009. – 312 с.
2. Ф. Даниэльс, Р.Олберти. Физическая химия. М.: МИР. – 1978. -645 с.

### Допоміжна

1. Н.В.Романова Аналітична та фізична хімія. Практикум: Навч.посібник. – Київ: Либідь, 2003. – 208 с.
2. Аналітична та фізична хімія: практикум/ Слободяник М.С., Улько Н.В., Бойко К.М., Самойленко В.М. – К.: Либідь. 2004. – 336 с.
3. Скопенко В.В., Саранський Л.І. Координаційна хімія: підручник, - К.: Либідь, 2004. – 424 с.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие для вузов/ Под ред. В.А.Рабиновича и Ж.М.Рубиной. 26-е изд., стер.: Л.: Химия, 1988. – 272 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов.- /Под. ред. В.А.Рабиновича. – Л.: Химия. - 1988.-704 с.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия.: Учебник для вузов. – М.: высш.школа, 1981 – 679 с.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия.: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия – 1981. – 632 с.
8. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: МИР. – 1980. – 663 с.
9. . Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2 т. – М.: Химия. ТТ. 1-2, 1969.
10. 2. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1978.
11. 3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976.
12. 4. Николаев Л.А. Основы физической химии биологических систем – М.: Химия, 1977.
13. 5. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1983.

