

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології

Кіреєв О.О.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ.

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ
ДИСЦИПЛІНИ**

Харків 2011

ВСТУП

Мета цього навчального видання — надати допомогу у оволодінні теоретичними знаннями і практичними навичками з дисципліни “Фізична хімія”. Методичні вказівки містять: програму курсу, методичні рекомендації щодо його вивчення, стисле викладення ключових положень курсу, приклади розв’язання типових задач, варіанти контрольних завдань, запитання до самоконтролю.

ЗМІСТ ДИСЦИПЛІНИ

ВСТУП

Тема 1. Предмет і зміст курсу фізичної хімії

Місто фізичної хімії серед хімічних дисциплін. Значення фізичної хімії для хімічної технології. Основні історичні етапи розвитку фізичної хімії. Теоретичні методи фізичної хімії: термодинамічний, квантово-механічний, статистичний, молекулярно-кінетичний. Експериментальні методи фізичної хімії.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Тема 2. Перший закон термодинаміки

Хімічна термодинаміка та її зміст. Основні поняття та визначення термодинаміки – термодинамічна система, стан, параметри стану, функції стану, процеси. Робота та теплота процесу. Обороти та необороти процеси. Перший закон термодинаміки, його формулювання. Внутрішня енергія. Ентальпія. Робота та зміна внутрішньої енергії в різних процесах. Теплоємність середня та істинна, залежність від температури. Теплові ефекти при постійному тиску та постійному об'ємі. Закон Гесса. Теплоти утворення, теплоти згорання. Теплоти розчинення. Енергія хімічного зв'язку. Залежність теплового ефекту від температури. Рівняння Кірхгофа.

Тема 3. Другий закон термодинаміки

Самочинні та несамочинні процеси. Робота і теплота оборотного процесу. Цикл Карно. Ентропія. Рівняння Клаузіуса. Ентропія як критерій спрямування самочинних процесів і рівноваги в ізольованих системах. Статистичний характер другого закону термодинаміки. Залежність ентропії від температури, об'єму і тиску. Зміна ентропії під час фазових переходів і змішуванні ідеальних газів. Стандартні ентропії речовин, їх використання для розрахунків змін ентропій під час хімічних реакцій.

Постулат Планка. Рівняння Больцмана–Планка. Розрахунки абсолютних ентропій речовин.

Об'єднаний перший та другий закони термодинаміки для оборотних та необоротних процесів. Максимальна та максимальна корисна роботи. Енергія Гельмгольца. Енергія Гіббса. Визначення напрямку процесу та стану рівноваги за змінами термодинамічних потенціалів. Характеристичні функції. Рівняння Гіббса – Гельмгольца. Робота та теплота хімічного процесу. Теплова теорема Нернста (третій закон термодинаміки). Хімічний потенціал, його визначення, властивості, розрахунок.

Елементи статистичної термодинаміки.

РОЗДІЛ 2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ

Тема 4. Термодинамічна теорія фазових рівноваг

Основні поняття теорії фазових рівноваг: фаза, компонент, ступінь свободи. Рівноважне співіснування фаз. Правило фаз Гіббса. Аналіз рівнянь, що виражають умови рівноваги в гетерогенних системах. Фазові переходи першого і другого роду.

Тема 5. Однокомпонентні системи

Реальні і ідеальні гази. Рівняння стану. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Принцип відповідних станів. Леткість і коефіцієнт леткості. Залежність термодинамічних властивостей реальних газів від тиску і температури. Хімічний потенціал реального газу.

P–V–T діаграми однокомпонентних систем та їх проєкції. Потрійна точка. Рівняння Клапейрона. Залежність тиску насиченої пари від температури. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса. Залежність теплот фазових переходів від температури. Рівняння Антуана. Емпіричні правила Трутона і Річардса.

Тема 6. Двокомпонентні та багатоконпонентні системи. Розчини

Рівновага в двокомпонентних системах. Загальна характеристика розчиненого стану речовини. Термодинамічне і молекулярно кінетичні умови утворення розчинів. Явище сольватації.

Термодинамічні властивості розчинів неелектролітів. Класифікація розчинів. Парціально–молярні величини. Рівняння Гіббса–Дегема. Концепція ідеального розчину. Термодинамічні властивості ідеальних розчинів. Рівновага розчин – газ. Закони Рауля. Неідеальні розчини. Поняття активності і фугітивності. Вибір стандартних станів для компонентів розчину.

Колігативні властивості розчинів. Ебуліоскопія, кріоскопія і осмотичний тиск.

Рівновага в системах газ – рідкий розчин. Закон Генрі. Залежність розчинності газу від температури, природи газу і розчинника. Вплив електролітів на розчинність газів.

Особливості рівноваги пара – розчини летких рідин. Діаграми тиск пари – склад і температура кипіння – склад. Діаграми склад розчину – склад пари. Правила Вревського. Обмежена сумісна розчинність рідин. Фізико-хімічні основи перегонки і ректифікації. Використання правила фаз для аналізу фазових рівноваг. Правило важеля.

Взаємна розчинність рідин.

Рівновага “рідкий розчин – кристал”. Термічний аналіз. Основні типи діаграм плавкості: необмежена сумісна розчинність в твердому стані, діаграми з простою евтектикою, з обмеженою розчинністю в твердому стані, з утворенням хімічних сполук. Аналіз фазових діаграм. Фізико-хімічні основи перекристалізації і зонної плавки.

Трикомпонентні системи. Способи графічного відображення складу трикомпонентних систем. Діаграми плавкості трикомпонентних систем. Розподіл розчиненої речовини між двома фазами. Коефіцієнт розподілу, закон Нернста –Шилова. Фізико-хімічні основи екстракції. Висалювання та всалювання розчинених речовин, рівняння І.М. Сеченова.

Тема 7. Розчини електролітів

Термодинамічні властивості розчинів електролітів. Сильні та слабкі електроліти. Середні йонні коефіцієнти активності. Залежність коефіцієнтів активності від концентрації. Основні поняття теорії сильних електролітів. Правило йонної сили. Рівняння Дебая–Хюккеля.

Розчини слабких електролітів. Концентраційна та термодинамічна константи дисоціації. Кисотно-основні рівноваги. Класифікація розчинників. Дисоціація води, йонний добуток. Кислотність розчинів, рН. Теорії кислот і основ. Індикатори. Індикаторний метод визначення рН. Кисотно – основне титрування. Гідроліз солей. Розчинність малорозчинних електролітів. Добуток розчинності.

РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.

Тема 8. Хімічна рівновага в гомогенних системах.

Динамічні і термодинамічна характеристика хімічної рівноваги. Закон діючих мас. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Хімічна спорідненість. Вплив температури на хімічну спорідненість. Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Залежність константи рівноваги від температури. Розрахунки констант рівноваги з використанням таблиць стандартних термодинамічних даних. Експериментальні методи дослідження хімічних рівноваг.

Тема 9. Хімічна рівновага в гетерогенних системах.

Особливості хімічної рівноваги в гетерогенних системах. Термічна дисоціація рідких та твердих речовин. Гетерогенні процеси в хімічній технології та металургії.

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Тема 10. Електродна рівновага. Електрохімічні кола

Електрохімічні процеси. Електрорушійна сила. Термодинаміка електрохімічних елементів. Електроди, типи електродів. Стандартні електродні потенціали. Рівняння Нернста. Теорії виникнення електродного потенціалу та електрорушійної сили. Типи електрохімічних кіл. Застосування електрохімічних кіл для вивчення рівноваг у розчинах електролітів. Потенціометричне титрування. Хімічні кола як джерела електричної енергії. Акумулятори. Паливна елементи.

Тема 11. Кінетика електродних процесів

Електроліз. Закони Фарадея. Електроаналіз і кулонометрія. Електродна поляризація. Концентраційна поляризація. Дифузійна перенапруга. Електрохімічна перенапруга. Кінетика деяких електродних процесів – електролітичне виділення водню, кисню, електрохімічне виділення металів. Електрохімічна корозія. Гальванопари. Електрохімічні методи захисту металів від корозії. Захист від корозії хімічного обладнання.

Електрохімічні методи синтезу речовин.

Тема 12. Нерівноважні явища в розчинах електролітів

Електрична провідність розчинів. Питома та молярна електричні провідності, залежність їх від концентрації. Рухомість йонів та закон Кольрауша. Числа переносу, методи їх визначення. Кондуктометрія і кондуктометричне титрування. Визначення констант дисоціації та добутку розчинності кондуктометричним методом.

РОЗДІЛ 5. Хімічна кінетика і каталіз

Тема 13. Формальна кінетика

Швидкість реакції. Основний постулат хімічної кінетики. Молекулярність та порядок реакції. Константа швидкості реакції. Односторонні реакції першого, другого, n -ного порядку. Методи визначення порядку реакції. Складні реакції – двосторонні, паралельні, послідовні. Залежність швидкості реакції від температури. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Ланцюгові реакції. Кінетичні особливості розгалужених ланцюгових реакцій. Півострів спалаху. Тепловий вибух. Кінетика гетерогенних процесів. Кінетичні розрахунки в хімічній технології.

Тема 14. Теорії хімічної кінетики

Теорія активних співударів. Рівняння для константи швидкості. Енергія активації та предекспоненційний множник. Стеричний фактор. Теорія перехідного стану (активованого комплексу). Термодинамічний аспект теорії. Ентропія активації. Співставлення теорій активних співударів і перехідного стану. Мономолекулярні реакції. Реакції в розчинах. Фотохімічні реакції. Елементарні фотореакції і процеси. Квантовий вихід. Кінетичні рівняння фотохімічних реакцій. Механізми реакцій горіння та вибуху. Кінетичні розрахунки в хімічній технології.

Тема 15. Каталітичні реакції

Загальні принципи каталізу. Гомогенний каталіз. Кисотно-основний каталіз. Гетерогенний каталіз. Активність та селективність каталізаторів. Отруєння каталізаторів. Активні центри гетерогенних каталізаторів. Роль адсорбції в кінетиці гетерогенних каталітичних реакцій. Енергія активації гетерогенних каталітичних реакцій. Неоднорідність поверхні. Нанесені каталізatori. Теорії каталізу. Каталіз в хімічній технології.

Від'ємний каталіз. Інгібітори. Інгібітори в хімічній технології.

ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Лебідь В. І. Фізична хімія. Харків: Фоліо, 2005. – 478 с
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.— М.: Высш. школа, 1999.
3. Глазов В.М. Основы физической химии. – М.: Высш. школа, 1981.

Додаткова:

1. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А.Равделя, А.М.Понамарёвой. Л.: Химия, 1999.
2. Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии.— М.: Высш. школа, 1993.
3. Практикум по физической химии. / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш. школа, 1986.

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Необхідно уявити собі, яке місце займає фізична хімія серед інших наук, що вивчають навколишній світ. Особливу увагу треба приділити розумінню значення фізичної хімії для фахівців з хімічної технології. Це, в першу чергу, питання пов'язані з властивостями речовин, їх термодинамічними та кінетичними параметрами. Велике значення для хімічної технології також мають електрохімічні характеристики органічних та неорганічних речовин і поведінка речовин різної природи в розчинах.

Під час вивчення курсу рекомендується такий порядок вивчення. Після прослуховування лекції матеріал необхідно закріпити за допомогою підручника. При цьому особлива увага повинна бути приділена засвоєнню основних понять, термінів і законів. Наступним етапом опанування матеріалу повинно бути засвоєння виводів рівнянь і розв'язання типових задач. Для закріплення матеріалу треба відповісти на контрольні питання. В разі утруднень під час самостійної роботи з навчальними матеріалами необхідно проконсультуватися у викладача.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КУРСУ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Тема 1. Предмет і зміст курсу фізичної хімії

Фізична хімія вивчає закономірності зв'язку фізичних та хімічних явищ під час перебігу хімічних процесів на основі загальних положень і законів хімії та фізики.

До основних розділів фізичної хімії відносять: хімічну термодинаміку, вчення про розчини, електрохімію, хімічну кінетику і каталіз, вчення про хімічну рівновагу. Деякі розділи

фізичної хімії – будова речовини, вчення про поверхневі явища розглядаються в окремих навчальних дисциплінах – колоїдній хімії, загальній хімії, квантової хімії.

Методи фізико-хімічного дослідження, це на передусім експериментальний метод – дослідження залежності властивостей речовин від зовнішніх умов і експериментальне вивчення законів перебігу хімічних реакцій у часі і законів хімічної рівноваги. Теоретичні методи фізичної хімії побудовані на методах теоретичної фізики: термодинамічному, квантово механічному, статистичному і молекулярно кінетичному.

Уся сукупність даних теоретичних і експериментальних методів використовується для досягнення основної мети – з'ясування залежності напрямку, швидкості і меж перебігу хімічних перетворень від зовнішніх умов і від будови молекул речовин, які беруть участь у реакції.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Тема 2. Перший закон термодинаміки

Термодинаміка вивчає загальні закони взаємного перетворення енергії з однієї форми в іншу. **Хімічна термодинаміка** - це розділ фізичної хімії, що вивчає перетворення енергії в хімічних процесах, таких як хімічні реакції, розчинення, плавлення, випаровування, сублімація, поліморфні перетворення, з'ясовує принципову можливість самовільного протікання цих процесів.

У термодинаміці використовують поняття "**термодинамічна система**". Обмежена якимось чином частина фізичного світу, будь-який матеріальний об'єкт, умовно відокремлений від навколишнього середовища, називається термодинамічною системою. При взаємодії такої системи з навкіллям, вона може одержувати або віддавати енергію у вигляді теплоти (роботи). Наприклад, гарячий кусок металу (термодинамічна система) віддає тепло холодному. Обмін системи з навколишнім середовищем за рахунок дифузії призводить до рівномірного розподілу частинок по всьому об'єму системи. Якщо система не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією, то вона називається **ізолюваною**. Якщо система обмінюється з навкіллям тільки енергією, то вона називається **закритою**. У випадку, коли система обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією, то така система є **відкритою**.

Стан термодинамічної системи визначається фізичними характеристиками, так званими **параметрами**: m — маса, V — об'єм, p - тиск, T — температура, n — кількість речовини, C — теплоємність.

Якщо параметри з часом не змінюються, то система називається рівноважною.

При зміні параметрів системи змінюється її стан, тобто проходить **термодинамічний процес**. Процес при сталій температурі називається **ізотермічним**, при сталому тиску - **ізобарним**, при сталому об'ємі - **ізохорним**, а при відсутності обміну теплоти з навколишнім середовищем - **адіабатичним**.

Стан системи описується такими термодинамічними функціями: **U - внутрішня енергія, H - ентальпія, S - ентропія, G - вільна енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал), F - вільна енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал)**. Наведені термодинамічні функції є **функціями стану системи**.

Існують дві форми обміну енергією – **теплота і робота**.

Коли процес протікає при сталому тиску (ізобарний процес), то робота дорівнює:

$$dA_M = p \cdot dV$$

або ж
$$A_M = p \cdot (V_2 - V_1) ,$$

де A_M - максимальна робота розширення; p - тиск; V — об'єм системи. Використавши рівняння Менделєєва-Клапейрона для одного моля газу $pV = RT$, отримаємо:

$$p \cdot V_1 = R \cdot T_1 \text{ і } p \cdot V_2 = R \cdot T_2 .$$

Тому робота розширення при ізобарному процесі розраховується за формулою:

$$A_M = R \cdot T_2 - R \cdot T_1 = R \cdot (T_2 - T_1) .$$

Для n молів газу робота розширення дорівнює:

$$A_M = n \cdot R \cdot (T_2 - T_1) .$$

При ізохорному процесі ($\Delta V = 0$) робота розширення не виконується. Коли процес протікає за сталої температури (ізотермічний процес), робота розширення дорівнює:

$$dA_M = R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} .$$

Звідси:

$$A_M = R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} , \text{ або } A_M = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

При адіабатичному процесі ($T_2 > T_1$) робота розширення виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи:

$$dA_M = C_v \cdot dT ,$$

$$dA_M = C_v \cdot (T_2 - T_1) ,$$

де C_v - теплоємність газу при сталому об'ємі.

Теплоємність - це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання тіла на один градус. Щоб нагріти тіло від температури T_1 до температури T_2 , потрібно затратити кількість теплоти Q :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT ,$$

Де C – істинна теплоємність.

Звідси:

$$C = \frac{dq}{dT} .$$

У випадку **сталого** стану системи при відсутності фазових переходів використовують середню теплоємність:

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

Величини \bar{C} та C пов'язані між собою рівнянням:

$$C = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT .$$

На практиці користуються **питомою** (C_{num}) і **молярною** (C_M) теплоємностями. **Питома теплоємність** - це теплоємність, віднесена до одного грама речовини, і дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання одного грама речовини на один градус. **Молярна теплоємність** - це теплоємність, віднесена до одного моля речовини, і дорівнює кількості

теплоти, необхідної для нагрівання одного моля речовини на один градус. Між цими теплоємкостями існує зв'язок:

$$C_M = C_{\text{мол.}} \cdot M ,$$

де M — молярна маса речовини.

Для ізобарних процесів використовують теплоємність при сталому тиску C_p а для ізохорних процесів - теплоємність при сталому об'ємі C_v .

Кількість теплоти, необхідна для нагрівання певної кількості речовини від температури T_1 , до T_2 , для ізобарних процесів розраховується за рівнянням:

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) .$$

Аналогічно для ізохорних процесів використовують співвідношення:

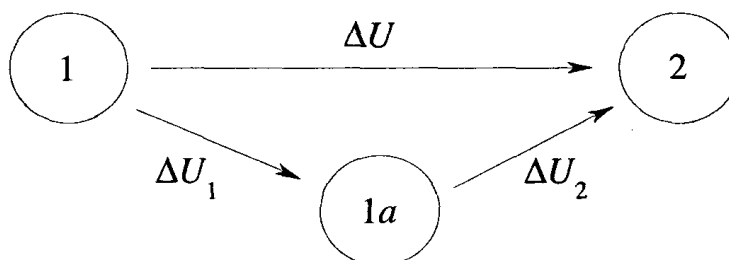
$$Q_v = n \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1) .$$

Внутрішня енергія системи

Усі тіла в природі, незалежно від агрегатного стану, мають певний запас внутрішньої енергії. Ця енергія складається з кінетичної енергії молекул та містить енергії поступального і обертового рухів, енергію руху атомів у молекулі, енергію електронів, внутрішньоядерну енергію, енергію взаємодії частинок. Кінетична енергія руху самого тіла і потенціальна енергія положення його в просторі у внутрішню енергію не входять.

Внутрішня енергія залежить тільки від параметрів стану системи, тобто є функцією стану системи. Абсолютне значення внутрішньої енергії визначити практично неможливо, але можна виміряти її зміну в хімічному процесі. Якщо система з внутрішньою енергією U_1 , переходить в стан з енергією U_2 , то зміна внутрішньої енергії ΔU не залежить від шляху переходу, а тільки від початкового і кінцевого стану системи.

Систему можна перевести із стану 1 в стан 2 безпосередньо, або через проміжний стан 1а:



При цьому зміна внутрішньої енергії системи дорівнює:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 .$$

Перший закон термодинаміки

Одним з найважливіших законів природи є **закон збереження енергії**, відкритий Ломоносовим та експериментально доведений Майором.

Енергія у всіх явищах природи безслідно не зникає і не з'являється, а перетворюється з однієї форми в іншу.

Всезагальним частковим випадком цього закону є **перше начало термодинамік**.

Зміна внутрішньої енергії системи може відбуватися тільки внаслідок притоку (відтоку) енергії з навколишнього середовища в формі теплоти або роботи.

Як приклад, розглянемо таку просту термодинамічну систему як газ, що знаходиться в циліндрі під поршнем (рис. 1). При підводі до системи теплоти Q газ нагрівається (збільшується внутрішня енергія U) і розширюється (здійснюється робота A). Затрачена теплота Q іде на збільшення внутрішньої енергії та на виконання роботи:

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

де ΔU - зміна внутрішньої енергії системи;

A - механічна робота (робота розширення газу).

Це рівняння аналітично визначає перший закон термодинаміки.

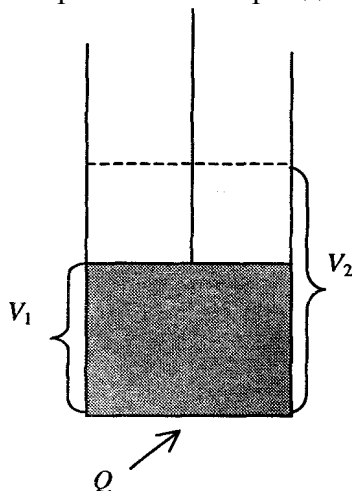


Рис. 1. Зміна об'єму системи при підведенні до неї теплоти з навколишнього середовища.

Для процесів при сталому тиску робота розширення визначається рівнянням:

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

Звідси:

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1),$$

$$\text{або } Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1,$$

звідки:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Функція $U + pV$ називається *ентальпією* і позначається H .

$$H = U + pV$$

Ентальпія є *функцією стану системи*. Оскільки U є функцією стану, а p і V — параметри стану, то і $H = U + pV$ є також функцією стану системи. Для ізобарного процесу одержимо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

З цього рівняння видно, що теплота, підведена (відведена) до системи при сталому тиску, дорівнює зміні ентальпії системи.

Якщо процес протікає при сталому об'ємі ($V_2 = V_1$), то з рівняння

$$Q = \Delta U + p(V_2 - V_1),$$

одержимо:

$$Q_v = \Delta U .$$

Підведена (відведена) до системи теплота при сталому об'ємі витрачається на зміну внутрішньої енергії системи.

Різниця між ΔU і ΔH для газових систем досить помітна. Якщо нагрівати газ при сталому об'ємі, то вся теплота буде спрямована на збільшення внутрішньої енергії ΔU , якщо ж нагрівати газ за сталого тиску, то газ буде розширюватись і частина теплоти ΔH піде на зміну внутрішньої енергії ΔU , а частина - на роботу розширення $p\Delta V$.

Для твердих і рідких тіл різниця між ΔU і ΔH незначна, оскільки об'єм їх при нагріванні змінюється незначно.

Термохімія. Закон Гесса

Термохімія – розділ термодинаміки, предметом вивчення якого є теплові ефекти фізико-хімічних процесів. Знання теплових ефектів хімічних реакцій дозволяє передбачати характер перебігання хімічних процесів і керувати ними, змінюючи певним чином зовнішні умови.

При хімічних перетвореннях проходить зміна внутрішньої енергії (ентальпії) системи. Як правило, $U(\Delta H)$ речовин до реакції відрізняються від $U(\Delta H)$ речовин після реакції. Якщо внутрішня енергія продуктів реакції менша від внутрішньої енергії вихідних речовин, то енергія виділяється у вигляді тепла. Процеси, що протікають з **виділенням** тепла в навколишнє середовище, називаються **екзотермічними**, з **поглинанням** - **ендотермічними**, а без обміну енергією з навколишнім середовищем - **адіабатичними**. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається при реакції, називається **тепловим ефектом реакції**.

Тепловим ефектом хімічної реакції називають теплоту, яка виділяється або поглинається системою в ході реакції при відсутності усіх видів роботи, крім роботи розширення, за умови рівності температури вихідних речовин і продуктів реакції, а також проведення процесу при сталості об'єму або тиску в системі.

Якщо реакція протікає при сталому об'ємі, то:

$$Q_v = \Delta U ,$$

якщо за сталого тиску, то:

$$Q_p = \Delta H .$$

У термохімії користуються не хімічними, а термохімічними рівняннями, де вказується тепловий ефект і агрегатний стан речовин. Тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії реакції з протилежним знаком:

$$Q_{p-ції} = -\Delta H_{p-ції} .$$

Існує два способи запису термохімічних рівнянь. Наприклад,

$$H_{2(z)} + \frac{1}{2} O_{2(z)} = H_2 O_{(p)} + 285,8 \text{ кДж},$$

$$H_{2(z)} + \frac{1}{2} O_{2(z)} = H_2 O_{(p)}, \Delta H = -285,8 \text{ кДж}.$$

У сучасній термодинаміці слід читати: 1 моль водню + $\frac{1}{2}$ моль кисню утворюють 1 моль води з одночасним виділенням 285,8 кДж тепла.

Основний закон термохімії — закон Гесса.

Тепловий ефект реакції залежить тільки від виду і стану вихідних речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від проміжного стану і шляхів переходу вихідних речовин в кінцеві продукти.

При сталому тиску $Q_p = \Delta H$. При сталому об'ємі $Q_v = \Delta U$.

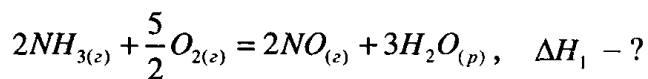
Якщо реакцію, що досліджується, можна представити як лінійну комбінацію інших реакцій з відомими тепловими ефектами, то закон Гесса дозволяє розраховувати невідомі теплові ефекти.

Приклад 1. Визначити тепловий ефект реакції $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$, якщо відомі теплові ефекти реакцій: $C + O_2 = CO_2$, $\Delta H_1 = -393,5$ кДж/моль и $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$, $\Delta H_2 = -283,0$ кДж/моль.

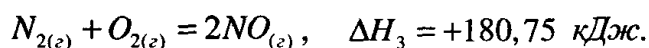
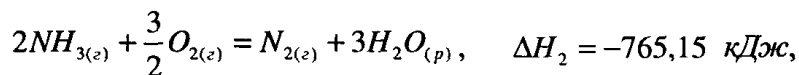
Розв'язання.

Згідно з законом Гесса: $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393,5 - (-283,0) = -110,5$ кДж/моль.

Приклад 2. Окиснення аміаку відбувається згідно з рівнянням реакції:



Визначити ΔH_1 цієї реакції якщо відомі теплові ефекти таких процесів:



Розв'язання.

За законом Гесса: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -765,15 + 180,75 = -584,4$ кДж.

Теплоти утворення і згорання хімічних сполук.

Теплотою утворення сполуки називається кількість теплоти, виділеної або поглинутої при утворенні одного моля цієї сполуки з простих речовин.

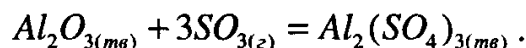
Теплоти (ентальпії) утворення простих речовин (N_2 , O_2 , H_2 та ін.) дорівнюють нулю. Як правило, теплоти утворення речовин відносять до стандартних умов ($T = 25^\circ C$ ($298 K$) і $P = 101325 \text{ Па}$). В такому випадку говорять про стандартні теплоти (ентальпії) утворення речовин. Стандартні теплоти утворення позначаються ΔH_{298}^0 або $\Delta_f H^0$ (індекс f – formation позначає утворення). За теплотами утворення речовин можна розрахувати тепловий ефект будь-якої реакції.

Перший наслідок з закону Гесса:

тепловий ефект реакції дорівнює різниці між теплотами утворення продуктів реакції і теплотами утворення вихідних речовин:

$$\Delta H_{p-цїї} = \sum \Delta H_{прод.} - \sum \Delta H_{вив.р.}$$

Приклад 3. Розрахувати тепловий ефект реакції



за стандартних умов.

Розв'язання.

Стандартні ентальпії утворення речовин (ΔH_{298}^0 або ΔH_f^0 , де індекс f позначає *–formation* (утворення)):

$$\Delta H_{298}^0(Al_2O_{3(тв)}) = -1674,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(SO_{3(г)}) = -395,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(Al_2(SO_4)_{3(тв)}) = -3439,3 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді тепловий ефект реакції (ΔH_{298}^0 (реакції) або ΔH_r^0):

$$\Delta H_{298}^0(p-цїї) = \Delta H_{298}^0(Al_2(SO_4)_{3(тв)}) - (\Delta H_{298}^0(Al_2O_{3(тв)}) + 3\Delta H_{298}^0(SO_{3(г)}));$$

$$\Delta H_{298}^0(p-цїї) = -3439,3 - (-1674,0 - 3 \cdot 395,4) = -579,1 \text{ кДж/моль}.$$

Інколи вигідно вираховувати тепловий ефект реакції за теплотами згорання. **Теплота згорання - це теплота, що виділяється при повному згоранні 1 моля речовини в кисні.**

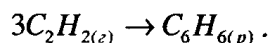
Другий наслідок з закону Гесса.

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між теплотами згорання вихідних речовин і теплотами згорання продуктів реакції:

$$\Delta H_{p-цїї} = \sum (\Delta H_{згор.})_{вив.р.} - \sum (\Delta H_{згор.})_{прод.}$$

Приклад 4.

Визначити тепловий ефект реакції:



Ентальпії згорання C_2H_2 і C_6H_6 дорівнюють відповідно $-1298,3$ кДж/моль і $-3264,2$ кДж/моль.

Розв'язання.

Згідно з другим наслідком з закону Гесса

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0(p-цїї) &= 3\Delta H_{298\text{ згор}}^0(C_2H_2) - \Delta H_{298\text{ згор}}^0(C_6H_6) = 3 \cdot (-1298,3) + 3264,2 = \\ &= -630,7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Теплові ефекти розчинення речовин.

Тепловий ефект при розчиненні твердих тіл ($\Delta H_{розчинення}^0$) визначається співвідношенням енергії, що витрачається на руйнування кристалічної ґратки речовини

($\Delta H_{\text{кр.гратки}}^0$), та енергії, що виділяється при взаємодії молекул та іонів з розчинником ($\Delta H_{\text{сольватації}}^0$):

$$\Delta H_{\text{розчинення}}^0 = \Delta H_{\text{кр.гратки}}^0 + \Delta H_{\text{сольв.}}^0.$$

Якщо енергія кристалічної ґратки більша за енергію сольватації, то речовина розчиняється з поглинанням тепла. В протилежному випадку при розчиненні теплота виділяється.

Оскільки тепловий ефект при розчиненні залежить від концентрації розчину, то при термохімічному дослідженні розчинів використовують декілька величин, що описують процес розчинення. **Інтегральною теплотою розчинення** називають зміну ентальпії системи, що відбувається при розчиненні 1 моль речовини в деякій кількості розчинника з утворенням розчину з моляльністю m . Часто цю величину називають просто **теплотою розчинення**. Особливий інтерес представляє **перша інтегральна теплота розчинення** ΔH_{m_0} – зміна ентальпії при розчиненні 1 моль речовини з утворенням нескінченно розведеного розчину – і **повна інтегральна теплота розчинення** – зміна ентальпії при розчиненні 1 моль речовини з утворенням насиченого розчину. Тепловий ефект розчинення 1 моль речовини в нескінченно великій кількості розчину називають **диференціальною теплотою розчинення**. Очевидно, що диференціальна теплота розчинення в чистому розчиннику збігається з першою інтегральною теплотою розчинення. Експериментальному визначенню легко піддаються лише інтегральні (крім першої), **проміжні теплоти розчинення** $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ – зміна ентальпії при розчиненні 1 моль речовини в розчині з концентрацією m_1 з утворенням розчину з моляльністю m_2 , а також **теплоти розведення** розчину від m_2 до m_1 , що відбувається при додаванні розчинника до розчину. Першу та повну інтегральні, а також диференціальні теплоти розчинення знаходять шляхом відповідної обробки експериментальних даних.

Експериментальне визначення теплових ефектів проводять у калориметрах, які являють собою термічно ізольовану від навколишнього середовища судину. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається в ході процесу, що досліджується, визначається за зміною температури в калориметрі. Точне вимірювання температури здійснюється за допомогою термометра Бекмана, термопар, термісторів та інших високоточних пристроїв. Для розрахунку теплового ефекту процесу, що відбувається у калориметрі, необхідне знання **константи калориметра** – величини, яка чисельно дорівнює кількості теплоти, що необхідна для нагрівання калориметра з реагентами на один градус. За своїм фізичним змістом константа калориметра дорівнює його питомій теплоємності. Константу калориметра визначають,

проводячи в калориметрі реакцію з відомим тепловим ефектом, наприклад, реакцію нейтралізації або реакцію згоряння бензойної кислоти. Більш високої точності досягають, використовуючи електричний нагрівач, який поміщають в калориметр та підводять відому кількість електрики. Константу калориметра в цьому випадку знаходять як відношення кількості теплоти, що була отримана калориметром, до зміни температури, що відбувається внаслідок роботи нагрівача

$$K = Q / \Delta T.$$

Кількість теплоти, що виділяється при роботі нагрівача, розраховують за законом Джоуля–Ленца,

$$Q = UIt$$

де U – напруга, I – сила току, t – час роботи нагрівача.

Зміну температури, що відбувається під час процесу, який досліджується, розраховують, виходячи із залежності температура – час, яку отримують під час проведення експерименту. Для знаходження точного значення ΔT використовують спеціальні методики, що враховують теплообмін калориметра з оточуючим середовищем. Найбільш проста з них полягає у наступному.

1. Будують графік залежності температури у калориметрі від часу. Приклад такого графіка для ендотермічного процесу наведений на рис. 1. На цій залежності виділяють три періоди: початковий (інтервал часу від t_0 до t_1), головний (від t_1 до t_2) та заключний (від t_2 до t_3). Під час початкового та заключного періодів температура змінюється виключно за рахунок теплообміну калориметра з середовищем, під час головного – за рахунок процесу, що досліджується.

2. Виконують додаткові креслення – будують прямі лінії AA' та CC', що є продовженням початкового та заключного періодів. Знаходять на вісі ординат точки T_1 та T_2 , які відповідають початку та кінцю головного періоду, відмічають середину відрізка $T_1 T_2$ та проводять через цю точку пряму, що паралельна вісі абсцис, до перетину її з кривою температура – час. Через знайдену таким чином точку E проводять вертикальну лінію до перетину її з лініями AA' та CC'.

3. Довжина відрізка BD відповідає істинній зміні температури, що відбувається внаслідок перебігання процесу, який досліджується.

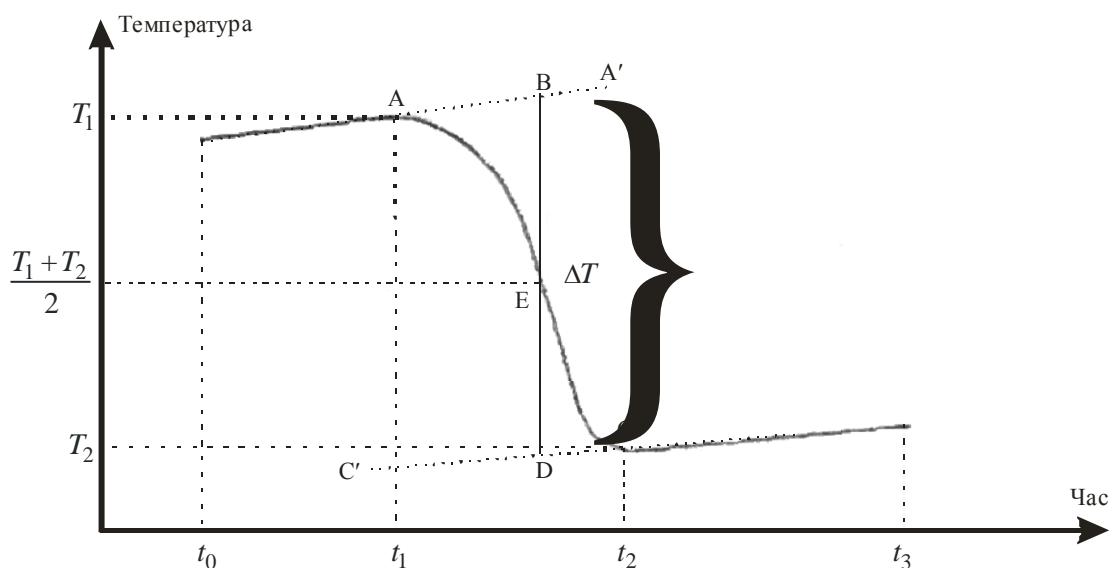


Рис. 1. Графічне знаходження істинної зміни температури під час перебігу фізико-хімічного процесу

Залежність теплового ефекти реакції від температури

Залежність теплового ефекти реакції від температури дає рівняння Кірхгофа:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT,$$

де c_p – молярна теплоємність, $\Delta c_p = \sum (v_i \cdot c_{p,i})_{\text{прод}} - \sum (v_i \cdot c_{p,i})_{\text{вих.}}$.

Теплоємності речовин визначаються експериментально або розраховуються теоретично. Залежності теплоємності від температури звичайно представляють у вигляді інтерполяційних рівнянь:

$$c_p = a + bt + \frac{c'}{T^2}$$

або

$$c_p = a + bt + cT^2.$$

Приклад 5.

Визначити тепловий ефект реакції $2CH_4 + CO_2 = CH_3COCH_{3(г)} + H_2O_{(г)}$ при $T=500$ К. Розв'язання.

Для розрахунків ΔH_{500}^0 використаємо рівняння Кірхгофа в такій формі

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT.$$

Проінтегруємо це рівняння в межах від 298 до T:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c'(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}).$$

Розрахунки ΔH_{298}^0 и Δc_p проводимо з використанням довідкових даних [Понамарёва А.М., Равдель А.А Краткий справочник физико-химических величин. Л., 2003]. Ці дані занесемо у таблицю.

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж / моль	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^6$	$c \cdot 10^{-2}$	$c' \cdot 10^9$
		кДж/(моль·К)			
H ₂ O (г)	-242,00	30,15	11,31	—	—
CH ₃ COCH ₃ (г)	-216,80	22,49	201,93	—	-63,58
CO ₂	-393,80	44,17	9,04	-8,54	—
CH ₄	-74,90	17,48	60,50	—	-1,12

ΔH_{298}^0 розрахуємо за першим наслідком з закону Гесса

$$\begin{aligned} \Delta H_{r(298)}^0 &= \Sigma \Delta H_{f(298)}^0(\text{продуктів}) - \Sigma \Delta H_{f(298)}^0(\text{вихідних речовин}) = \\ &= [(\Delta H_{f(298)}^0)(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{f(298)}^0(\text{CH}_3\text{COCH}_3)] - [(\Delta H_{f(298)}^0)(\text{CO}_2 + \\ &+ 2 \cdot \Delta H_{f(298)}^0)(\text{CH}_4)] = (-242,00 - 216,80) - (-393,80 - 2 \cdot 74,90) = 84,75 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta a &= \Sigma a(\text{продуктів} - \text{реакції}) - \Sigma a(\text{вихідних} - \text{речовин}) = [(30,15 + 22,49) - \\ &- (44,17 + 2 \cdot 17,48)] \cdot 10^{-3} = -26,51 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta b}{2} &= \frac{1}{2} \cdot [\Sigma b(\text{продуктів} - \text{реакції}) - \Sigma b(\text{вихідних} - \text{речовин})] = \\ &= \frac{1}{2} [(11,31 + 201,93) - (9,04 + 2 \cdot 60,50)] = 41,59 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c}{3} &= \frac{1}{3} \cdot [\Sigma c(\text{продуктів} - \text{реакції}) - \Sigma c(\text{вихідних} - \text{речовин})] = \\ &= \frac{1}{3} \cdot (63,57 + 2 \cdot 1,12) \cdot 10^{-9} = -20,45 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

$$\Delta c = \Sigma c(\text{продуктів} - \text{реакції}) - \Sigma c(\text{вихідних} - \text{речовин}) = -(-8,54 \cdot 10^2) = 8,54 \cdot 10^2.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,500}^0 &= \Delta H_{r,298}^0 + \Delta a(500 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(500^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(500^3 - 298^3) - \Delta c'(\frac{1}{500} - \frac{1}{298}) = \\ &= 92,18 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

Тема 3. Другий закон термодинаміки

Усі процеси, що протікають в природі самовільно, мають певний напрям. Тепло переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, рідина тече зверху вниз, газ переходить із середовища з більшим тиском в середовище з меншим тиском (відбувається вирівнювання концентрацій за рахунок дифузії). Першого закону термодинаміки недостатньо для визначення напрямку процесу. Для цього був уведений **другий закон термодинаміки**.

Є декілька формулювань цього закону. Найбільш прийнятний **постулат Клаузіуса**:

"Теплота самочинно не може переходити від холодного тіла до більш нагрітого".

Подібно сформулював другий закон і Ломоносов. Дійсно, тепло від більш нагрітого тіла буде переходити до менш нагрітого, поки не настане рівновага. Стан рівноваги досить поширений у природі. Будь-який самочинний процес врешті призводить до стану рівноваги.

Процеси, які відбуваються в системі без втручання ззовні називаються **самочинними**. В іншому випадку процеси відносять до **несамочинних**.

Розрізняють також рівноважні і нерівноважні процеси. При **рівноважному процесі** система безперервно проходить послідовний ряд станів, нескінченно близьких до рівноважних. Система в якій відбувся рівноважний процес може повернутися у вихідний стан, пройшовши у зворотному напрямку ті ж рівноважні стадії, що і прямому процесі. Ця властивість рівноважного процесу називається його **оборотністю**.

Другий закон термодинаміки носить **статистичний характер**. Він строго виконується тільки для макросистем. В рамках класичної термодинаміки другий закон термодинаміки має характер **постулату**. Повне фізичне пояснення другого закону термодинаміки дає **статистична термодинаміка**.

Елементи статистичної термодинаміки.

Термодинамічні фактори, що визначають напрям процесу. Термодинамічні потенціали. Ентропія

Особливістю багатьох процесів, що протікають самовільно, є зменшення певного виду енергії. Наприклад, при падінні каменю, зменшується його потенціальна енергія. Хімічні процеси, переважно, призводять до зменшення внутрішньої енергії, або ентальпії. Пояснити самовільне протікання процесів тільки зменшенням вказаних величин неможливо, оскільки є самовільні процеси, що протікають з поглинанням тепла. Тобто, існують також інші фактори, що спричиняють самовільний процес.

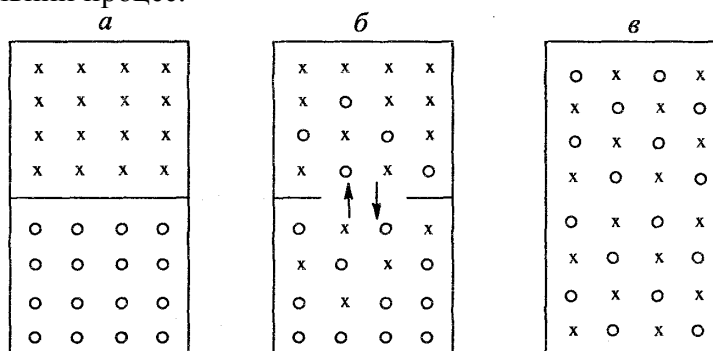


Рис. 2. Встановлення рівноваги в системі двох газів за рахунок дифузії.

Для прикладу розглянемо систему з двох газів з однаковою кількістю молекул, які розділені перегородкою (рис. 2,а). При знятті перегородки проходить процес **дифузії** (рис. 2,б), тобто самовільне вирівнювання концентрації молекул газів по всьому об'ємі системи. Процес дифузії закінчиться при найімовірнішому стані - рівномірному розподілі молекул кожного з газів по всьому об'єму (рис.2,в). Звідси випливає висновок, що в системах з великою кількістю

частинок самовільно протікають процеси, які переводять систему з менш ймовірного стану до більш ймовірного. Кількісно ймовірність стану системи виражають **термодинамічною ймовірністю** W .

Термодинамічну ймовірність розраховують за рівнянням:

$$W = \frac{n!}{n_1! \cdot n_2!},$$

де W - число мікростанів системи, через яке реалізується її макростан; n - загальне число молекул одного виду; n_1, n_2 - число молекул одного виду в окремих об'ємах системи.

Рівномірному розподілу молекул у даній системі відповідає максимальне значення W . Із збільшенням числа частинок термодинамічна ймовірність рівномірного розподілу зростає, тобто принцип визначення напрямку процесу за переходом від менш ймовірного стану до більш ймовірного тим вірогідніший, чим більше число частинок бере участь у процесі.

Математично ймовірність стану системи характеризують не абсолютною величиною ймовірності, а її логарифмом. Ця величина називається **ентропією** і позначається S :

$$S = k \ln W,$$

де k — стала Больцмана.

Оскільки величина S прямо пропорційна логарифму ймовірності стану системи, то при переході від менш ймовірного стану до більш ймовірного ентропія зростає.

У нашому прикладі газу спочатку були відокремлені один від одного. Після зняття перегородки цей порядок порушився. Під час змішування газів відбувається перехід системи від порядку до безпорядку, від менш ймовірного стану до більш ймовірного, або від стану з меншою ентропією до стану з більшою ентропією. Отже, **ентропія — це міра неупорядкованості системи**.

Процеси, які протікають самовільно за рахунок зменшення порядку, характеризуються збільшенням ентропії. Це процеси плавлення, випаровування, сублімації, розчинення твердих речовин та ін. При переході системи з менш ймовірного стану в більш ймовірний ентропія зростає, так як міра безпорядку системи збільшується, тобто ентропія має статистичний характер.

Ентропія ідеального кристалу при абсолютному нулі температури дорівнює нулю:

$$S = k \cdot \ln 1 = 0.$$

На практиці користуються не абсолютним значенням ентропії S , а її зміною ΔS при переході системи з одного стану в інший.

Класичне введення ентропії.

В класичній термодинаміці для з'ясування питання про напрямок протікання самочинних процесів введена термодинамічна функція ентропія (S):

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

Зміна ентропії при в різних процесах

Зміна ентропії при **фазових переходах** (плавлення, випаровування, сублімація) визначається за рівнянням:

$$\Delta S = \frac{Q_{\phi.n.}}{T}, \text{ або } dS = \frac{dQ_{\phi.n.}}{T},$$

Де $Q_{\phi.n.}$ - мольна теплота фазового переходу;

T - температура фазового переходу. Ентропія зростає при переході системи з твердого стану в рідкий, і з рідкого - в газоподібний:

$$S_{\text{тв.}} < S_{\text{рід.}} < S_{\text{газ.}}$$

Ентропія зростає також **при нагріванні** речовини від температури T_1 , до T_2 :

$$\Delta S = C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1},$$

де C - теплоємність речовини.

При нагріванні речовини **при сталому об'ємі або тиску** зміна ентропії розраховується за рівняннями:

$$\Delta S_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot \frac{dT}{T};$$

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot \frac{dT}{T}.$$

При **ізотермічному розширенні моля газу**:

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ або } \Delta S = R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

При **змішуванні двох ідеальних газів** при сталих тиску і температурі:

$$\Delta S = n_1 \cdot R \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \cdot R \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Приклад 6.

Визначити зміну ентропії під час переходу 2,7 кг води при $p_1=1,013 \cdot 10^5$ Па і $T_1=293$ К у пару при $p_2=0,5067 \cdot 10^5$ Па і $T_2=373$ К. Прийняти, що $C_p \approx C_v = 4,187 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), а питома теплота випарування води дорівнює $2260,9 \cdot 10^3$ Дж/кг.

Розв'язання.

Зміна ентропії не залежить від шляху процесу. Розіб'ємо процес на окремі стадії в яких такі ж самі кінцевий і початкові стани системи.

Стадія 1 – підігрів води при $p_1=1,013 \cdot 10^5$ Па от $T_1=293$ К до $T_2=373$ К.

Стадія 2 – перетворення води у пару при $p_1=1,013 \cdot 10^5$ Па і $T_2=373$ К.

Стадія 3 – ізотермічне розширення водяної пари при $T_2=373$ К від $p_1=1,013 \cdot 10^5$ Па до $p_2=0,5067 \cdot 10^5$ Па.

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = m \int_{293}^{373} \frac{C_p^{ж} dT}{T} + m \cdot \frac{\Delta H_2}{T_2} + n \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = \\
&= m \cdot C_p \cdot 2,303 \cdot \ln \frac{373}{293} + m \cdot \frac{\Delta H_2}{T_2} + n \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = \\
&= 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot \ln \frac{373}{293} + 2,7 \cdot \frac{2260,9 \cdot 10^3}{373} + \\
&+ \frac{2,7 \cdot 10^3}{18} \cdot 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1,0133 \cdot 10^5}{0,5066 \cdot 10^5} = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж / К}.
\end{aligned}$$

Значення ентропій речовин за стандартних умов (ΔS°) наведені у довідниках. Ентропія використовується для визначення **можливості протікання самочинного процесу в ізольованій системі**:

В ізольованій системі самочинно можуть відбуватися процеси тільки зі зростанням ентропії ($\Delta S > 0$). При досягненні системою максимального значення ентропії система переходить в стан хімічної рівноваги.

Приклад 7.

Визначити можливість протікання процесу $C_2H_2 + 2H_2O(ж) = CH_3COOH(ж) + H_2$ в ізольованій системі за стандартних умов.

Розв'язання.

Умовою можливості відбування самочинного процесу в ізольованій системі є виконання нерівності $\Delta S > 0$. Для розв'язання задачі використаємо значення стандартних абсолютних ентропій речовин, що наведені в довідниках.

$$\begin{aligned}
\Delta S_r^0 &= S^0_{CH_3COOH} + S^0_{H_2} - S^0_{C_2H_2} - 2S^0_{H_2O} = 130,68 + 159,94 - 200,96 - 2 \cdot 69,99 = \\
&= -50,02 \text{ Дж / (моль } \cdot K \text{)}.
\end{aligned}$$

$\Delta S < 0$ – самочинний процес неможливий.

Енергія Гіббса и енергія Гельмгольца

За допомогою термодинамічної функції ентропії можна відповісти на питання о можливості відбування самочинного процесу в ізольованій системі. В замкненій системі для відповіді на питання про можливість самочинного протікання процесу використовують дві термодинамічні функції – **енергію Гіббса (G)** і **енергію Гельмгольца (F)**.

$$G = H - T \cdot S,$$

$$F = U - T \cdot S.$$

Енергія Гіббса використовується для визначенні можливості самочинного протікання процесу за сталих P і T , тому її інколи називають **ізобарно-ізоермічним потенціалом**. Енергія Гельмгольца використовується для визначенні можливості самочинного протікання процесу за сталих V і T , тому її інколи називають **ізохорно-ізоермічним потенціалом**.

Умовою самочинного протікання процесу при сталому тиску і температурі буде нерівність $\Delta G < 0$. Тобто, в системах зі сталими тиском та температурою самочинно протікають процеси, що супроводжуються зменшенням енергії Гіббса..

Умовою самочинного протікання процесу при сталому об'ємі і температурі буде нерівність $\Delta F < 0$. Тобто, в системах зі сталими об'ємом та температурою самовільно протікають процеси, що супроводжуються зменшенням ізохорно-ізотермічного потенціалу.

Висновки щодо самовільного протікання процесів при $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$ є основним формулюванням другого закону термодинаміки стосовно хімічних процесів. Якщо значення ΔG і ΔF позитивні, то процес не протікає. В умовах рівноваги $\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$, а G і F мають мінімальні значення.

Розрахунок зміни термодинамічних потенціалів у хімічних реакціях

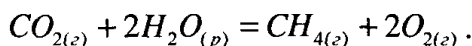
Для визначення ΔG хімічної реакції можна використати рівняння, аналогічне з розрахунком ΔH :

$$\Delta G_{p-цїї} = \sum \Delta G_{прод.} - \sum \Delta G_{вхв.р.}$$

Значення енергій Гіббса утворення речовин за стандартних умов (ΔG_{298}^0) наведені у довідниках.

Приклад 8.

Визначити можливість протікання реакції:



За стандартних умов при сталому тиску.

Розв'язання.

Розрахуємо ΔG_{298}^0 для реакції і визначимо можливість її протікання. Стандартні ізобарні потенціали утворення речовин реакції становлять:

$$\Delta G_{298}^0(CO_{2(z)}) = -394,4 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{298}^0(H_2O_{(p)}) = -237,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0(CH_{4(z)}) = -50,85 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{298}^0(O_{2(z)}) = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0(p-цїї) &= (\Delta G_{298}^0(CH_{4(z)}) + 2\Delta G_{298}^0(O_{2(z)})) - \\ &\quad - (\Delta G_{298}^0(CO_{2(z)}) + 2\Delta G_{298}^0(H_2O_{(p)})); \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^0(p-цїї) = -50,85 - (-394,4 - 2 \cdot 237,4) = 818,35 \text{ кДж/моль}.$$

Одержано позитивне значення ΔG , тобто при даній температурі цей самочинне відбування процесу не можливе.

РОЗДІЛ 2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ

Тема 4. Термодинамічна теорія фазових рівноваг

Усі системи, що існують в природі, можна умовно поділити на *гомогенні та гетерогенні*.

Гомогенними називаються однофазні системи, окремі частини яких однакові за властивостями та складом. Прикладом гомогенних систем є ненасичені розчини, суміші газів, кристали будь-якої речовини.

Гетерогенними називаються системи, які мають поверхню розділу та складаються з двох або більше фаз. Прикладом гетерогенних систем є насичений розчин солі в рівновазі з її кристалами, вода в рівновазі з льодом, рідка вода в рівновазі з льодом та парою.

Фазою називається сукупність частинок системи, однакових за складом та фізико-хімічними властивостями, що відокремлені від інших частин системи видимою поверхнею розділу. Наприклад, гомогенна система з суміші газів азоту та кисню - є однофазною, система "нафталін - пари нафталіну" є двофазною, а система "лід - рідка вода - водяна пара" - є трифазною.

Рівновага у гетерогенних системах, у яких не проходить хімічна взаємодія між компонентами, а здійснюються лише **фазові переходи**, називається **фазовою рівновагою**. До фазових відносяться рівноваги, що виникають між фазами в гетерогенних системах у результаті протікання процесів плавлення, кристалізації, сублімації, розчинення тощо.

Компонентом називається хімічно однорідна складова частина системи, яка може бути виділена з системи та існувати в ізольованому стані тривалий час. Трифазна гетерогенна система лід - рідка вода - водяна пара складається з одного компонента (води) і є однокомпонентною. Розчин хлориду натрію у воді є двокомпонентною системою.

Найменше число компонентів (складових частин) системи, достатнє для утворення всіх її фаз, називається **числом незалежних компонентів**. **Якщо в системі між компонентами відбуваються хімічні реакції, то число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів (числу складових частин системи) мінус число хімічних реакцій, що протікають у даній системі.**

Приклад 9.

Визначити число незалежних компонентів в гетерогенній системі:



Розв'язання.

Система складається з трьох основних частин (компонентів), а число незалежних компонентів рівне двом, оскільки в системі протікає одна хімічна реакція.

Припустимо, що ми маємо гетерогенну систему, яка містить **K** незалежних компонентів і складається з **Φ** фаз, що знаходяться в рівновазі між собою. Для даної гетерогенної системи **правило фаз Гіббса**, що пов'язує число фаз і незалежних компонентів з числом ступенів вільності системи **C** в стані рівноваги, виражається рівнянням:

$$\Phi + C = K + 2,$$

де **Φ** - число фаз;

K - число незалежних компонентів;

C - число ступенів вільності.

Число ступенів вільності C дорівнює числу умов (температура, тиск, концентрація), які можна довільно змінювати до певних меж, не змінюючи числа чи виду фаз системи. Наприклад, змінюючи температуру і концентрацію ненасиченого розчину до певної межі, ми не змінимо кількості фаз у системі. Поява осаду (нової фази) не буде спостерігатись. Отже, ненасичений розчин є системою з двома ступенями вільності. А рівновага в гетерогенній системі "лід ↔ вода ↔ водяна пара" існує лише в строго заданих умовах (температура, тиск). Незначна зміна одного з параметрів призведе до зникнення однієї з фаз. Таким чином, дана гетерогенна система не має жодного ступеня вільності. **Число ступенів вільності** можна визначити з рівняння Гіббса:

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

Для конденсованих систем, що складаються лише з рідких і твердих фаз, рівняння Гіббса матиме вигляд:

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

У даному випадку не враховується тиск, оскільки він не впливає на рівновагу між рідкими і твердими фазами.

Приклад 10.

Визначити число ступенів вільності в гетерогенній системі:



Розв'язання.

Система містить два незалежних компонента (дивись приклад 10). Тоді за рівнянням Гіббса:

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

Тобто система має одну ступінь вільності.

Гомогенні та гетерогенні системи класифікують:

- за числом фаз - **однофазні, двофазні, трифазні**;
- за числом незалежних компонентів - **однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні**;
- за числом ступенів вільності як **інваріантні** або безваріантні ($C = 0$), **моноваріантні** або одноваріантні ($C = 1$), **біваріантні** або двоваріантні ($C = 2$), **триваріантні** ($C = 3$).

Тема 5. Однокомпонентні системи

Розглянемо однокомпонентну систему на прикладі води. Враховуючи значення числа фаз, за формулою $C = K + 2 - \Phi$ визначимо можливі значення числа ступенів вільності:

$\Phi = 1$ (лід, рідка вода, водяна пара) $C = 1 + 2 - 1 = 2$, система біваріантна;

$\Phi = 2$ (лід ↔ рідка вода, рідка вода ↔ водяна пара, лід ↔ водяна пара), $C = 1 + 2 - 2 = 1$, система моноваріантна;

$\Phi = 3$ (лід ↔ рідка вода ↔ водяна пара), $C = 1 + 2 - 3 = 0$, система безваріантна.

Для вивчення рівноваг у гетерогенних системах використовують **фазові діаграми** або **діаграми стану**. Ці діаграми виражають залежність стану системи (фазових рівноваг в ній) від зовнішніх умов і складу системи.

Оскільки стан рівноваги в однокомпонентних системах визначається двома ступенями вільності (температура, тиск), то діаграми стану таких систем будують в координатах тиск — температура. Діаграма стану води зображена на рис. 17.

Криві ОС, ОА і лінія ОВ ділять все поле діаграми на три фазові поля -поле твердої, рідкої і пароподібної фаз. Будь-яка точка на кожному з фазових полів характеризує однофазну систему, що має два ступені вільності. Крива ОС вказує на залежність тиску насиченої пари над водою від температури. Найвище значення тиску насиченої пари над водою спостерігається за критичної температури (374 °С). Крива ОА характеризує залежність тиску насиченої пари над льодом від температури, а лінія ОВ — залежність температури плавлення льоду від зовнішнього тиску.

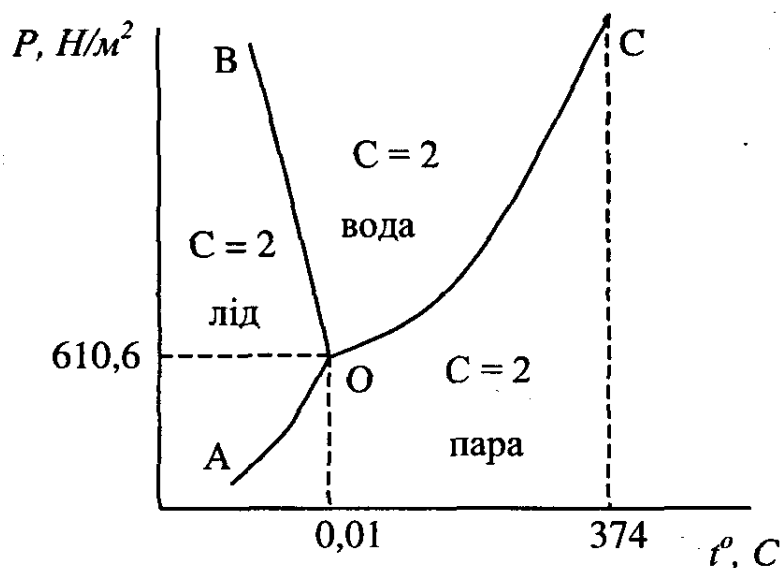


Рис. 3. Діаграма стану води.

Лінії ОС, ОА і ОВ, що ділять все фазове поле на діаграмі на три фазові поля, представляють двофазний стан води. Кожна з цих ліній характеризує рівновагу між двома фазами. Система моноваріантна, тобто в даному випадку, щоб не змінити числа чи виду фаз, можна змінювати до певних меж лише один з параметрів: температуру або тиск.

У точці О на діаграмі в рівновазі одночасно знаходяться всі три фази. Цю точку називають потрійною. Число ступенів вільності в потрійній точці дорівнює нулю (система безваріантна). Лише при строго заданих умовах (за температури 0,010 °С і тиску 4,579 мм рт. ст.), всі три фази можуть існувати в рівновазі. Незначена зміна одного з цих параметрів призводить до зникнення однієї або двох фаз.

Фазові переходи в однокомпонентних системах.

У рівноважній системі, що складається з кількох фаз чистої речовини, можливі переходи з однієї фази в іншу – плавлення, випаровування, сублімація, перехід з однієї фази в іншу. Ці процеси характеризуються певним тепловим ефектом ΔH , стрибкоподібною зміною об'єму ΔV і ентропії ΔS при безперервності ізобарного потенціалу ($\Delta G = 0$). Це **фазові переходи першого роду або агрегатні перетворення**.

Для опису всіх агрегатних перетворень індивідуальних речовин застосовується рівняння **Клаузіуса-Клапейрона**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T \cdot (V_2 - V_1)},$$

де $\Delta H_{ф.н.}$ – зміна ентальпії при фазовому переході.

Для процесів випаровування при температурах, далеких від критичних, об'єм газу у кілька сот разів перевершує об'єм рідини, тому останнім можна знехтувати і вважати у рівнянні Клаузіуса-Клапейрона. Тоді $V_2 - V_1 = V_{газа}$. У цих же умовах пару можна розглядати як

ідеальний газ, об'єм якого $V_{газа} = \frac{R \cdot T}{p}$. Після відповідних підстановок одержуємо:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{випарування}} \cdot p}{R \cdot T^2}.$$

Приклад 11.

Питома теплота випарування етанолу дорівнює 887,64 кДж/кг. Тиск насиченої пари етанолу за $T_1 = 343$ К дорівнює $0,721 \cdot 10^5$ Па. Визначити тиск пари етанолу при $T_2 = 353$ К.

Розв'язання.

Розділімо перемінні і проінтегруємо рівняння $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{випарування}} \cdot p}{R \cdot T^2}$ в межах від T_2 до T_1 .

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right).$$

Газова стала має розмірність Дж/(моль К), тому підставимо значення теплоти випарування в Дж/моль.

$$\lg p_2 = \frac{887,64 \cdot 46 \cdot (353 - 343)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 343 \cdot 353} + \lg 0,721 \cdot 10^5 = 4,876.$$

$$p_2 = 0,751 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Існують також **фазові переходи другого роду**, для яких характерна не тільки рівність ізобарних потенціалів, але і рівність об'ємів і ентропій співіснуючих фаз:

$$\Delta G = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = 0.$$

Такі перетворення не супроводжуються тепловим ефектом, але характеризуються зміною теплоємності, коефіцієнта теплового розширення, стиснення. До них відносяться переходи феромагнітних тіл у парамагнітні при температурі, яка називається точка Кюрі, переходи металів у надпровідний стан, перетворення гелію I (звичайна рідина) у гелій II (надтеплопровідна, надтекуча рідина).

Тема 6. Двокомпонентні та багатоконпонентні системи. Розчини

Прикладом двокомпонентних систем є ненасичені розчини, що складаються з розчинника і однієї розчиненої речовини, розплаву двох солей, сплаву з двох металів.

Розрахуємо можливе число ступенів вільності для двокомпонентних систем ($K = 2$):

$$\Phi = 1, \quad C = 2 + 2 - 1 = 3;$$

$$\Phi = 2, \quad C = 2 + 2 - 2 = 2;$$

$$\Phi = 3, \quad C = 2 + 2 - 3 = 1;$$

$$\Phi = 4, \quad C = 2 + 2 - 4 = 0.$$

Звідси можна зробити висновок, що найбільше число ступенів вільності для двокомпонентних систем рівне трьом при $\Phi = 1$ (температура, тиск і концентрація одного з компонентів), а найбільше число фаз, що знаходяться в рівновазі - 4 (дві тверді фази одного і другого компонентів, рідка фаза і пара). Для побудови діаграми стану двокомпонентної системи потрібно користуватись трьома осями координат: температура, тиск, концентрація одного з компонентів.

При дослідженні конденсованих систем, що складаються лише з рідких і твердих фаз, тиск практично не впливає на стан рівноваги між фазами. Фазова діаграма спрощується. Її будують у координатах "температура – концентрація" одного з компонентів. Концентрація другого компоненту є залежною величиною і рівна: $C_2 = 100\% - C_1$.

Прикладами конденсованих двокомпонентних систем можуть бути сплави двох металів.

Одним із методів вивчення сплавів є **термічний аналіз**, що ґрунтується на визначенні температур фазових перетворень. Наведемо приклади трьох діаграм, побудованих за даними термічного аналізу.

Діаграма стану двокомпонентної системи *Bi - Cd*

Точка А відповідає температурі плавлення чистого вісмуту, точка В - температурі плавлення чистого кадмію (рис. 4). Крива АЕ характеризує температуру кристалізації вісмуту залежно від вмісту в системі кадмію. Крива ВЕ характеризує температуру кристалізації кадмію від вмісту в системі вісмуту. У точці Е кристалізуються обидва метали. Ця точка називається точкою евтектики. Лінія АЕВ - лінія ліквідуса. Лінія DC - лінія солідуса. Розглянутий вид діаграми *Bi - Cd* утворюють метали, що необмежено розчинні один в одному в рідкому стані та не утворюють між собою хімічних сполук.

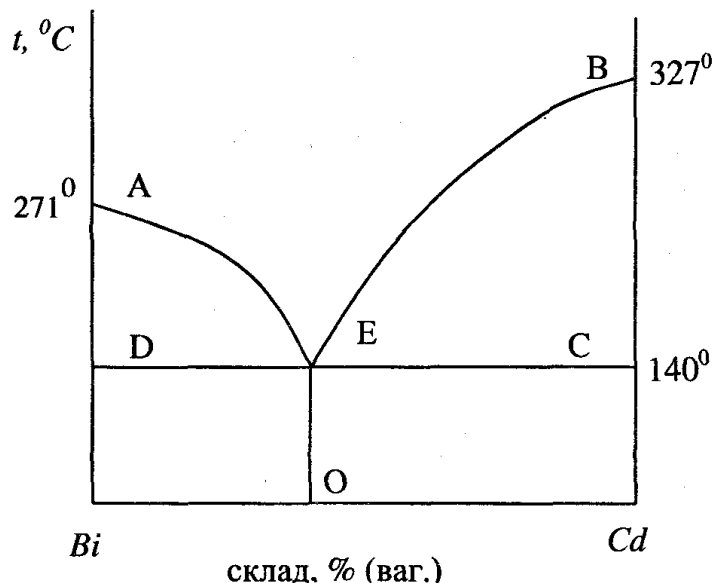


Рис. 4. Діаграма стану двокомпонентної системи.

Діаграма стану двокомпонентної системи, компоненти якої утворюють хімічну сполуку

Припустимо, що два метали *A* і *B* утворюють між собою хімічну (інтерметалічну) сполуку складу A_mB_n , де *m* і *n* - цілі числа. Діаграма стану для цього типу сполук наведена на рис. 5. Цю діаграму можна розділити на дві діаграми: діаграма системи *A - A_mB_n* і діаграма системи $A_mB_n - B$.

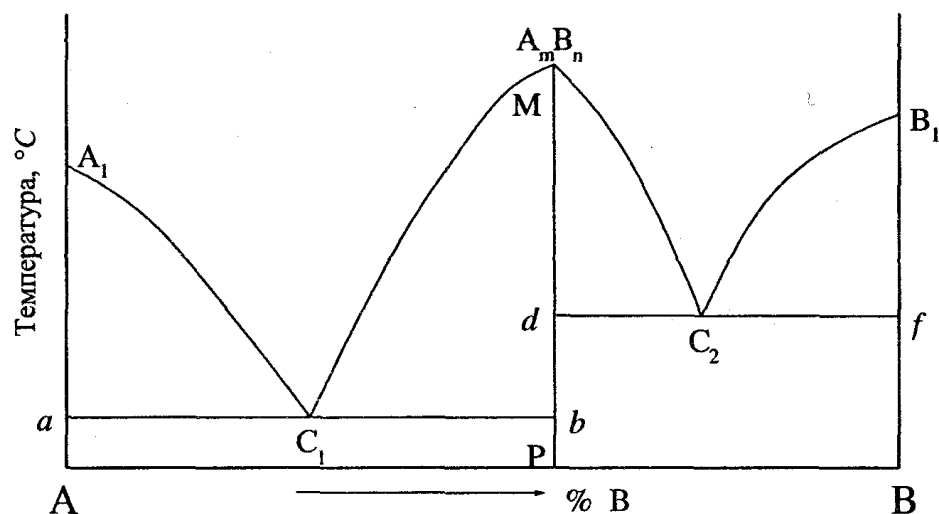


Рис. 5. Діаграма стану двокомпонентної системи, коли компоненти утворюють хімічну сполуку.

У лівій частині діаграми лінією ліквідуса є крива A_1C_1M , лінією солідуса - пряма aC_1b . Точка C_1 є точкою евтектики. Подібно, в правій частині діаграми крива MC_2B_1 , - лінія ліквідуса, пряма dC_2f - лінія солідуса; точка C_2 - точка евтектики.

Діаграма стану системи двох компонентів, що необмежено розчинні між собою як у рідкому, так і в твердому станах

Цей вид діаграм відповідає такій системі двох компонентів, які утворюють *тверді розчини*. Рентгеноструктурним аналізом встановлено існування двох типів твердих розчинів: заміщення і включення. У розчинах заміщення атоми або іони одного металу заміщують у кристалічній решітці атоми або іони іншого металу. Ці тверді розчини утворюють метали, які мають невеликі відмінності в розмірах атомів. Наприклад, $Cu-Ni$, $Fe-Ni$, $Ag-Au$. Розчини

включення утворюють метали з неметалами, такими як азот, водень, вуглець та ін. Атоми неметалу розташовуються в проміжках між атомами металу. Дані рентгеноструктурних досліджень свідчать, що тверді розчини є системами однофазними.

Прикладом діаграми двох компонентів, що утворюють тверді розчини, є діаграма стану системи "мідь - нікель" (рис.6).

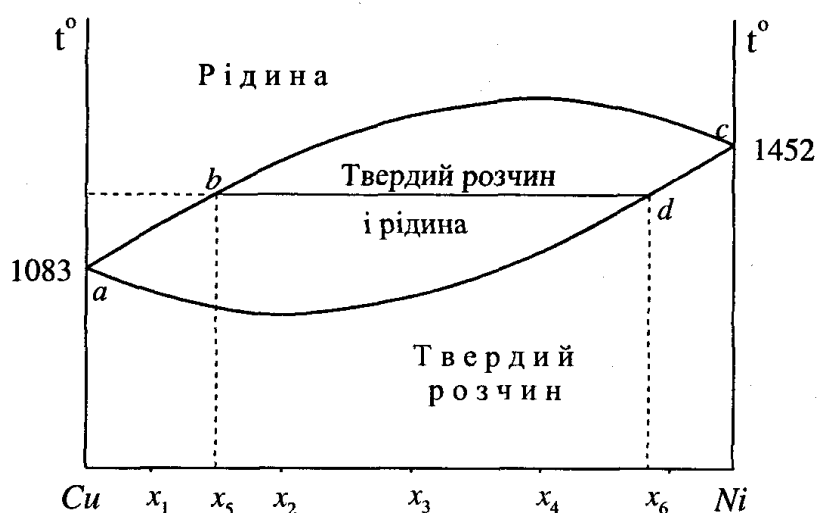


Рис.6. Діаграма стану двокомпонентної системи, коли компоненти утворюють твердий розчин.

Точка *a* відповідає температурі кристалізації міді, а точка *c* - температурі кристалізації нікелю. Крива *abc* є лінією ліквідуса, а крива *adc* - є лінією солідуса. Вище лінії ліквідуса система знаходиться в розплавленому стані, а нижче лінії солідуса - у твердому стані. У полі між лініями ліквідуса і солідуса існує суміш рідкої та твердої фаз.

Наявність двох кривих на діаграмі стану вказує на те, що склад твердого і рідкого розчинів, що знаходяться у рівновазі при даній температурі, неоднаковий. Наприклад, рідкому розчину складу $b(x_5)$ відповідає твердий розчин складу $d/(x_6)$. Рідкий розчин збагачений компонентом з нижчою температурою плавлення, а твердий розчин - більш тугоплавким компонентом.

Зв'язок між видом діаграми стану і властивостями сплавів

Досліджуючи залежність між складом сплаву, його структурою, що виражається діаграмою стану і властивостями сплавів, М.С.Курнаков розробив діаграми "склад-властивості". Такі діаграми є однією з найважливіших характеристик фізико-хімічного аналізу, розробленого М.С.Курнаковим.

Властивості сплавів у вигляді механічних сумішей займають проміжне місце між властивостями окремих металів, що утворюють суміш. Як правило, обробка сплавів різанням у вигляді сумішей проходить легше, ніж чистих металів. Найкращі ливарні властивості мають евтектичні сплави.

При утворенні твердих розчинів, властивості сплавів змінюються у порівнянні з чистими компонентами. Так, твердість і міцність твердого розчину завжди більша від середньої величини цих властивостей для чистих компонентів. Наприклад, сплави золота з міддю і золота зі сріблом значно твердіші від чистого золота. Це використовується в технології сплавів дорогоцінних металів. Чисті золото і срібло занадто м'які, через що швидко зношуються. Важливим є те, що використання сплавів золота з міддю чи срібла з міддю в різних технологіях сприяє економії дорогоцінних металів.

Високий електричний опір твердих розчинів, у порівнянні з чистими металами, дає можливість використовувати тверді розчини як цінні матеріали для виготовлення електронагрівних спіралей, реостатів, вимірювальних приладів.

Для сплавів у вигляді хімічних сполук характерним є висока твердість та крихкість у порівнянні з чистими металами. Особливо високу твердість мають карбіди вольфраму, танталу, титану. Такі карбіди використовуються у виробництві ріжучого інструменту. У вуглецевих інструментальних сталях носієм твердості є карбід заліза, а в легованих - карбіди заліза, хрому, вольфраму та ін.

Термодинаміка фазових переходів

У природі існують **чотири типи фазових переходів**: **плавлення** (перехід речовини з твердої фази у рідку), **випаровування** (перехід речовини з рідкої фази у газоподібну), **сублімація** (перехід речовини з твердої фази у газоподібну) і **поліморфні перетворення** (перехід речовини з одної кристалічної форми в іншу). Фазові переходи супроводжуються відповідними тепловими ефектами. Їх називають теплотою плавлення, теплотою випаровування, теплотою сублімації, теплотою поліморфного перетворення. Теплові ефекти фазових перетворень можуть бути вираховані за **рівнянням Клаузіуса-Клапейрона**. Для процесів випаровування і сублімації використовують рівняння:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{випаровування}} \cdot p}{R \cdot T^2}.$$

Для процесів плавлення і поліморфного перетворення теплові ефекти знаходять за рівнянням:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T \cdot (V_2 - V_1)},$$

Для прикладу розглянемо процес плавлення. Для більшості речовин $V_p > V_{тв}$ і $V_p - V_{тв} > 0$ і $\Delta H_{пл.} > 0$. Тому $dp/dT > 0$, тобто температура плавлення зростає із збільшенням тиску. Одним з небагатих виключень є вода, для якої $V_p < V_{тв}$.

Знаючи мольні об'єми речовин у рідкому і твердому станах і знайшовши дослідним шляхом залежність dp/dT , за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона можна розрахувати теплоту плавлення.

Різновидом дво або багатокомпонентних систем є розчини.

Розчини

Розчин - це однофазна гомогенна система, яка складається з двох або більше компонентів і продуктів їх взаємодії. Розчини бувають ненасиченими, насиченими, перенасиченими.

Насиченим називається розчин, який знаходиться в динамічній рівновазі з кристалами розчиненої речовини. В ненасиченому розчині концентрація розчиненої речовини менша, ніж у насиченому, а в перенасиченому - більша, ніж у насиченому. Перенасичені розчини є термодинамічно не стійкими системами.

Способи вираження складу розчинів наступні.

1. Масова частка розчиненої речовини або відсоткова концентрація. Масова частка розчиненої речовини виражається відношенням маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$\omega = \frac{m(p - ни)}{m(p - ну)} \cdot 100\% .$$

Масова частка розчиненої речовини, виражена у відсотках, вказує, скільки масових частин розчиненої речовини міститься у 100 масових частинах розчину.

2. Молярна концентрація. Молярна концентрація визначається відношенням кількості речовини n (числа молів) до об'єму розчину, вираженого в літрах:

$$C_m = \frac{n(речовини)}{V(розчину)} .$$

Молярна концентрація вказує, скільки молів розчиненої речовини знаходиться в одному літрі розчину.

3. Молярна концентрація еквівалента. Молярна концентрація еквівалента визначається відношенням числа еквівалентів (v) розчиненої речовини до об'єму розчину, вираженого у літрах:

$$C_N = \frac{v(p - ни)}{V(розчину)} .$$

4. Моляльність. Моляльність визначається відношенням кількості речовини до маси розчинника, вираженого в кілограмах:

$$C_m = \frac{n(p - n_i)}{m(\text{розчинника})}, C_m = \frac{m(p - n_i) \cdot 1000}{m(p - k_a) \cdot M}.$$

Молярність вказує, скільки молів розчиненої речовини міститься в 1 кг (1000 г) розчинника.

5. **Мольна частка** розчиненої речовини N_2 . Мольна частка розчиненої речовини визначається відношенням числа молів розчиненої речовини до загального числа молів розчиненої речовини і розчинника. Нехай n_1 - число молів розчинника;

n_2 - число молів розчиненої речовини;

N_1 , - мольна доля розчинника;

N_2 - мольна доля розчиненої речовини.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Сума мольних долей розчинника і розчиненої речовини у розчині рівна одиниці: $N_1 + N_2 = 1$

Теплові ефекти при розчиненні

Процес розчинення складається з двох стадій:

1) руйнування кристалічної решітки речовини з тепловим ефектом ($\Delta H_{\text{кр.гратки}}^0$);

2) сольватація (гідратація) частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника з тепловим ефектом ($\Delta H_{\text{сольватації}}^0$)

Сумарний тепловий ефект реакції розчинення дорівнює:

$$\Delta H_{\text{розчинення}}^0 = \Delta H_{\text{кр.гратки}}^0 + \Delta H_{\text{сольв.}}^0.$$

Руйнування кристалічної решітки розчиненої речовини супроводжується поглинанням енергії. Гідратація (сольватація) молекул розчиненої речовини молекулами розчинника супроводжується виділенням енергії. Співвідношення цих двох ефектів визначає тепловий ефект розчинення. Якщо на руйнування кристалічної решітки речовини затрачується менше енергії, ніж кількість енергії, що виділяється при сольватації (гідратації), то тепловий ефект розчинення є позитивним. У випадку, коли величина енергії руйнування кристалічної решітки більша від енергії сольватації, то тепловий ефект розчинення є негативним.

Розчинність газів

Розчинність газів у рідинах залежить від природи газу та розчинника, тиску, температури.

Розчинність газів підлягає **закону Генрі**:

$$C = kp,$$

де C - концентрація газу в розчині; k - постійна Генрі; p - тиск. Підвищення температури призводить до зменшення розчинності газу.

Розподіл речовини між двома розчинниками, що не змішуються між собою

Прикладом двох речовин, що не змішуються між собою, є вода і бензол. Якщо до цієї системи додати певну кількість речовини, що має гідрофільні властивості, то її концентрація у воді буде більшою, ніж у бензолі, $C_2 > C_1$. У випадку додавання речовини, що має гідрофобні

властивості, навпаки, концентрація її у бензолі буде вищою, ніж у воді, $C_1 > C_2$ (рис.21). Незалежно від кількості розчиненої речовини, відношення її концентрацій у двох розчинниках є сталою величиною. Розподіл речовини між двома розчинниками характеризується *коефіцієнтом розподілу k* :

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

На законі розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються між собою, базується екстракція речовин.

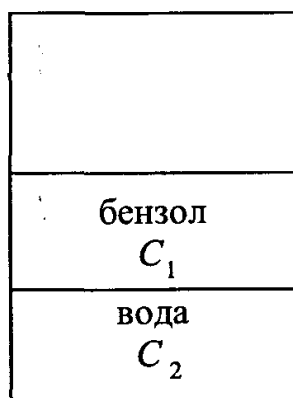


Рис.7. Розподіл розчиненої речовини між двома розчинниками.

Температура кипіння двох рідин, що необмежено змішуються між собою

Розглянемо систему двох рідин, що необмежено змішуються між собою. Рідина кипить при різних температурах, тому що тиск їх насиченої пари при даній температурі різний. Рідина з вищим тиском насиченої пари кипить при нижчій температурі, а рідина з нижчим тиском насиченої пари - при вищій температурі. Розглянемо діаграму "температура кипіння - склад суміші двох рідин A і B (рис.8).

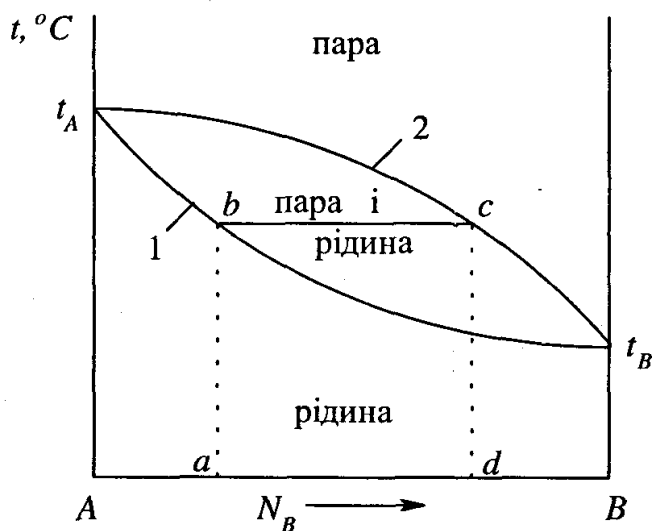


Рис.8. Діаграма складу суміші двох рідин A і B - температура кипіння: N_B - мольна доля компонента B в суміші.

Склад суміші виражений у мольних долях. Рідина A має вищу температуру кипіння, а рідина B - нижчу. Крива 1 на діаграмі визначає температуру кипіння суміші в залежності від

складу системи, а крива 2 - залежність складу насиченої пари від температури кипіння суміші. Ці криві на діаграмі обмежують три області. При температурах, що знаходяться нижче кривої 1, компоненти суміші знаходяться в рідкому стані, а вище від кривої 2 - в пароподібному стані. Область між кривими 1 і 2 відповідає гетерогенній рівновазі "рідина - пара".

Допустимо, що первинний склад суміші двох рідин визначається точкою *a*. Якщо рідину довести до кипіння, то вона закипить при температурі, що відповідає точці *b*. Рівноважна з рідиною пара має ту ж температуру *c*, але склад її відповідає точці *d*. Склад рідкої та газоподібної фаз, що знаходяться в рівновазі, неоднаковий. Газова фаза збагачена компонентом з нижчою температурою кипіння, а рідка фаза - з вищою температурою кипіння, що відповідає першому закону Коновалова. На відмінності складу рідких сумішей з рівноважною парою заснована перегонка, тобто розділення рідких сумішей на складові компоненти. При конденсації пари система збагачується компонентом з нижчою температурою кипіння. При послідовному вилученні з киплячої рідший переважно компонента *B*, суміш буде збагачуватись компонентом *A*. На діаграмі точка *a* буде послідовно переміщуватись до точки *A*.

Щоб виділити легший компонент, використовують **фракційну перегонку**. Суть цієї перегонки полягає в тому, що конденсат легшого компонента постійно вилучають із системи, а суміш послідовно збагачується більш високо-киплячим компонентом *A*. Повторюючи багаторазово цей процес, одержують практично чистий компонент *B*. Процес фракційної перегонки є складним і трудомістким. Тому в промисловості проводять фракційну перегонку безперервним способом, який називається **ректифікацією**.

Деякі суміші рідин, при певному їх співвідношенні, мають однаковий склад рідкої та пароподібної фаз. Такі суміші називаються **азеотропними** і розділити їх перегонкою неможливо (**другий закон Коновалова**). Прикладом азеотропних сумішей є суміш етанолу з водою із вмістом етанолу 95,57 %, яка кипить при температурі 78,3 °C. Температура кипіння чистого етанолу становить 78,35 °C, а води 100 °C. Фракційна перегонка сумішей рідин, що утворюють азеотропні суміші, призводить до розділення їх на азеотропну суміш та один з компонентів.

Іноколи виникає потреба в абсолютизації одного з компонентів суміші. Для цього використовують допоміжні речовини. Наприклад, для одержання абсолютного етанолу з водного розчину використовують водовіднімаючі речовини (CuSO_4 , CaCl_2), які з водою утворюють кристалогідрати ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.

Тема 7 і 8. Хімічна рівновага в гомогенних системах. Хімічна рівновага в гетерогенних системах

При вивченні хімічних реакцій було відмічено, що у разі, коли при перебіганні процесу жоден з його продуктів не видаляється зі сфери реакції, то з часом система переходить у стан, у якому присутні як вихідні речовини, так і продукти реакції, а їхні концентрації не змінюються у часі. Про систему, яка знаходиться у такому стані, кажуть, що вона знаходиться у рівновазі, а концентрації реагентів та продуктів реакції, що відповідають цьому стану, називають рівноважними. На підставі великого експериментального матеріалу можна стверджувати, що реакції, які перебігають до кінця, складають, скоріше, виключення з усього різноманіття хімічних реакцій, такі реакції називають одnobічними або необоротними. Реакції, при перебіганні яких система переходить до рівноважного стану називають оборотними. Важливо відзначити, що стан рівноваги може бути досягнутий з двох сторін – проведенням як прямої,

так і зворотної реакції. У стані рівноваги постійно перебігає хімічна взаємодія, однак, у при цьому швидкості прямого і зворотного процесів однакові, тому видимих змін у системі не спостерігається. Хімічна рівновага динамічна: зі зміною зовнішніх умов вона зрушується, тобто якийсь час переважно буде перебігати прямий або зворотний процес, поки не буде досягнутий стан рівноваги, що відповідає новим умовам; якщо інтенсивність зовнішніх факторів, що впливають на сферу реакції, приймає вихідне значення, то і система повертається до вихідного стану.

Важливим для кількісного опису стану рівноваги є **закон дії мас***. Сучасна формулювання цього закону має такий вигляд:

відношення добутку рівноважних активностей (або летючостей для газів) продуктів реакції, що взяті у ступенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до такого ж добутку для вихідних речовин є для даної температури постійною величиною.

Цю величину називають термодинамічною константою хімічної рівноваги. Математичним виразом закону дії мас для деякої реакції, яку запишемо у загальному вигляді



є рівняння

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

де a – рівноважні активності реагентів та продуктів реакції. У тих випадках коли замість активності компонентів можна використовувати концентрацію, застосовують константу хімічної рівноваги, що виражена через рівноважні концентрації. Оскільки є декілька способів виразу складу хімічних систем, то існують і різні види таких констант, наприклад,

$$K_c = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b},$$

c – рівноважні молярні концентрації, K_c – константа хімічної рівноваги в молярній шкалі;

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b},$$

де x – рівноважні мольні частки компонентів, K_x – константа рівноваги в шкалі мольних часток;

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

p – рівноважні парціальні тиски компонентів, K_p – константа рівноваги, що виражена через парціальні тиски газоподібних компонентів.

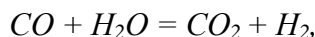
Для газових сумішей, поведінка яких підкоряється рівнянню Менделєєва–Клапейрона, константи рівноваги K_c , K_x , K_p , взаємопов'язані співвідношенням

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_x \cdot P^{(c+d)-(a+b)},$$

де P – загальний тиск у системі. Якщо сума стехіометричних коефіцієнтів реагентів та продуктів реакції однакова, тобто якщо $c + d = a + b$, то $K_p = K_c = K_x$.

Приклад 12.

Визначити склад газової суміші к моменту настання рівноваги для реакції:



Якщо відомо, що при $T=930$ К константа рівноваги $K_c=1$ і до початку реакції в суміші було по 1 моль CO і H_2O .

Розв'язання.

Припустимо, що до моменту настання рівноваги прореагувало x моль CO . Такім чином в стані рівноваги залишилось $(1-x)$ моль CO . Речовини реагують в еквівалентних кількостях, тому H_2O прореагувало також 1 моль і залишилось $(1-x)$ моль. В результаті реакції утворилось згідно з рівнянням реакції x моль CO_2 і H_2 . Прийmemo, що об'єм системи складає V , тоді концентрації речовин в момент рівноваги будуть становити:

$$c_{CO} = \frac{1-x}{V}, \quad c_{H_2O} = \frac{1-x}{V}, \quad c_{CO_2} = \frac{x}{V}, \quad c_{H_2} = \frac{x}{V}.$$

Константа рівноваги буде дорівнювати

$$K_c = \frac{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}{c_{CO} \cdot c_{H_2O}} = \frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (1-x)} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 1.$$

$x = 1$. $(1-x) = 1$. Тобто концентрації всіх речовин в стані рівноваги будуть дорівнювати $\frac{1}{2}$ моль.

Величина термодинамічної константи рівноваги є мірою здатності речовин вступати в хімічну реакцію. Цю здатність називають **хімічною спорідненістю**. У хімічній практиці широко застосовують поняття **стандартної хімічної спорідненості** ΔG^o , яка являє собою зміну енергії Гіббса реакції, коли вихідні активності (тиски або концентрації) усіх речовин, що приймають участь у реакції, дорівнюють одиниці

$$\Delta G_{p,T}^o = -RT \ln K .$$

Стандартна хімічна спорідненість є мірою віддаленості системи з одиничними активностями (тисками, концентраціями) всіх учасників реакції від стану рівноваги. Рівняння (6) пов'язує зміну стандартної енергії Гіббса реакції з константою рівноваги. Необхідно підкреслити, що величина ΔG^o характеризує властивості системи, в якій реагенти та продукти реакції знаходяться у стандартному стані. Якщо для деякої реакції $\Delta G_{p,T}^o < 0$, то вона за цих умов буде перебігати самочинно зліва направо з утворенням продуктів, якщо ж $\Delta G_{p,T}^o > 0$ – з права наліво з утворенням реагентів. Якщо компоненти, що утворюють систему знаходяться не у стандартному, а у заданому нерівноважному стані, то для визначення напрямку перебігання процесу використовується рівняння ізотерми хімічної реакції, яке для газофазної реакції має вигляд

$$\Delta G = RT \ln \frac{p'_C \cdot p'_D}{p'_A \cdot p'_B} - RT \ln K_p ,$$

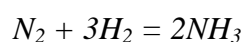
де p' – вихідні нерівноважні парціальні тиски компонентів.

Приклад 13.

Визначити стандартну хімічну спорідненість азоту до водню.

Розв'язання.

Азот з воднем реагують з утворенням аміаку:



$$\Delta G_r^o = 2 \cdot \Delta G_f^o(NH_3) - \Delta G_f^o(N_2) - 3 \cdot \Delta G_f^o(H_2) = 2 \cdot (-16,61) - 0 - 0 = -33,22 \text{ кДж/моль}.$$

Величина константи хімічної рівноваги залежить від температури. Ця залежність передається *рівнянням ізобари хімічної реакції*

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^o}{RT^2},$$

де ΔH^o – тепловий ефект реакції. Згідно з рівнянням ізобари, для ендотермічних реакцій, тобто при $\Delta H^o > 0$, підвищення температури призводить до росту константи рівноваги; для екзотермічних реакцій, що йдуть з виділенням теплоти, $\Delta H^o < 0$ і підвищення температури веде до зменшення константи рівноваги, тобто до зменшення ступеня перетворення речовин при реакції. Це рівняння також дозволяє розраховувати константи рівноваги при різних температурах, якщо відома константа при одній температурі і температурна залежність теплового ефекту реакції. У найпростішому випадку, коли величина ΔH^o залишається сталою у деякому температурному інтервалі, інтегрування рівняння ізобари реакції дає:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

За допомогою цього рівняння також, якщо відомі константи рівноваги при двох температурах, можна розрахувати тепловий ефект реакції.

Приклад 14.

При $T_1=500$ К K_p реакції $SO_2 + O_2 = SO_3$ дорівнює $588,9$ (н/м²)^{-0,5}. Тепловий ефект цієї реакції дорівнює $99,48$ кДж/моль. Визначити тепловий ефект реакції при $T_2=700$ К.

Розв'язання.

Для розв'язання задачі використаємо рівняння ізобари:

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln 588,9 + \frac{-99,48 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right) = -0,457$$

$$K_p(700) = 0,633 \text{ (н/м}^2\text{)}^{-0,5}$$

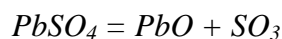
У випадку коли не можна прийняти сталість значення величини ΔH^o можна використати *рівняння Тьомкіна–Шварцмана*:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c').$$

$$\text{Де } M_0 = \lg \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T}, \quad M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} \quad \text{при } n \neq 0$$

Приклад 15.

На основі таблиць стандартних термодинамічних речовин розрахувати K_p реакції:



при $T=350$ К.

Розв'язання.

Задачу розв'язуємо за рівнянням Тьомкіна–Шварцмана.

Всі потрібні данні зведемо в таблицю.

Таблиця.

речовина	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Дж/(моль·К)		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
SO ₃ (г)	-393,46	256,42	57,36	26,88	-13,06
PbO (тв)	-218,02	69,50	44,38	26,75	—
PbSO ₄ (тв)	-916,95	147,38	45,89	129,80	16,79

$$\text{При } T=350 \text{ К} \quad M_0 = \lg \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T} = \lg \frac{350}{298} - 1 + \frac{298}{350} = 0,0196;$$

$$M_1 = \frac{T^1}{1(1+1)} + \frac{298^{1+1}}{(1+1)350} - \frac{298^1}{1} = 6,5;$$

$$M_{-2} = \frac{T^{-2}}{(-2)(-2+1)} + \frac{298^{-2+1}}{(-2+1)350} - \frac{298^{-2}}{-2} = 1840.$$

$$\Delta H_{298}^0(r) = \Delta H_{298}^0(SO_3) + \Delta H_{298}^0(PbO) - \Delta H_{298}^0(PbSO_4) =$$

$$(-395,46 - 218,02 + 916,95) = 304,24 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{298}^0(r) = S_{298}^0(SO_3) + S_{298}^0(PbO) - S_{298}^0(PbSO_4) =$$

$$(-256,42 + 69,50 - 147,38) = 178,54 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\Delta a = a(SO_3) + a(PbO) - a(PbSO_4) = 57,36 + 44,38 - 45,89 = 49,37.$$

$$\Delta b = b(SO_3) + b(PbO) - b(PbSO_4) = (26,78 + 27,75 - 129,80) \cdot 10^3 = -76,17 \cdot 10^3.$$

$$\Delta c' = c'(SO_3) + c'(PbO) - c'(PbSO_4) = (-13,06 - 16,79) \cdot 10^5 = -29,85 \cdot 10^5.$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') =$$

$$= 304,24 - 350 \cdot 178,36 - 350 \cdot (0,0196 \cdot 49,37 - 6,5 \cdot 76,17 \cdot 10^3 - 18,4 \cdot 29,85 \cdot 10^5) =$$

$$= 241,56 \text{ кДж/моль.}$$

$$\lg K_p = \frac{-\Delta G_T^0}{2,303RT} = \frac{-241,56 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 350} = -36,04.$$

$$K_p = p_{SO_3} = 1,10 \cdot 10^{-36} \text{ Па.}$$

РОЗДІЛ 4 . ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Тема 9. Електродна рівновага. Електрохімічні кола

При перебіганні більшості хімічних реакцій відбувається перехід електронів від одних частинок до інших. При хаотичному тепловому русі молекул реагентів їх зіткнення неупорядковані, тому перехід електронів відбувається у різних напрямках. Внаслідок цього енергія, що виділяється при такому перебіганні хімічної реакції, як правило, розсіюється у вигляді теплоти. Для того, щоб теплову енергію хімічної взаємодії перетворити в електричну, рух електронів необхідно упорядкувати. Для досягнення цього потрібно змінити умови перебігання реакції. Необхідно, щоб реагенти були розділені просторово і між ними існував електричний контакт у вигляді, наприклад, металевого провідника.

Пристрій, що призначений для отримання електричної енергії за рахунок перебігання хімічної реакції, називається хімічним джерелом струму або електрохімічним (гальванічним) елементом або колом.

Гальванічний елемент складається з двох напівелементів або електродів, кожний з яких складається з провідників різного типу електропровідності (провідники першого та другого роду) та містить, як правило, окиснену та відновлену форму деяких сполук або елементів. Якщо обидва електроди, що складають елемент, знаходяться в одному розчині, то елемент називають **колом без переносу**, якщо ж електроди просторово роз'єднані, тобто знаходяться в різних розчинах, що мають електролітичний контакт, то елемент називають **колом з переносом**. Усі елементи в залежності від процесів, що перебігають в них, можуть бути розділені на **хімічні та концентраційні**. Концентраційне коло складають однакові електроди, але з різницею у активності іонів у розчинах, активності металу в металевих частинах напівелементів, або тиску газу в газових електродах. Хімічні кола утворюють електроди, що оборотні до різних іонів. Елемент є **правильно розімкнутим**, якщо на його кінцях знаходяться провідники, що виготовлені з однакового металу.

При схематичному записі електрохімічного елемента використовують наступні правила:

- 1) різні фази електрохімічного елемента відокремлюються друг від друга вертикальною рисою; речовини, що входять до складу однієї фази записуються через кому;
- 2) ліворуч записують електрод, на якому перебігає процес окиснення (цей електрод називають катодом або негативним електродом), праворуч записують електрод, на якому відбувається відновлення (це анод або позитивний електрод);
- 3) якщо розчини контактують через пористу перегородку їх розділяють вертикальною рисою; якщо для з'єднання електродів використовується електролітичний міст у записі використовують подвійну вертикальну риску.

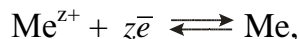
Найважливішою характеристикою електрохімічного елемента є його електрорушійна сила (ЕРС), що позначається буквою *E* та вимірюється у вольтах. ***ЕРС дорівнює різниці потенціалів правильно розімкнутого кола елемента, що знаходиться в рівновазі, тобто, коли в колі елемента електричний струм відсутній.*** Якщо замкнути електроди, то в колі

буде протікати струм, і різниця потенціалів елемента, яку називають напругою, буде менше за ЕРС на величину падіння напруги на внутрішньому опорі елемента. Вимірювання ЕРС проводять компенсаційним методом, згідно з яким невідому ЕРС компенсують протилежно спрямованою зовнішньою різницею потенціалів з відомим значенням напруги V . У момент компенсації в елементі протікає струм, що нескінченно мало відрізняється від нуля, і $E = -V$. При зміні величини зовнішньої різниці потенціалів, наприклад, при $E > V$ в системі перебігають прямі (самодовільні) процеси, при $E < V$ реакція в елементі перебігає у зворотньому напрямі.

Фізико-хімічний метод дослідження розчинів, заснований на вимірюванні ЕРС електрохімічних кіл, називають **потенціометрією**. Потенціометричним методом можна визначати коефіцієнти активності електролітів, константи дисоціації слабких електролітів, константи комплексоутворення, добутки розчинності малорозчинних сполук, рН розчинів та інше. Широке застосування іонселективних електродів дозволяє проводити пряме визначення активності (концентрації) різних іонів як безпосередньо – так звана *пряма потенціометрія*, так і шляхом **потенціометричного титрування**. Гальванічні елементи, що застосовуються у потенціометричному експерименті, складаються з індикаторного електрода й електрода порівняння. Потенціал індикаторного електрода повинен залежати від активності (концентрації) іона, що досліджується. Потенціал електрода порівняння залишається сталим протягом всього експерименту, що відбувається в колах з переносом, або його зміна в ході роботи може бути точно визначена.

Типи електродів

Електроди 1-го роду являють собою металеву пластинку, що занурена у розчин, який містить катіони цього металу. При роботі електрода у складі гальванічного елемента на ньому перебігає реакція



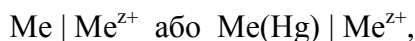
а електродний потенціал дорівнює (*рівняння Нернста*):

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}.$$

Електродний потенціал такого електрода залежить тільки від активності катіонів. Прикладами електродів першого роду є цинковий або мідний електроди, які складаються з відповідної металевої пластинки, що занурена до розчину сульфату цинку або купруму. До електродів першого роду відносять також амальгамні електроди, в яких замість чистого металу використовується його амальгама. Потенціал амальгамного електрода дорівнює

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me(Hg)}}},$$

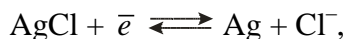
де $a_{\text{Me(Hg)}}$ – активність металу в амальгамі. Схематично електрод першого роду записують так



де вертикальна риска вказує на межу розділу фаз.

Електроди 2-го роду складаються з металу, його малорозчинної сполуки (солі, оксиду або гідроксиду), що знаходяться у розчині, який містить такий же аніон, як і малорозчинна сполука. Найбільш часто використовуються з цих електродів хлоридсрібний ($\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$),

каломельний ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$) та ртуть-сульфатний електроди ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{SO}_4^{2-}$). Розглянемо їх будову на прикладі хлоридсрібного електрода, який складається з срібної дрітінки, що покрита шаром хлориду срібла та знаходиться в розчині KCl або HCl . Конструкція хлоридсрібного електрода наведена на рис. 9.1. При роботі цього електрода перебігає реакція



а електродний потенціал визначається рівнянням

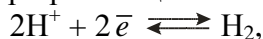
$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}} = \pi^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Очевидно, що потенціал електродів другого роду визначається активністю аніона.

Газові електроди складаються з пластинки інертного металу, найчастіше платини, на якій адсорбується газ, що бере участь в електродному процесі. Наприклад, водневий електрод складається з платинової пластинки, що занурена в розчин кислоти, через який пропускають газоподібний водень. Для кращої адсорбції платину покривають платиновою черню, що веде до збільшення питомої поверхні електрода. Один з варіантів конструкції газового водневого електрода наведений на рис. 9.2. Схематично газовий водневий електрод записують так



Електродна реакція, що перебігає при роботі цього електрода, відповідає рівнянню

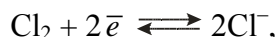


а його потенціал дорівнює

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

де p_{H_2} – тиск газоподібного водню. Стандартний потенціал газового водневого електрода прийнятий рівним нулю при будь-якій температурі.

Подібну будову мають хлорний, кисневий та інші газові електроди. Наприклад, при роботі хлорного електрода на поверхні платини перебігає реакція



а його потенціал визначається рівнянням

$$\pi = \pi^o + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2},$$

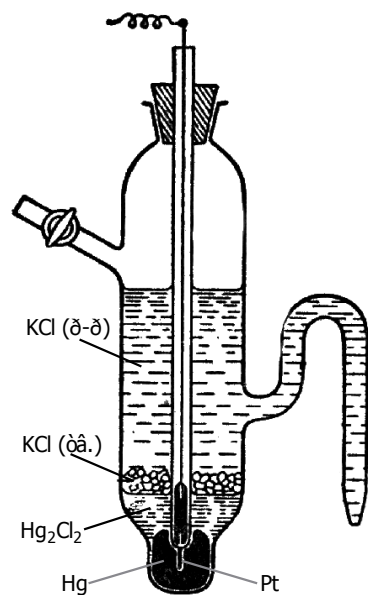


Рис. 9.1. Насичений каломельний електрод

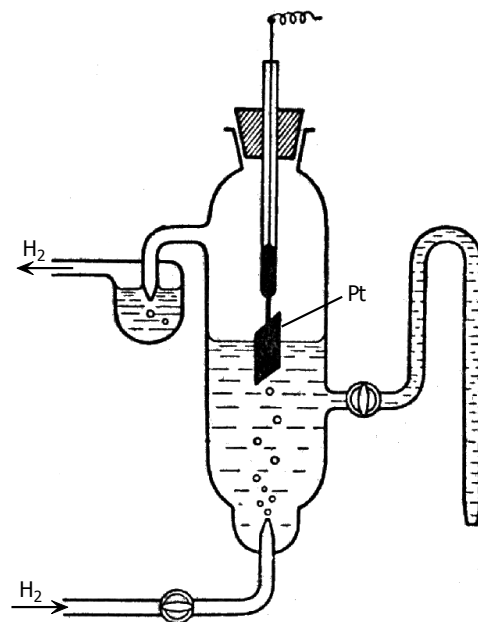


Рис. 9.2 Газовий водневий електрод

Окисно-відновні або редокс-електроди складаються з пластинки інертного металу, яка занурена в розчин, що містить окиснену і відновлену форми деякої сполуки, наприклад, Fe^{3+} і Fe^{2+} , Sn^{4+} і Sn^{2+} . Схематично ці електроди записують так



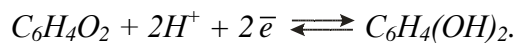
Для кожного з них потенціал визначається співвідношенням активностей окисленої та відновленої форм, наприклад, для ферро-феррі електрода

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Більш складним прикладом окислювально-відновного електрода є *хінгідронний електрод*, який являє собою платинову пластинку, що занурена в розчин, який насичений відносно хінону та гідрохінону і містить іони водню. Схематично його записують так



При його роботі перебігає реакція

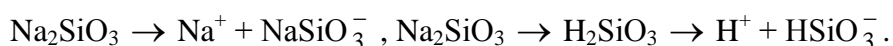


Потенціал хінгідронного електрода визначається рівнянням

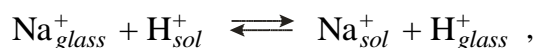
$$\pi = \pi^{o'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{x}}}{a_{\text{гх}}} = \pi^o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+},$$

де a_{x} і $a_{\text{гх}}$ – активності хінону та гідрохінону в розчині, які є сталими у насиченому розчині хінгідрону. Це рівняння є справедливим у розчинах із значенням рН меншим за 8, тому в таких розчинах хінгідронний електрод може використовуватися як електрод, потенціал якого визначається тільки активністю іонів водню. У сильно лужних середовищах гідрохінон дисоціює повністю, і потенціал електрода практично не залежить від рН. При використанні хінгідронного електрода в розчин насипають невелику кількість хінгідрону (еквімолекулярна суміш хінону та гідрохінону) і занурюють туди платинову пластинку зі струмовідводом, що впаяний в скляну трубку.

Потенціал електродів першого та другого роду, окислювально-відновних та газових електродів визначається окислювально-відновними реакціями, що перебігають на межі розділу фаз. Принципово інший тип електродів являють собою **іонселективні електроди (ICE)**, що є електрохімічними системами, потенціал яких визначається процесами розподілу іонів між мембраною і розчином. Принцип роботи ICE розглянемо на прикладі скляного електрода з водневою функцією. Цей електрод являє собою скляну трубку з видutoю на одному кінці тонкостінною скляною кулькою (скляна мембрана). Усередині його вмонтований допоміжний електрод, що занурений у розчин зі сталим значенням рН та містить іони, до яких обернений допоміжний електрод. Як внутрішній електрод використовують хлоридсрібний або каломельний електроди, що знаходяться в розчині HCl або KCl. Цей електрод служить струмовідводом. Принцип роботи скляного електрода заснований на обміні катіонів лужних металів (найчастіше Na^+), що містяться в структурі скла, з іонами водню в розчині. На поверхні скла при контакті з водою перебігають поверхнева дисоціація і гідроліз силікатів



Очевидно, що ступінь перебігання цих процесів, а отже і стрибок потенціалу на межі розділу розчин – скло, залежить від рН середовища та активності іонів натрію. При зануренні скляного електрода в розчин, що досліджується, з часом на міжфазній границі встановлюється іонообмінна рівновага



що характеризується константою обміну

$$K = \frac{a_{\text{H}_{\text{sol}}^+} \cdot a_{\text{Na}_{\text{glass}}^+}}{a_{\text{H}_{\text{glass}}^+} \cdot a_{\text{Na}_{\text{sol}}^+}} ,$$

де нижні індекси *glass* та *sol* вказують, відповідно, на знаходження катіона у склі та розчині. Згідно з цим, рівняння для потенціалу скляного електрода має вигляд

$$\pi = \pi^o + \frac{2.3RT}{F} \lg(a_{\text{H}^+} + K \cdot a_{\text{Na}^+}) ,$$

Для скляних електродів, що мають рН функцію, значення константи обміну становить від 10^{-10} до 10^{-12} , тому при величинах рН менших за 11 виконується нерівність $a_{\text{H}^+} \gg K \cdot a_{\text{Na}^+}$ і рівняння має вигляд

$$\pi = \pi^o + \frac{2.3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}^{p-p} = \pi^o - \theta \text{pH} ,$$

де $\theta = 2.3RT / F$.

Схематично скляний електрод записують так:

$\text{Ag} / \text{AgCl}, \text{HCl} / \text{скляна мембрана} / \text{H}^+ (\text{розчин})$

або більш коротко: $\text{C. e} (\text{H}^+) / \text{H}^+ (\text{розчин})$.

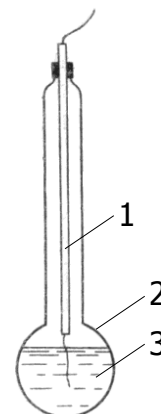


Рис. 10. Скляний електрод.

1 – внутрішній електрод;
2 – скляна мембрана;

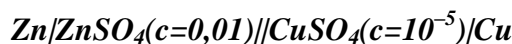
Стандартний потенціал скляного електрода та його зміни з температурою визначаються типом внутрішнього електрода і розчину, сортом скла. Якби внутрішня і зовнішня поверхні скляного електрода були зовсім однакові, то потенціал електрода визначався б тільки різницею рН розчинів по обидва боки мембрани. Однак величина ЕРС кола, в якому розчин із зовнішньої та внутрішньої сторін скляної кульки однаковий, а електроди порівняння з обох боків мембрани однакові:



не дорівнює нулю. Звичайно величина ЕРС цього елемента складає $\pm 1-2$ мВ. Ця невелика різниця потенціалів називається потенціалом асиметрії скляного електрода. Потенціал асиметрії зумовлений невеликим розходженням у структурі внутрішньої і зовнішньої поверхонь скляної мембрани, оскільки перша з них є увігнутою, друга – опуклою.

Приклад 16.

Визначити ЕРС гальванічного елемента:



Розв'язання.

Обидва електроди є електродами першого роду для яких справедливо рівняння Нернста:

$$\pi = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} = \pi^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

Для розрахунку потенціалу потрібно визначити активності іонів металів (a):

$$a = c \cdot \gamma.$$

Коефіцієнти активності (γ) залежать від іонної сили розчину (I):

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i \cdot z_i^2),$$

де c_i – концентрація даного іона, а z_i – його заряд.

$$I(ZnSO_4) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04$$

Для іонної сили 0,04 коефіцієнт активності двозарядного іона дорівнює 0,46
Іонна сила розчину $CuSO_4 \approx 0$, тому $I = 1$.

$$\pi(Cu) = \pi^o(Cu) + \frac{0,059}{2} \lg a(Cu^{2+}) = 0,337 + 0,0295 \lg(0,01 \cdot 1) = 0,253B$$

$$\pi(Zn) = \pi^o(Zn) + \frac{0,059}{2} \lg a(Zn) = -0,763 + 0,0295 \lg(0,01 \cdot 0,46) = -0,832B$$

$$E = \pi(Cu) - \pi(Zn) = 0,253 - (-0,832) = 1,085B.$$

ЕРС і стандартна ЕРС пов'язані зі зміною енергії Гіббса процесу, що відбувається під час роботи гальванічного елемента:

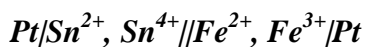
$$\Delta G = -RT \ln E, \quad \Delta G^0 = -RT \ln E^0.$$

Існує також взаємозв'язок ЕРС і стандартної ЕРС з константою реакції що відбувається під час роботи гальванічного елемента:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a.$$

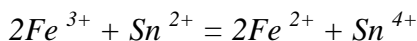
Приклад 17.

Визначити константу рівноваги реакції (T=298 K), що відбувається під час роботи гальванічного елемента:



Розв'язання.

Під час роботи гальванічного елемента відбувається реакція:



$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a. \quad E^0 = \pi^0(Fe^{2+}, Fe^{3+}) - \pi^0(Sn^{2+}, Sn^{4+})$$

$$\lg K_a = \frac{nFE^0}{2,303RT} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot (0,771 - 0,153)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 20,9.$$

Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за результатами потенціометричних вимірювань. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це спостерігається, якщо індикаторний електрод оборотний хоча б до однієї з речовин, що беруть участь у реакції, яка перебігає при додаванні титранту. Так при кислотно-основному титруванні використовують електроди, оборотні до іонів водню, при визначенні хлорид іонів – хлоридсрібні і т.п. У ході титрування у розчині, що аналізується, утворюються малодисоційовані сполуки, наприклад, вода, комплекси або осаді. Так само, як і в інших титриметричних методах, реакції, що використовуються при потенціометричному титруванні повинні перебігати з великою швидкістю, необоротно та строго стехіометрично. Потенціометричне титрування найчастіше використовують для визначення концентрацій електролітів; однак можливо його застосування і для визначення констант рівноваг у розчинах, наприклад, дисоціації або комплексоутворення.

Крім того, потенціометричне титрування дозволяє визначати концентрації кислот або основ, що розрізняються за силою, при їх одночасному перебуванні в розчині. Для того, щоб нейтралізація одного з електролітів в суміші наставала тільки після оттитровки іншого, необхідно щоб константи їх дисоціації розрізнялися не менше, ніж у 10000 разів. Наприклад, при титруванні суміші, що містить соляну й оцтову кислоти, на кривій титрування виявляється два стрибки. Перший свідчить про закінчення титрування HCl , другий стрибок спостерігається при повній нейтралізації оцтової кислоти. Також декілька стрибків мають криві титрування многоосновних кислот, константи дисоціації яких істотно розрізняються, наприклад, для хромової або фосфорної кислот.

При проведенні потенціометричного титрування, як правило, використовують електрохімічне коло з переносом, що складається з індикаторного електрода, який занурений у розчин, що аналізується, та електрода порівняння. Як електрод порівняння найчастіше застосовують каломельний чи хлорсрібний електроди. При титруванні до розчину, що досліджується, невеликими порціями додають титрант і кожного разу вимірюють рівноважну ЕРС. Точку еквівалентності визначають по стрибку ЕРС, що відбувається внаслідок великої відносної зміни концентрації іона, до якого оборотний індикаторний електрод, при переході через точку еквівалентності. Точне значення точки еквівалентності знаходять по кривих титрування (рис.9.7). На графіку у координатах ЕРС – об'єм титранту (це так звана інтегральна крива титрування) точці еквівалентності відповідає вертикальна, або, принаймні, найбільш близька до вертикальної, ділянка *S*-образної кривої титрування. Якщо побудувати диференціальну криву – залежність величини $\Delta E / \Delta V$ (ΔE – різниця величин ЕРС даного і попереднього вимірів, ΔV – об'єм титранту, що був доданий між цими двома вимірами) від об'єму титранту, – то у точці еквівалентності вона буде мати екстремум, оскільки тут відбувається найбільша зміна концентрації іона, що аналізується. Також точку еквівалентності можна визначити і на диференціальній кривій другого порядку – залежності величини $\Delta^2 E / \Delta V^2$ від об'єму титранту, – у точці еквівалентності значення цієї функції дорівнює нулю. Визначення точки еквівалентності за допомогою диференціальних кривих значно точніше, ніж по залежності E від V .

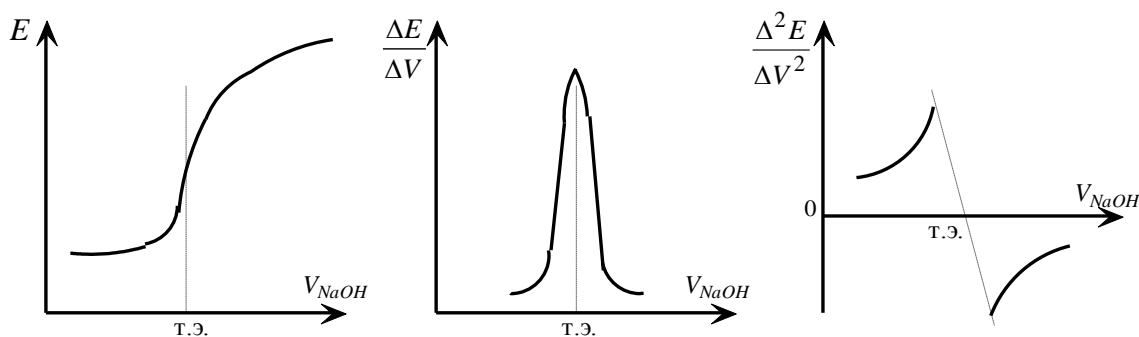


Рис. 10. Види кривих потенціометричного титрування

Визначення коефіцієнтів активності сильного електроліту потенціометричним методом

Для опису властивостей розчинів сильних електролітів використовують метод активностей. У якості стандартного стану іона в розчині, у якому його активність дорівнює одиниці, вибирають стан нескінченно розведеного розчину, тобто коли іон оточують тільки молекули розчинника, а міжіонні взаємодії відсутні. Звичайно, що такий стан є гіпотетичним. Хімічний потенціал компонента розчину визначається його активністю

$$\mu = \mu^o + RT \ln a = \mu^o + RT \ln m + RT \ln \gamma,$$

де μ^o – хімічний потенціал компонента у стандартному стані, a , m , γ – активність, молярність та коефіцієнт активності компонента, відповідно. При дисоціації речовини в розчині присутні іони, і для кожного іона можна записати аналогічний вираз для його хімічного потенціалу. Наприклад, для катіона

$$\mu_+ = \mu_+^o + RT \ln a_+ = \mu_+^o + RT \ln m_+ + RT \ln \gamma_+,$$

звичайно, що для аніона можна записати аналогічне рівняння. Загальний хімічний потенціал розчиненої речовини у розчині дорівнює сумі хімічних потенціалів іонів

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- ,$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT \ln m_+^{\nu_+} + RT \ln m_-^{\nu_-} + RT \ln \gamma_+^{\nu_+} + RT \ln \gamma_-^{\nu_-} ,$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT \ln(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}) + RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) ,$$

де ν_+ , ν_- – кількість іонів різного знака, що утворюються при дисоціації одного моль електроліту. З порівняння першого та останнього рівнянь випливає, що

$$\mu^o = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o, \quad a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}, \quad m = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}, \quad \gamma = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} .$$

Електростатичні взаємодії, що обумовлюють відхилення від стандартного стану, є сумарною величиною, що залежить як від властивостей катіона, так і аніона. Внаслідок цього неможливо розділити внески окремого іона в сумарний ефект, не використовуючи деяких нетермодинамічних припущень. Тому у практику було введено поняття середнього іонного коефіцієнта активності. Згідно з визначенням **середній іонний коефіцієнт активності** дорівнює

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{1/(v_+ + v_-)}.$$

Аналогічно можна визначити середню іонну активність і середню іонну молярність. З урахуванням середнього іонного коефіцієнта активності хімічний потенціал будь-якого іона в розчині визначається рівнянням

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_{i,\pm}.$$

Середні іонні коефіцієнти активності електролітів можуть бути визначені потенціометричним та кріоскопічним методами, вимірюванням тиску насиченої пари речовини над розчином та методом визначення розчинності малорозчинного електроліту в присутності інертних солей, та деякими іншими способами. Численні експериментальні дослідження показали, що коефіцієнти активності в розведених розчинах електролітів однакового валентного типу визначаються величиною іонної сили розчину, яка дорівнює півсумі добутоків квадрата заряду іона на його концентрацію

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i.$$

Це положення було сформульовано Г. Льюїсом та М. Рендаллом як правило іонної сили: у розчині з даною іонною силою коефіцієнти активності всіх електролітів не залежать від природи і концентрації речовини, а визначаються лише числом та зарядом його іонів. У більш короткій формі це правило можна сформулювати так: середній іонний коефіцієнт активності електроліту залежить тільки від іонної сили розчину. Це правило виконується в розведених розчинах, у яких іонна сила не перевищує 0.02 моль/кг.

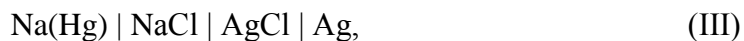
Для точного визначення коефіцієнтів активності електролітів найчастіше використовуються хімічні кола без переносу, один з електродів яких оборотний по відношенню до катіонів, а інший – до аніонів, що утворюються при розчиненні електроліту. Наприклад, для визначення коефіцієнтів активності HCl можна використовувати коло з водневим газовим електродом



або зі скляним електродом, що є оборотним до катіонів H^+



Для дослідження коефіцієнтів активності NaCl можна використовувати коло з амальгамним натрієвим електродом



або зі скляним електродом, який оборотний до катіонів натрію



Скляний електрод у порівнянні з газовим або амальгамним електродами є більш зручним у роботі, тому на практиці частіше використовуються кола (II) та (IV).

Як приклад розглянемо визначення коефіцієнтів активності HCl за допомогою кола (II), потенціали електродів якого згідно з рівнянням Нернста дорівнюють

$$\pi_{скл} = \pi_{скл}^o + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{H^+} = \pi_{скл}^o + \theta \lg a_{H^+},$$

$$\pi_{AgCl, Ag} = \pi_{AgCl, Ag}^o - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{Cl^-} = \pi_{AgCl, Ag}^o - \theta \lg a_{Cl^-},$$

де $\pi_{скл}^o$ та $\pi_{AgCl, Ag}^o$ – стандартний потенціал скляного та хлоридсрібного електродів;

a_{H^+} та a_{Cl^-} – активність іонів у розчині. ЕРС кола (II) дорівнює різниці потенціалів його електродів, і в залежності від співвідношення величини їх потенціалів передається рівняннями

$$E = \pi_{скл} - \pi_{AgCl, Ag}$$

або

$$E = \pi_{AgCl, Ag} - \pi_{скл}.$$

З рівнянь (9.3) та (9.4) витікає, що у загальному випадку ЕРС кола (II) визначається рівнянням

$$E = E^o \pm 2\theta \lg a_{\pm HCl},$$

де E^o – стандартний потенціал кола, $a_{\pm HCl}$ – середньоіонна активність HCl у розчині. У подальшому викладенні для спрощення опустимо нижній індекс HCl та приймемо для визначеності, що у рівнянні (9.5) стоїть знак "-", тобто

$$E = E^o - 2\theta \lg a_{\pm}.$$

Оскільки для HCl $\ln a_{\pm} = \ln m + \ln \gamma_{\pm}$, де m – моляльність електроліту у розчині, то можна записати

$$E = E^o - 2\theta \lg m - 2\theta \lg \gamma_{\pm}.$$

Для використання цього рівняння з метою розрахунку коефіцієнтів активності необхідно знання величини стандартної ЕРС кола, яка у загальному випадку невідома.

Для експериментального визначення E^o використовують методику, яка ґрунтується на наступних положеннях. Згідно з теорією Дебая та Хюккеля, для 1-1 зарядних електролітів (до яких належить HCl) при низьких концентраціях у розчині (до 0.01 моль/кг) середньоіонний коефіцієнт активності визначається рівнянням

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{m},$$

де A – коефіцієнт теорії Дебая–Хюккеля, який для водних розчинів при 298 К дорівнює 0.51. При більших концентраціях електроліту для опису концентраційної залежності коефіцієнтів активності використовують рівняння

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{m} + bm,$$

де b – емпіричний коефіцієнт. Поєднуючи рівняння (9.7) з рівнянням (9.8) та використовуючи допоміжну функцію E' , яка згідно з визначенням дорівнює

$$E' = E + 2\theta \lg m,$$

маємо

$$E' = E^o + 2\theta A\sqrt{m}.$$

Згідно з рівнянням (9.11), величина E' лінійно змінюється з \sqrt{m} , тому, проводячи екстраполяцію графіка залежності E' від \sqrt{m} на значення $\sqrt{m}=0$, можна знайти стандартну ЕРС кола E^o . При роботі в області більших ніж 0.01 моль/кг концентраціях електроліту для знаходження величини E^o використовують допоміжну функцію E'' , яка дорівнює

$$E'' = E + 2\theta \lg m - 2\theta A \sqrt{m}.$$

Поєднуючи рівняння (9.7) з рівняннями (9.9) та (9.12), маємо

$$E'' = E^o - 2\theta b m.$$

Очевидно, що функція E'' лінійно залежить від молярності розчину, тому екстраполяцією графіка E'' від m на значення $m=0$ можна знайти стандартну ЕРС кола.

Таким чином, для визначення E^o за експериментальними даними про концентраційну залежність ЕРС гальванічного кола (II) необхідно розрахувати функції E' та E'' , побудувати графіки їх залежності відповідно від \sqrt{m} та m , а потім екстраполяцією цих залежностей на нульове значення їх аргумента знайти величину E^o .

Якщо стандартна ЕРС кола (II) відома, то для розрахунку коефіцієнтів активності використовують рівняння (7), яке розв'язують відносно γ_{\pm}

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^o - E}{2\theta} - \lg m.$$

Тема 10. Кінетика електродних процесів

Електроліз - це сукупність процесів, які протікають на електродах при пропусканні постійного електричного струму через розплав або розчин електроліту

Процеси, що протікають при електролізі, протилежні до процесів, що протікають при роботі гальванічного елемента. Електроліз проводять в електролітичній ванні (електролізері), обладнаній двома електродами (катодом і анодом). До електродів прикладають напругу від зовнішнього джерела постійного електричного струму. Анод виготовляють з інертного матеріалу (платина, графіт). Катод має негативний заряд, а анод - позитивний. На катоді проходять процеси відновлення, а на аноді - процеси окиснення. Катодний і анодний простір розділені напівпроникною перегородкою. Схема електролітичної ванни зображена на рис.11.

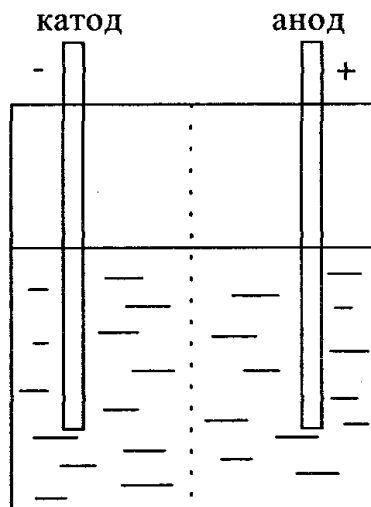


Рис. 11. Схема електролітичної ванни.

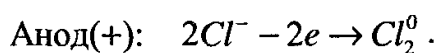
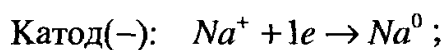
На катоді відновлюється окиснена форма окисно-відновної пари з найвищим потенціалом, а на аноді окиснюється відновлена форма окисно-відновної пари з найнижчим потенціалом. Розрізняють електроліз розплавів і електроліз розчинів електролітів.

Електроліз розплавів солей

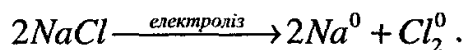
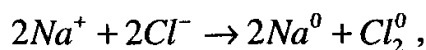
Електроліз розплаву солей розглянемо на прикладі розплаву хлориду натрію (рис.12). У ньому хлорид натрію дисоціює з утворенням катіонів натрію та аніонів хлору:



На катоді проходить відновлення катіонів натрію, а на аноді - окиснення хлорид-іонів:



Сумарний процес електролізу виражається рівняннями:



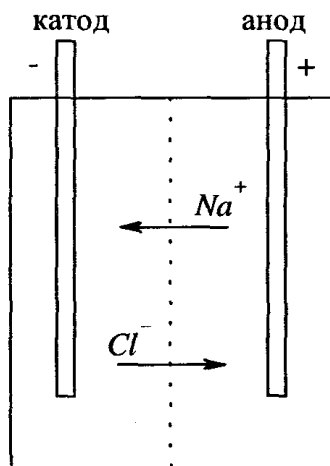


Рис.12. Схема електролізу розплаву $NaCl$.

Електроліз розплавів хлоридів лужних і лужно-земельних металів використовується для одержання цих металів у промисловості.

Електроліз розчинів солей

Оскільки в розчині електроліту, крім його іонів, знаходяться молекули води, то характер процесів на електродах буде залежати, насамперед, від співвідношення величин відповідних електродних потенціалів. Із кількох можливих процесів буде протікати той, здійснення якого потребує мінімальної затрати енергії, тобто: на катоді будуть відновлюватись окиснені форми з найвищим потенціалом, а на аноді - окиснюватись відновлені форми з найменшим потенціалом.

Катодні процеси

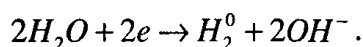
Потенціал водневої пари в нейтральному середовищі рівний:

$$\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0,059 \lg[H^+] = -0,059 pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}.$$

Якщо $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 > \varphi_{2H^+/H_2}^0$ то на катоді виділяється метал:

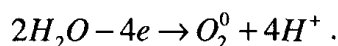


а якщо $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 < \varphi_{2H^+/H_2}^0$, то на катоді відновлюються молекули води і виділяється водень:



Анодні процеси

При електролізі водних розчинів лугів, кисневмісних кислот і їх солей, а також HF і фторидів, на інертному аноді окиснюються молекули води з виділенням кисню:



При електролізі безкисневих кислот і їх солей (крім HF) на аноді окиснюється відповідний аніон.

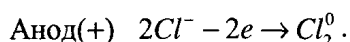
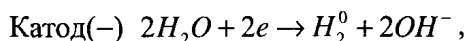
У випадку електролізу з активним анодом (Cu , Ni та ін.) - на аноді можливі три процеси:

- окиснення молекул води;
- окиснення аніона солі;
- електрохімічне окиснення металу анода (анодне розчинення металу). Насамперед протікатиме процес, який енергетично найвигідніший. Якщо

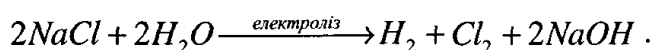
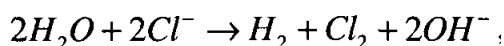
електродний потенціал металу анода менший, ніж потенціали двох інших систем, то буде розчинятись метал. У протилежному випадку будуть окиснюватись молекули води з виділенням кисню, або окиснюватись аніони солі. Розглянемо найтипівіші приклади електролізу.

Електроліз водного розчину NaCl з інертним анодом

Схема електролізу наступна:



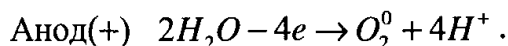
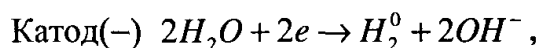
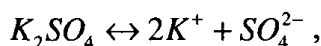
Сумарний процес електролізу описується рівняннями:



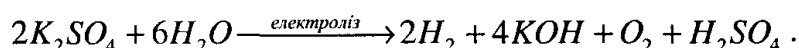
На катоді виділяється водень, а на аноді - хлор. У катодному просторі утворюється гідроксид натрію. Електроліз розчинів хлоридів лужних і лужноземельних металів використовується для промислового одержання лугів.

Електроліз водного розчину K₂SO₄ з інертним анодом

Схема електролізу наступна:



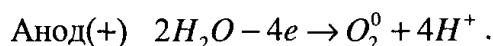
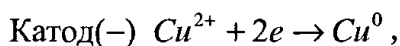
Сумарний процес електролізу описується рівняннями:



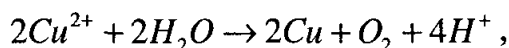
На катоді проходить відновлення, а на аноді - окиснення води. Іони K⁺ та SO₄²⁻ забезпечують електропровідність розчину.

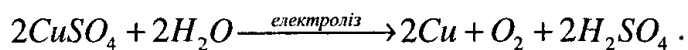
Електроліз водного розчину CuSO₄ з інертним анодом

Схема електролізу наступна:



Сумарний процес електролізу описується рівняннями:

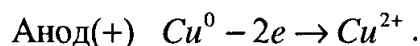
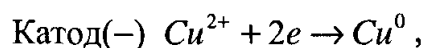
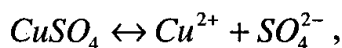




На катоді виділяється мідь, а на аноді - кисень.

Електроліз водного розчину CuSO_4 з активним мідним анодом

Схема електролізу наступна:



У процесі електролізу мідний анод розчиняється, іони Cu^{2+} рухаються до катода, на якому протікає їх відновлення до металічної міді. Катодом

служить пластинка з чистої міді, а анодом - масивний кусок чорнової міді. Цей вид електролізу використовується для очищення (рафінування) металів.

Закони електролізу

На основі багатьох експериментальних даних Фарадеєм розроблена кількісна оцінка електролізу. Фарадей відкрив два закони електролізу:

- перший закон Фарадея: маса речовини, що виділяється на електроді при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт.

- другий закон Фарадея: при пропусканні через електроліти однакової кількості електрики на електродах виділяються маси речовин, що пропорційні їх хімічним еквівалентам.

Для виділення на електроді 1 *екв.* речовини, необхідно пропустити через електроліт 96500 кулонів електрики.

Об'єднана формула двох законів Фарадея наступна:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot E}{F},$$

де m - маса речовини, г;

i - сила струму, А;

t - час пропускання струму, с;

F - число Фарадея (96500 Кл/моль *екв.*);

E - еквівалентна маса речовини, г/моль *екв.*

Величина $i \times t$ називається кількістю електрики і вимірюється в кулонах ($1\text{А} \times 1\text{с} = 1\text{Кл}$).

Об'єми газоподібних речовин, що виділяються при електролізі на електродах (н.у), розраховують за формулою:

$$V = \frac{i \cdot t \cdot V_{\text{екв.}}}{F},$$

де V - об'єм виділеної газоподібної речовини, л;

$V_{\text{екв}}$ - еквівалентний об'єм цієї речовини, л/моль *екв.*

Приклад 18.

Скільки і яких речовин виділиться на електродах при електролізі розчину сульфату цинку з інертними електродами, якщо протягом 1 години пропущено струм силою 5 А? Вихід за струмом металу та водню на катоді складають по 50 %, вихід за струмом газу на аноді 100% .

Розв'язання.

1). На катоді перебігають такі реакції:



На аноді вилучиться кисень



Маса речовин, що утворюється при електролізі, визначається законом Фарадея: $m = m(e) \cdot I \cdot t \cdot \omega / F$,

$$m(e)(Zn) = A(Zn)/2 = 65,4/2 = 32,7 \text{ г/моль}; \quad m(e)(O) = A(O)/2 = 16/2 = 8 \text{ г/моль};$$

$$m(e)(H) = A(H)/1 = 1 \text{ г/моль}.$$

$$m(Zn) = 32,7 \cdot 5 \cdot 3600 \cdot 0,5 / 96500 = 3,05 \text{ г}; \quad m(H) = 1 \cdot 5 \cdot 3600 \cdot 0,5 / 96500 = 0,093 \text{ г};$$

$$m(O) = 8 \cdot 5 \cdot 3600 / 96500 = 1,49 \text{ г}.$$

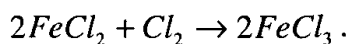
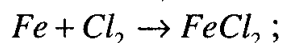
Корозія металів

Корозія - це самочинний процес руйнування металів унаслідок їх взаємодії з навколишнім середовищем. Приблизно 10 % річної виплавки металів втрачається за рахунок корозії.

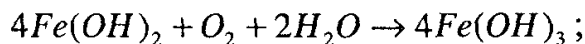
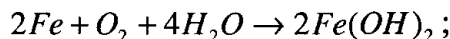
Корозія поділяється на:

- хімічну;
- електрохімічну;
- електричну;
- біологічну.

Хімічна корозія проходить без присутності електролітів, внаслідок дії на метали агресивних хімічних факторів. Наприклад, залізо у присутності хлору окиснюється до хлоридів заліза (II) та (III):



В атмосферних умовах корозія заліза проходить за схемою:



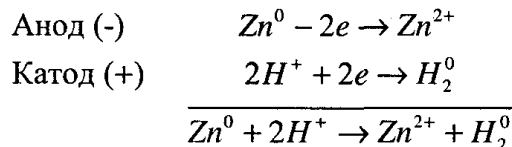
FeOOH – бура іржа.

Електрохімічна корозія спостерігається у випадку, коли два метали різної активності контактують між собою і знаходяться в середовищі електроліту. Руйнується метал за рахунок утворення **гальванічних пар**. Для прикладу розглянемо корозію оцинкованого заліза в кислому середовищі та в атмосферних умовах. При контакті з електролітом проходить наступне: цинк,

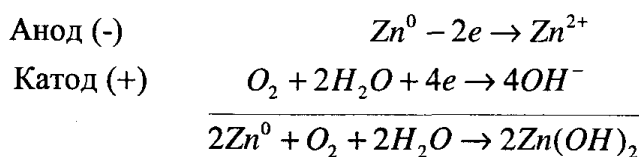
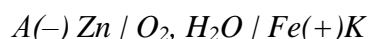
як активніший метал ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 = -0,76 \text{ В}$), віддає електрони залізу ($\varphi_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0,44 \text{ В}$). Шар цинку відіграє роль анода, а залізна пластинка - катода. Гальванопара записується так:



У кислому середовищі проходить воднева деполяризація катода.



В атмосферних умовах корозія оцинкованого заліза проходить за схемою:



Швидкість корозії залежить від pH середовища, температури, складу і структури металу, деформації та напруження в металі, обробки поверхні металу.

На корозію суттєво впливають оксидні плівки, що утворюються на поверхні металу. Наприклад, алюміній в атмосферних умовах стійкіший від заліза, хоч володіє більш від'ємним електродним потенціалом. На повітрі алюміній покривається щільною оксидною плівкою, яка захищає метал від подальшого окиснення. Оксидна плівка заліза пориста і не ізолює метал від повітря, внаслідок чого корозія поширюється в глибину металу.

Суттєво сповільнює корозію пасивування металу. Наприклад, обробка такого досить активного металу, як залізо, нітратною кислотою призводить до втрати металом активності.

Поширеним способом захисту металів від корозії є нанесення на їх поверхню неметалічних і металічних захисних покриттів. До неметалічних покриттів відносяться покриття з фарби, лаку, емалі, пластичної маси. Ці покриття захищають метал від корозії до тих пір, поки не порушиться їх герметичність.

Металічні покриття поділяються на анодні та катодні. Метал анодного покриття активніший, ніж покритий метал. Прикладом застосування такого покриття є цинкування заліза. При такому захисті герметичність цинкового покриття не обов'язкова.

У випадку катодного покриття (залізо, покрите оловом) важливою є герметичність покриття. При пошкодженні олов'яного покриття ($\varphi_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 = -0,146 \text{ В}$), залізо, як активніший метал, буде енергійно розчинятись.

Приклад 19.

Як відбувається корозія заліза, покритого міддю а) у вологому середовищі; б) у кислому середовищі, якщо це покриття пошкоджено?

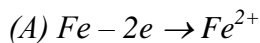
Розв'язання.

При контакті двох металів, що знаходяться в електропровідному розчині, виникають гальванопари:

а) у вологому повітрі: $A(-) Fe / H_2O, O_2 / Cu(+) K$;

б) у кислому середовищі: $A(-) Fe / H_2O, H^+ / Cu(+) K$.

Більш активний метал - залізо буде в обох випадках окислюватися:



Менш активний метал — мідь буде грати роль катода, на якому відбуваються такі процеси:



Таким чином, можна зробити висновок, що менш активний метал – мідь не захищає більш активний метал – залізо у разі пошкодження мідного покриття.

Захист від корозії

Для послаблення корозії в кислому середовищі, до кислоти додають сповільнювачі корозії - так звані **інгібітори корозії**. Для підвищення корозійної стійкості заліза додають легуючі добавки. Наприклад, нержавіюча сталь містить добавки хрому, нікелю та інших металів.

До **електрохімічних методів захисту** металів від корозії відносяться **катодний захист** і **протекторний захист**. При **катодному захисті** конструкцію (деталь) з'єднують із негативним полюсом джерела постійного електричного струму і вона стає катодом. Як анод використовують куски заліза. При певному значенні сили струму на катоді відбувається відновлення окисника, а метал анода розчиняється. Таким методом захищають від корозії водопроводи, нафтопроводи, підземні металічні конструкції.

Протекторний захист полягає в приєднанні до металу, який захищають від корозії, листа з активнішого металу (протектора). При захисті сталей виробів як протектори використовують цинк і сплави на основі магнію.

Тема 11. Нерівноважні явища в розчинах електролітів

Електроліти - це речовини, які у розчинах і розплавах дисоціюють на іони. Кількісно процес дисоціації електролітів характеризується **ступенем дисоціації α** і **константою дисоціації $K_{дис}$** . Ступінь дисоціації визначається відношенням числа молекул, що продисоціювали, до загального числа молекул:

$$\alpha = \frac{\text{число продисоційованих молекул}}{\text{загальне число молекул}}$$

Ступінь дисоціації електроліту залежить від його природи, концентрації і температури.

За ступенем дисоціації α всі електроліти поділяються на слабкі та сильні.

Слабкі електроліти при розчиненні у воді дисоціюють на іони лише частково.

Прикладом слабких електролітів є H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , H_2S , органічні кислоти та основи.

Сильні електроліти при розчиненні у воді дисоціюють на іони практично повністю. До сильних електролітів відносяться майже всі розчинні у воді солі, сильні кислоти, основи лужних і лужноземельних металів, такі як $NaCl$, KCl , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $NaOH$, KOH .

У розчинах слабких електролітів встановлюється динамічна рівновага між молекулами та іонами. Наприклад, рівновага у розчині ацетатної кислоти виражається рівнянням:



Застосувавши рівняння константи хімічної рівноваги, можна записати вираз для константи рівноваги. Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту, є **константою дисоціації $K_{дис}$** :

$$K_{дис} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} .$$

Величина $K_{дис}$ залежить від природи електроліту, температури, але не залежить від концентрації електроліту в розчині. Константа дисоціації характеризує здатність слабого електроліту розпадатися на іони. Чим вище значення $K_{дис}$, тим сильніше електроліт дисоціює.

Нехай концентрація кислоти рівна C , а ступінь дисоціації - α . Концентрація ацетат-іонів та іонів водню відповідно дорівнюватиме:

$$[CH_3COO^-] = C \cdot \alpha \quad [H^+] = C \cdot \alpha .$$

Концентрація недисоційованих молекул кислоти становить:

$$[CH_3COOH] = C - C \cdot \alpha .$$

Звідси константа дисоціації дорівнює:

$$K_{дис} = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C - C \cdot \alpha} ;$$

$$K_{дис} = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C(1 - \alpha)} ;$$

$$K_{дис} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} .$$

Останнє рівняння є **законом розведення Оствальда**.

Розглянемо випадок, коли $\alpha \ll 1$. У цьому випадку $K = C\alpha^2$, звідки

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C}} .$$

Із збільшенням концентрації електроліту ступінь дисоціації зменшується.

Приклад 20.

Концентрація ціанід-іонів в 1 М розчині синильної (ціанідної) кислоти дорівнює $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Визначте ступінь і константу дисоціації кислоти.

Розв'язання.

Рівняння дисоціації має вигляд: $HCN = H^+ + CN^-$.

Ступінь дисоціації визначається за формулою: $\alpha = C_{іонів}/C_{загальне} = 2 \cdot 10^{-5} / 1 = 2 \cdot 10^{-5}$.

Згідно з рівняння Освальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C = (2 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 1 = 4 \cdot 10^{-10} .$$

Фізичні властивості розчинів електролітів

Установлено, що для електролітів практичні значення величин підвищення температури кипіння, зменшення температури замерзання, осмотичного тиску є більшими від їх теоретичних значень, розрахованих за відповідними рівняннями:

$$\Delta t_{кип}^{np} > \Delta t_{кип}^{теор} , \quad \Delta t_{зам}^{np} > \Delta t_{зам}^{теор} , \quad p^{np} > p^{теор} ,$$

$$\frac{\Delta t_{кип}^{np}}{\Delta t_{кип}^{теор}} = i , \quad \frac{\Delta t_{зам}^{np}}{\Delta t_{зам}^{теор}} = i , \quad \frac{p^{np}}{p^{теор}} = i$$

де i - **ізотонічний коефіцієнт**.

Для розчинів електролітів:

$$\Delta t_{\text{кун}} = iEC_m,$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = iKC_m,$$

$$p = iC_M RT.$$

Ізотонічний коефіцієнт залежить від ступеня дисоціації електроліту.

Нехай у розчині знаходяться N молекул електроліту, ступінь дисоціації якого дорівнює α . Кожна молекула електроліту при дисоціації утворює n іонів. У цьому випадку:

$N \times \alpha$ - число молекул, що продисоціювали;

$N \times \alpha \times n$ - число іонів, що знаходяться в розчині;

$(N - N \times \alpha)$ - число молекул, що не продисоціювали. Загальне число частинок у розчині (іонів та молекул) дорівнює $(N \times \alpha \times n + N - N \times \alpha)$. Звідси:

$$i = \frac{N \cdot \alpha \cdot n + N - N \cdot \alpha}{N}, \quad i = \frac{N(\alpha \cdot n + 1 - \alpha)}{N}, \quad i = \alpha \cdot n + 1 - \alpha,$$

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Теорія сильних електролітів Дебая та Гюккеля

Для характеристики розчинів сильних електролітів Дебай і Гюккель ввели поняття активної концентрації або активності.

Активність — це та ефективна концентрація електроліту в розчині, відносно якої електроліт проявляє себе в хімічних перетвореннях:

$$a = f C_m,$$

де f - коефіцієнт активності.

Коефіцієнт активності f залежить від **іонної сили розчину μ** . Величина μ дорівнює півсумі добутку концентрацій іонів, що знаходяться в розчині, на квадрат їх заряду:

$$\mu = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 = 0,5 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2)$$

де C_1, C_2, \dots, C_n — молярні концентрації іонів у розчині; Z_1, Z_2, \dots, Z_n - заряди цих іонів.

На основі електростатичних міркувань Дебаєм і Хюккелем була розроблена **теорія сильних електролітів**. Згідно з цією теорією:

$$\ln f_{\pm} = -A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{\mu},$$

де $A = \frac{1.825 \cdot 10^6}{(D \cdot T)^{1.5}}$, (D - діелектрична проникність).

Це співвідношення застосовується для розчинів з $\mu < 0,01$

Величини коефіцієнтів активності іонів у залежності від іонної сили розчину також наведені у відповідних хімічних довідниках. Розрахувавши іонну силу розчину μ і знайшовши величину коефіцієнта активності f розраховують активність a .

Електропровідність розчинів

Електропровідність розчину електроліту - це його здатність проводити електричний струм під дією електричної напруги. У розчинах електролітів електричний струм переноситься за рахунок переміщення іонів. Електропровідність - це величина, обернена до опору:

$$W = \frac{1}{R}.$$

Одиниця виміру електропровідності - Сіменс (C_m), $C_m = \text{Ом}^{-1}$.

Опір провідника розраховується за формулою:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S},$$

де ρ - питомий опір, який дорівнює опору провідника довжиною $l = 1 \text{ см}$ з площею поперечного перерізу $S = 1 \text{ см}^2$;

Величина, обернена до питомого опору, називається **питомою електропровідністю**

:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}; \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S},$$

де κ - питома електропровідність розчину.

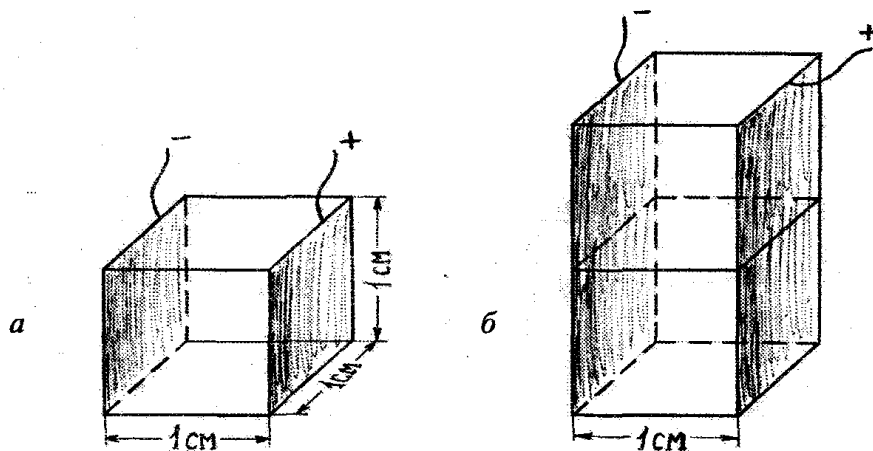


Рис.13. Схема до пояснення поняття питомої (а) і еквівалентної (б) електропровідностей.

Питомою електропровідністю κ називається електропровідність 1 см^3 (мл) розчину, що міститься між електродами площею 1 см^2 і відстанню між ними 1 см (рис. 13 а).

Одиниця виміру питомої електропровідності - $C_m \times \text{см}^{-1}$ ($\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$).

Питому електропровідність розчину легко визначити експериментально. Для цього розчин, що досліджують, наливають у спеціальну скляну посудину (кондуктометричну чарунку) із впаяними платиновими пластинками на відстані l і площею S . Відношення l/S для даної посудини є величиною сталою, яка називається **сталою кондуктометричної чарунки**.

Для визначення питомої електропровідності розчину у чарунку наливають розчин електроліту, питома електропровідність якого відома, вимірюють опір R і вираховують відношення l/S . Для цього використовують 0,001; 0,1 і 1,0 н. розчини KCl , для яких при даній температурі κ знаходять у довіднику.

Далі вимірюють опір розчину R у даній чарунці. За формулою

$$\kern 0.1em \varpi = \frac{I}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

обчислюють питому електропровідність розчину.

Питома електропровідність залежить від природи електроліту, температури, концентрації іонів у розчині. З підвищенням температури питома електропровідність електроліту $\kern 0.1em \varpi$ збільшується. Це пов'язано із зменшенням в'язкості середовища (внаслідок чого зростає швидкість руху іонів) та підвищенням ступеня іонізації.

При розведенні концентрованих розчинів, спочатку зростає за рахунок послаблення міжіонних електростатичних сил (у випадку сильних електролітів) і збільшення ступеня іонізації (у випадку слабких електролітів). $\kern 0.1em \varpi$ Подальше розведення призводить до зменшення загальної концентрації іонів у розчині, внаслідок чого електропровідність зменшується (рис. 14).

Складна залежність питомої електропровідності електроліту від концентрації ускладнює розрахунки, тому на практиці частіше користуються еквівалентною електропровідністю, яку відносять до 1 екв. розчиненої речовини.

Еквівалентною (λ_v) електропровідністю називають електропровідність об'єму розчину, що містить один еквівалент електроліту.

Залежність між питомою і еквівалентною електропровідністю виражається рівнянням:

$$\lambda_v = \frac{\kern 0.1em \varpi \cdot 1000}{C_N},$$

Де C_N - нормальна (еквівалентна) концентрація.

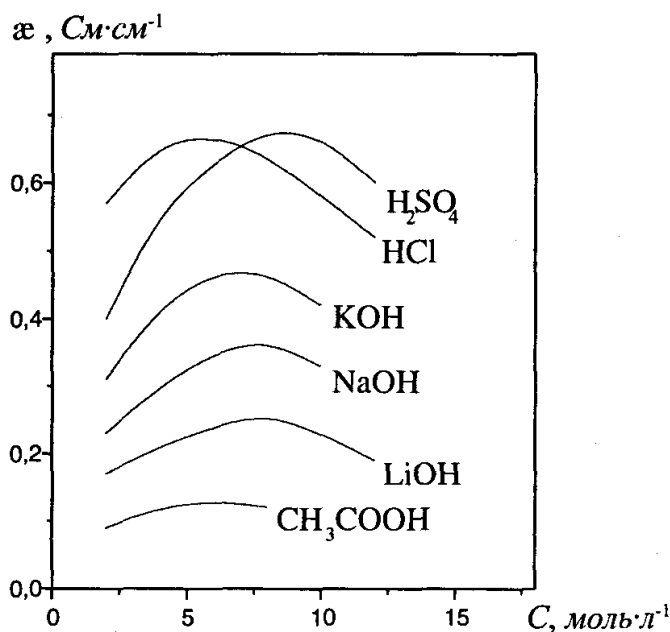


Рис. 14. Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту.

Розмірність еквівалентної електропровідності:

$\text{Sm} \times \text{cm}^{-1} \times \text{cm}^3 \times \text{екв.}^{-1} = \text{Sm} \times \text{cm}^2 \times \text{екв.}^{-1}$ Залежність між λ_v і $\kern 0.1em \varpi$ можна також виразити рівнянням

$$\lambda_v = \kern 0.1em \varpi \cdot v \cdot 1000,$$

де v - розведення розчину - величина, обернена до концентрації розчину, і виражена в л/екв.

$$v = \frac{1}{C_N}.$$

Розведення - це об'єм розчину, який містить 1 екв. електроліту.

Еквівалентна електропровідність залежить від концентрації і температури розчину електроліту. З розведенням розчинів сильних електролітів λ_v зростає за рахунок зменшення іонної сили розчину (рис. 15). Електростатична взаємодія між іонами зменшується, а рухливість їх збільшується. У слабких електролітів зростання електропровідності з розведенням зумовлено збільшенням ступеня іонізації.

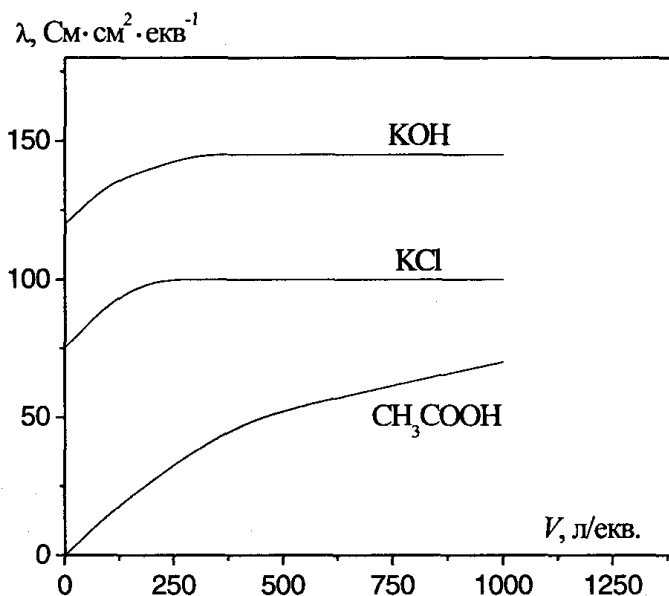


Рис. 15. Зміна еквівалентної електропровідності електроліту з розведенням розчину.

При нескінченно великому розведенні вплив іонів один на одного стає непомітним, і еквівалентна електропровідність досягає свого максимального (граничного) значення λ_∞ ; при подальшому розведенні λ_v не змінюється, тобто в цих умовах $\lambda_v = \lambda_\infty = \text{const}$. І надалі при розведеннях $\lambda_v < \lambda_\infty$.

Для слабких електролітів відношення $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ характеризує істинне значення

ступеня іонізації $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, а для сильних електролітів - уявний ступінь іонізації.

Це відношення використовується для розрахунку ступеня іонізації слабого електроліту за величиною еквівалентної електропровідності, визначеною експериментально.

При нескінченно великому розведенні кожний з іонів рухається незалежно від інших, і еквівалентна електропровідність у такому випадку може бути представлена як сума електропровідності іонів. Та частина еквівалентної електропровідності, яка припадає на один з іонів, називається **рухливістю іону**.

Таблиця 2 Рухливість деяких іонів ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$) при 25 °С

Катіон	Рухливість	Аніон	Рухливість
--------	------------	-------	------------

H^+	349,8	OH^-	198,3
Na^+	50,1	Cl^-	76,4
NH_4^+	73,6	CH_3COO^-	40,9
$1/2 Ba^{2+}$	63,6	$HCOO^-$	54,6
$1/3 Al^{3+}$	63,0	$1/2 SO_4^{2-}$	80,0

Еквівалентна електропровідність при нескінченно великому розведенні розчину дорівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a ,$$

де l_k - рухливість катіону;

l_a - рухливість аніону. Ця рівність називається *законом незалежності руху іонів (законом Кольрауша)*.

Рухливість іонів пропорційна швидкості їх руху в електричному полі:

$$l_k = U_k \cdot F , \text{ а } l_a = U_a \cdot F ,$$

де F - число Фарадея;

U_k і U_a - абсолютні швидкості руху катіону і аніону відповідно, Закон Кольрауша дозволяє на основі даних з таблиць визначати еквівалентну електропровідність електроліту при нескінченно великому розведенні.

Визначивши дослідним шляхом еквівалентну електропровідність електроліту, можна розрахувати ступінь і константу іонізації слабого електроліту:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} ; K_{\text{юн.}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} .$$

Приклад 21.

Питома електропровідність насиченого розчину $AgBr$ дорівнює $1,56 \cdot 10^{-4}$ См/м, а води що взята для розчинення $1,519 \cdot 10^{-4}$ См/м. Визначити розчинність броміду срібла і його добуток розчинності, якщо відомі молярні електропровідності при безкінечному розведенні для KBr , KNO_3 , і $AgNO_3$, які відповідно дорівнюють 13,74; 13,13 і 12,10 См·м²/кмоль.

Розв'язання.

$$\chi(Ag^+ + Br^-) = \chi(AgBr) - \chi(H_2O) = 1,56 \cdot 10^{-4} - 1,519 \cdot 10^{-4} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ См / м. .}$$

$$\lambda^0(Ag^+ + Br^-) = \lambda^0(AgNO_3) + \lambda^0(KBr) - \lambda^0(KNO_3) = 12,10 + 13,74 - 13,13 = 12,71 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}.$$

$$c = \frac{\chi}{\lambda^0(Ag^+ + Br^-)} = \frac{4,1 \cdot 10^{-6}}{12,71 \cdot 10^{-3}} = 3,226 \cdot 10^{-4} \text{ моль / м}^3 = 3,226 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

Для розчинів дуже малих концентрацій $\alpha=1$ і $\gamma=1$.

$$PP(AgBr) = c(Ag^+) \cdot c(Br^-) = c^2(AgBr) = (3,226 \cdot 10^{-7})^2 = 1,04 \cdot 10^{-15} \text{ моль}^2 / \text{л}^2.$$

РОЗДІЛ 5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

Тема 12. Формальна кінетика

Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, у якому вивчаються закономірності перебігання хімічного процесу в часі та його механізм.

У якості швидкості хімічної реакції розглядають величину зміни кількості речовини за одиницю часу в одиниці об'єму чи зміну концентрації речовини за одиницю часу, якщо об'єм системи не змінюється.

Швидкість реакції можна визначати по зменшенню концентрації одного з реагентів, або по збільшенню концентрації одного з продуктів реакції. Оскільки швидкість реакції є позитивною величиною, то в загальному випадку можна записати

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \pm \left(\frac{dc}{dt} \right)_V,$$

де знак плюс береться при розгляді концентрації продукту реакції, мінус – при розгляді концентрації реагенту.

Відповідно до **основного постулату хімічної кінетики**, швидкість реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин, що зведені у деякі ступені. Це положення іноді ще називають **законом дії мас**, а рівняння, що його описує – **кінетичним рівнянням реакції**. Так, для будь-якої реакції, яку в загальному вигляді можна записати як

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i = \sum_{j=1}^m b_j B_j,$$

швидкість буде дорівнювати

$$v = k c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot c_{A_i}^{n_i},$$

де k – **константа швидкості реакції** (питома швидкість), що дорівнює швидкості реакції при одиничних концентраціях реагуючих речовин, n_1, n_2, n_i – **порядок реакції за даною речовиною**. Сума порядків по всіх речовинах визначає **загальний порядок реакції**. **Константа швидкості реакції залежить від температури і природи реагентів.**

В експериментальній практиці застосовують різні способи спостереження за розвитком хімічної реакції в часі. Зручними для проведення кінетичного дослідження є реакції, перебігання яких може бути припинене у визначений момент часу, додаванням, наприклад, якого-небудь реагенту, що гальмує процес, чи охолодженням системи. Зупинивши перебіг реакції в такій системі, потім роблять хімічний аналіз її складу. Найбільш зручними для проведення кінетичного дослідження є методи, що засновані на безперервному спостереженні за станом системи. Вибір методу аналізу системи залежить насамперед від природи реагуючих речовин і фізико-хімічних властивостей системи в цілому. Особливо важливими є такі методи, що допускають безперервне спостереження за ходом реакції без втручання в хід реакції, як, наприклад, вимірювання обертання площини поляризації або світлопоглинання.

При дослідженні газових реакцій, що протікають зі зміною числа молекул, кінетичні розрахунки легко проводити на основі спостережень за зміною загального тиску в системі. При вивченні реакцій у розчинах, що супроводжуються виділенням слабкорозчинних газів, наприклад, азоту чи кисню, розрахунки ґрунтуються на вимірі тиску газу, що виділяється. Для спостереження за реакціями, що супроводжуються зміною концентрації кислот, лугів або солей застосовують періодичний відбір проб для титрування. При вивченні кінетики реакцій у розчинах дослідження проводять на основі вимірювання таких фізичних властивостей, як світлопоглинання, обертання площини поляризації, електропровідність, коефіцієнт заломлення.

Відповідно до емпіричного **правила Вант-Гоффа**, при зміні температури на 10 °С швидкість більшості реакцій збільшується приблизно в 2-4 рази. Очевидно, що це пов'язано з таким же збільшенням константи швидкості. Математично це правило записується так

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де γ – **температурний коефіцієнт швидкості реакції Вант-Гоффа**, що показує у скільки разів змінюється константа швидкості реакції при підвищенні температури на 10 °С, звичайно він має величину **від 2 до 4**. Більш точно залежність константи швидкості від температури передається емпіричним **рівнянням Арреніуса**, відповідно до якого логарифм константи швидкості лінійно залежить від $1/T$

$$\ln k = A - \frac{B}{T}.$$

З цього рівняння випливає, що константа швидкості може бути представлена як добуток двох множників, один із яких залежить від температури, а інший – ні

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_o,$$

$$k = k_o e^{-E_a / RT},$$

де k_o – передекспоненційний множник, E_a – експериментальна енергія активації реакції. Відповідно до цих позначень маємо

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Коефіцієнти рівняння Арреніуса можуть бути легко знайдені, наприклад, графічним методом. Для цього необхідно побудувати графік залежності $\ln k$ від $1/T$, що є лінійним. Тангенс кута нахилу цієї прямої відповідає величині $-E_a / R$, а відрізок, що відсікається на осі ординат – $\ln k_o$. Пояснення фізичного змісту коефіцієнтів k_o і E_a рівняння Арреніуса може бути зроблено на основі теоретичних уявлень хімічної кінетики.

Швидкість реакції в **гетерогенній системі** визначається рівнянням:

$$v_{\text{гет}} = \Delta n / S \Delta t,$$

де Δn - зміна числа молів
часу Δ ;

однієї з реагуючих речовин за проміжок

S - площа межі розділу фаз.

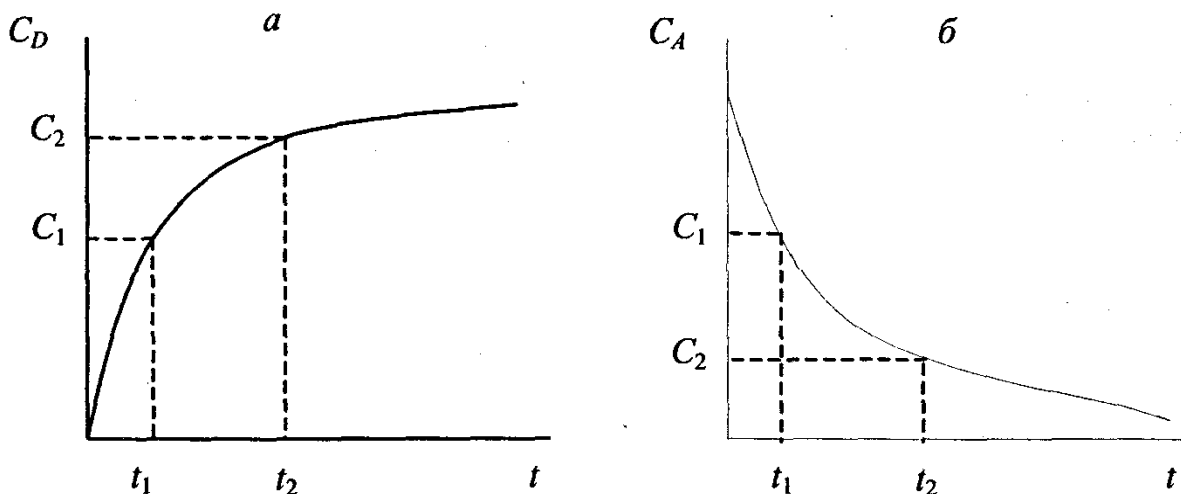


Рис.17. Зміна концентрації продуктів реакції (а) та вихідних речовин (б) у процесі хімічної реакції

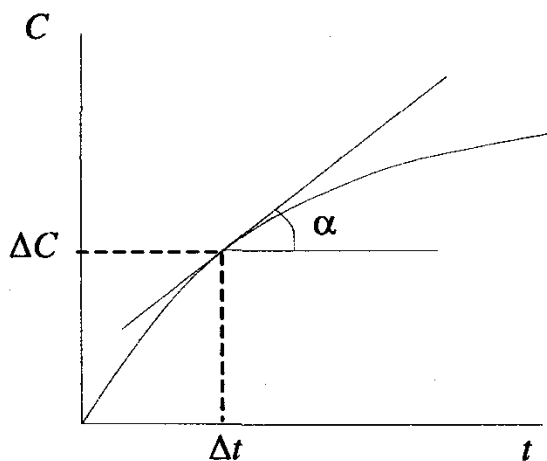


Рис.18. Визначення істинної швидкості хімічної реакції.

Класифікація хімічних реакцій

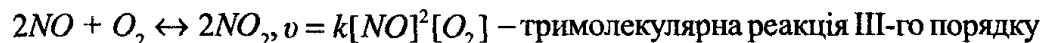
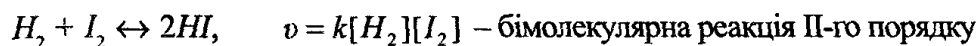
Хімічні реакції класифікують:

- за молекулярністю;
- за порядком.

Молекулярність реакції визначається числом частинок, які беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

Порядок реакції визначається за законом діючих мас. Порядок реакції дорівнює сумі показників ступенів при концентраціях реагуючих речовин у рівнянні закону діючих мас. Порядок реакції визначається експериментально.

Розглянемо наступні реакції:



Реакція першого порядку: Розглянемо реакцію $I_2 \leftrightarrow 2I$. Для неї:

$$v = kC; \quad v = -\frac{dC}{dt} = kC; \quad -\frac{dC}{C} = k \cdot dt;$$

$$-\int \frac{dC}{C} = k \int dt; \quad -\ln C = kt + B; \quad \text{При } t = 0, C = C_0, \quad -\ln C_0 = B;$$

$$-\ln C_t = kt - \ln C_0; \quad kt = \ln C_0 - \ln C_t;$$

$$kt = \ln \frac{C_0}{C_t}; \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_t};$$

$$\frac{C_0}{C_t} = e^{kt}; \quad \frac{C_t}{C_0} = e^{-kt};$$

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}.$$

Залежність C_t від t має експоненціальний характер (рис.19).

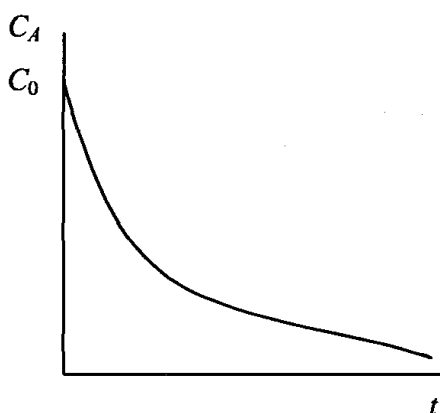


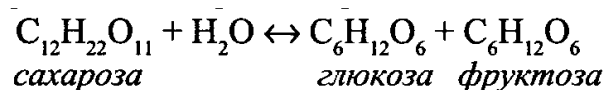
Рис.19. Кінетична крива реакції першого порядку

Для характеристики швидкості реакції часто користуються величиною періоду напіврозпаду τ . Період напіврозпаду- це проміжок часу, протягом якого реагує половина взятої кількості речовини. **Період напіврозпаду** для реакцій першого порядку обернено пропорційний константі швидкості:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}.$$

Величина τ характеризує також швидкість радіоактивного розпаду.

Прикладом реакції першого порядку є рівняння інверсії сахарози:



$$v = kC_{\text{сахарози}} \cdot$$

Для того, щоб відбулася хімічна реакція, необхідно, щоб молекули зіткнулись. Але не кожне зіткнення є ефективним. Реагують найактивніші молекули. Щоб відбулась хімічна взаємодія, молекули повинні подолати енергетичний бар'єр. Цей бар'єр називається **енергією активації (E)**'. Енергетичні схеми для екзотермічної та ендотермічної реакцій наведені на рисунках 20 та 21.

Тут: ВР - вихідні речовини, ПР - продукти реакції, ΔH - тепловий ефект реакції.

На число активних молекул впливає температура. З підвищенням температури збільшується число активних молекул. Це ілюструється функцією розподілу молекул газу за кінетичною енергією (рис.20).

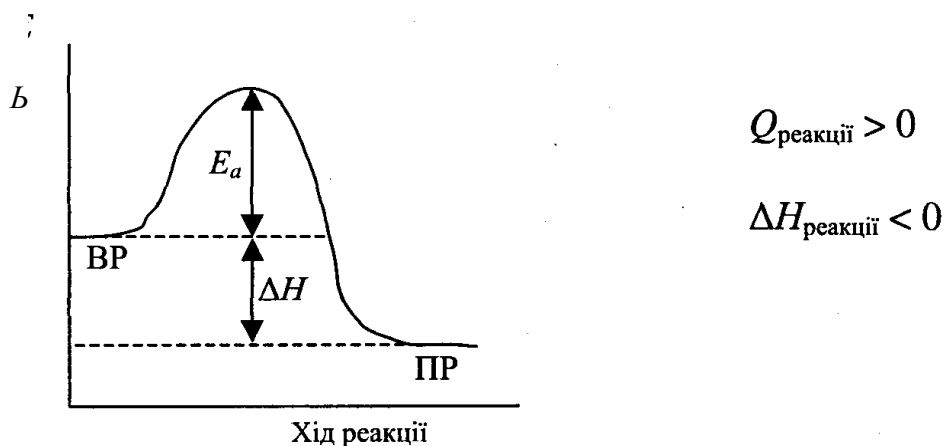


Рис. 20. Енергетична схема реакції з позитивним тепловим ефектом.

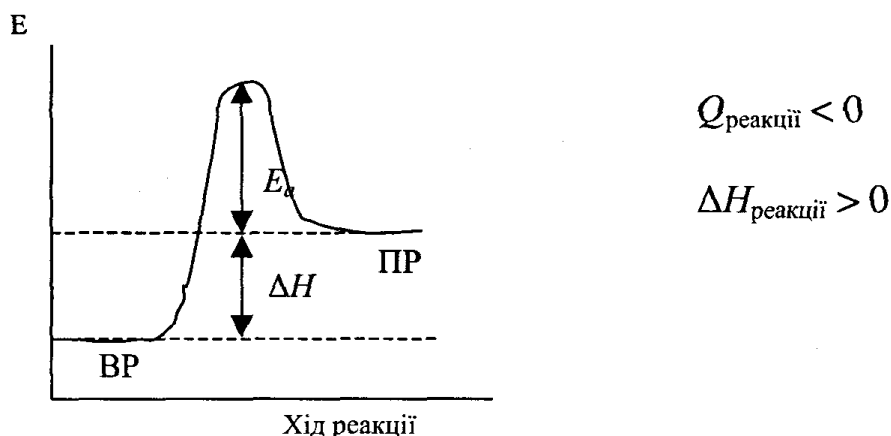


Рис. 21. Енергетична схема реакції з негативним тепловим ефектом.

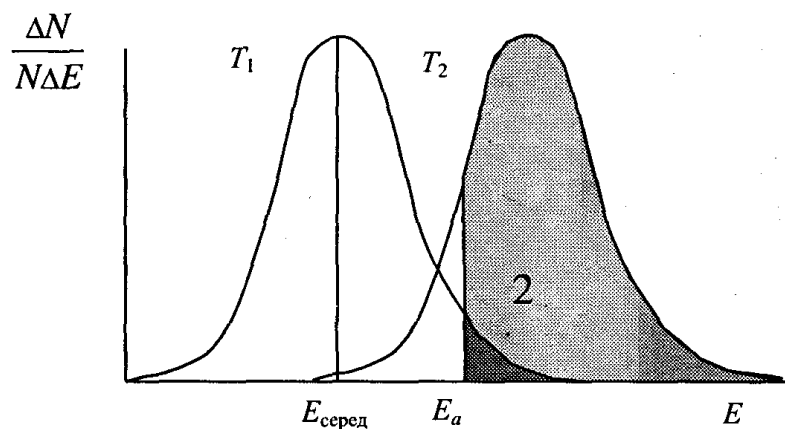


Рис.22. Розподіл молекул газу за кінетичною енергією при температурі T_1 і T_2

N - загальне число молекул;

ΔN — число молекул, які мають енергію в проміжку ΔE .

Число активних молекул визначається заштрихованою ділянкою 2.

Розрахунок енергії активації

Згідно з теорією Арреніуса в хімічну взаємодію вступають тільки ті молекули, які мають енергію, вищу від енергії активації E . Швидкість реакції пропорційна числу зіткнень. Число зіткнень молекул, які призводять до хімічної взаємодії, зв'язане із загальним числом зіткнень рівнянням Арреніуса:

$$Z_{акт} = Z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

де $Z_{акт}$ - число зіткнень, що призводять до хімічних взаємодій;

Z_0 - загальне число зіткнень. Число зіткнень молекул пропорційне швидкості реакції:

$$v = v_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Швидкість реакції пропорційна константі швидкості:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Проведемо реакцію при температурах T_1 , і T_2 : При T_1 : $\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}$.

При T_2 : $\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}$.

Тоді:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2};$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right);$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \text{рівняння Арреніуса.}$$

Для розрахунку E_a будують графік залежності $\ln k - \frac{1}{T}$ (рис. 23).

Згідно з цим графіком $\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R}$, тоді:

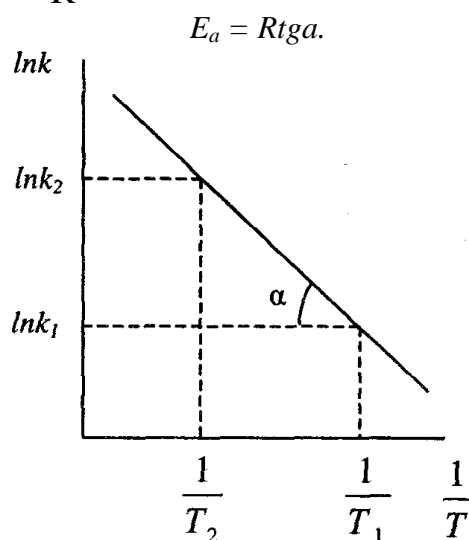


Рис. 23. Графік для розрахунку енергії активації

Тема 13. Теорії хімічної кінетики

Згідно з **теорією активних співударів** в хімічну взаємодію вступають тільки ті молекули, які мають енергію, вищу від енергії активації E . Швидкість реакції пропорційна числу ефективних зіткнень. Число зіткнень молекул, які призводять до хімічної взаємодії, зв'язане із загальним числом зіткнень рівнянням:

$$Z_{\text{акт}} = Z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

де $Z_{\text{акт}}$ - число зіткнень, що призводять до хімічних взаємодій;

Z_0 - загальне число зіткнень. Число зіткнень молекул пропорційне швидкості реакції:

$$v = v_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

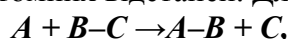
Швидкість реакції пропорційна константі швидкості:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

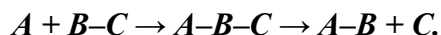
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Таким чином теорія активних співударів дає рівняння яку співпадає з емпіричним рівнянням Арреніуса.

В основі *теорії перехідного стану (активованого комплексу)* лежать уявлення, що при перебігу хімічної реакції початкова конфігурація атомів у реагуючих молекулах переходить у кінцеві шляхом безперервної зміни міжатомних відстаней. Для реакції:



При наближенні реагуючих молекул спочатку утворюється проміжна частинка $A-B-C$, яка перетворюється в кінцеві продукти реакції $A-B + C$. Проміжна нестійка частинка $A-B-C$ отримала назву *перехідного стану або активованого комплексу*. В цілому розглянуту реакцію можна записати так:



Теорія активованого комплексу дозволяє розраховувати константи швидкості реакцій з застосуванням методів статистичної механіки.

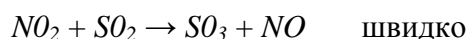
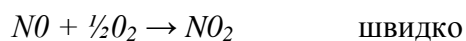
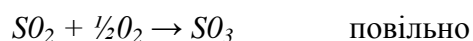
Тема 14. Каталітичні реакції

Каталізатори - це речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції і залишаються в незмінному вигляді в кінці реакції. Розглянемо реакцію між речовинами A і B у присутності каталізатора K :



Каталізатор збільшує швидкість хімічної реакції.

На практиці для одержання сульфатного ангідриду використовують реакцію окиснення сульфітного ангідриду киснем. Як каталізатор використовують оксид нітрогену (II):



Збільшення швидкості реакції відбувається за рахунок зниження каталізатором енергії активації хімічної реакції (рис. 24), внаслідок чого число активних молекул зростає.

Каталізатори поділяються на гомогенні та гетерогенні. *Гомогенними* називаються каталізатори, які знаходяться в одній фазі з реагуючими речовинами. *Гетерогенні* каталізатори - це каталізатори, які знаходяться в різних фазах з реагуючими речовинами.

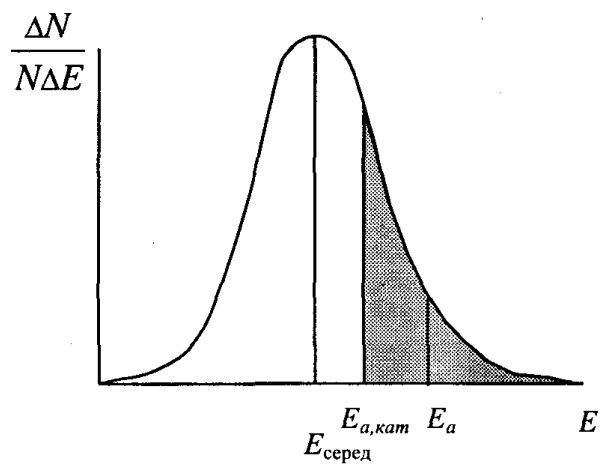


Рис. 24. Вплив каталізатора на число активних молекул.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

Тема 1.

1. Які Вам відомі теоретичні методи фізичної хімії?
2. Які Вам відомі експериментальні методи фізичної хімії?
3. Яке значення має фізична хімія для хімічної технології?
4. Які Вам відомі основні розділи фізичної хімії?

Тема 2.

1. Дати характеристику основним термодинамічним поняттям.
2. Які види термодинамічних систем Вам відомі?
3. Що таке теплота процесу і робота процесу?
4. Як розрахувати роботу розширення?
5. Які процеси називаються оборотними, а які необоротними сформулюйте перший закон термодинаміки.?
- 6.
7. Сформулювати перший закон термодинаміки. Що таке ентальпія системи?
8. Закон Гесса. Як визначити тепловий ефект реакції?
9. Навести приклади термохімічних рівнянь.
10. Які види теплових ефектів Вам відомі?
11. Що таке теплоємність? Які рівняння описують залежність теплоємності від температури?
12. Як тепловий ефект реакції залежить від температури?
13. Що таке теплота утворення?
14. Що таке теплота згоряння?
15. Що таке теплота розчинення і теплота розведення?
16. Які види теплот розчинення Вам відомі?

Тема 3.

1. Сформулювати другий закон термодинаміки.
2. Що таке ентропія?
3. Які процеси є оборотними, а які необоротними?
4. Що таке енергія Гіббса і енергія Геймгольца?
5. В яких випадках як критерій спрямування процесу використовується енергія Гіббса, в яких енергія Геймгольца, а в яких ентропія?
6. Як змінюється енергія Гіббса при хімічних перетвореннях?
7. За якими формулами розраховується зміна ентропії процесу розширення газу, процесу нагрівання речовини і процесу змішування ідеальних газів?
8. Як розрахувати зміну ентропії фазового переходу?
9. Що таке стандартна абсолютна ентропія речовини?
10. Яке рівняння описує об'єднаний перший та другий закон термодинаміки?
11. Що таке енергія Гіббса і енергія Геймгольца?
12. Що таке третій закон термодинаміки?
13. Що таке хімічний потенціал?

Тема 4.

1. Що таке фазова рівновага? Чим вона відрізняється від хімічної рівноваги?
2. Які умови рівноважного співіснування фаз?
3. Що таке фаза, компонент, ступінь свободи?

4. Може лі кількість компонентів не співпадати з кількістю речовин які присутні в системі?
5. Запишіть правило фаз Гіббса.
6. Які фазові переходи називаються переходами першого та другого роду?

Тема 5.

1. Які гази називають ідеальними?
2. За яких умов поведінку газу можна вважати за ідеальну?
3. Які рівняння стану Вам Відомі?
4. Запишіть рівняння Ван-дер-Ваальса.
5. Що таке леткість і коефіцієнт леткості?
6. Наведіть Р–Т діаграми води і вкажіть на неї області існування різних фаз.
7. Яка точка на фазових діаграмах називається потрійною?
8. Скільки ступенів свободи в потрійної точці води?
9. Як залежить тиск насиченої пари від температури?
10. Запишіть рівняння Клапейрона–Клаузіуса.
11. Сформулюйте правило Трутона.

Тема 6

1. Дайте визначення розчинів.
2. Які Вам відомі способи вираження складу розчинів?
3. Що таке сольватація і гідратація?
4. Що таке ідеальні і неідеальні розчини?
5. Що таке парціально-молярні величини?
6. Що таке активність і фугітивність?
7. Який зв'язок встановлюється рівнянням Гіббса–Дюгема?
8. Який закон встановлює зв'язок між тиском пари і складом розчину?
9. В яких випадках існують відхилення від закону Рауля?
10. Який закон описує розчинність газу у рідині?
11. Яку інформацію можна одержати від криоскопічного і ебуліоскопічного методів?
12. Пояснить, чому розчин нелеткої речовини кристалізується за температурою нижче температури замерзання чистої рідини, а кипить вище за температуру кипіння чистої рідини?
13. Як залежить розчинність газів у рідинах від температури і наявності в розчині електроліту?
14. Сформулюйте правило важеля.
15. Наведіть основні типи діаграм тиск пари – склад, температура кипіння – склад і склад розчина – склад пари.
16. Що таке перегонка і ректифікація? В чому їх різниця?
17. Які розчини називаються азеотропними?
18. Від яких факторів залежить взаємна розчинність рідин?
19. Що таке критична температура розчинення?
20. Пояснить принцип перегонки з водяною парою.
21. Що таке термічний аналіз?
22. Наведіть типові криви охолодження рідин.
23. Які Вам відомі основні типи діаграм плавкості?
24. Що таке евтектика?
25. Скільки ступенів свободи має система в евтектичній точці?
26. Що називається кривими ліквідуса і солідуса?
27. Що таке перитектика і чим вона відрізняється від евтектики?
28. Що являє собою фізико-хімічний аналіз?

29. Як зображується склад потрійної системи на площині?
30. За яких умов виконується закон розподілу Нернста?
31. Що таке екстракція?
32. Які речовини називаються електролітами, а які неелектролітами?
33. Що таке електролітична дисоціація?
34. Поясніть зміст ізотонічного коефіцієнта.
35. Що таке загальна, іонна і серед неіонна активність?
36. У чому полягає правило іонної сили?
37. Сформулюйте основні положення теорії Дебая – Гюккеля.
38. Що таке кислота та основа?
39. Що таке рН?
40. Що таке гідроліз солей?
41. Що таке буферний розчин?
42. Що таке буферна ємність розчину?
43. Що таке добуток розчинності? Як його можна визначити?

Тема 7-8.

1. Дайте визначення поняття хімічна рівновага.
2. Запишіть термодинамічний вираз умови хімічної рівноваги.
3. Запишіть вираз для константи рівноваги.
4. У яких концентраційних шкалах можна виражати константу хімічної рівноваги?
5. Які фактори впливають на константи рівноваги K_p і K_c для ідеальної газової суміші?
6. Які фактори впливають на стан хімічної рівноваги?
7. Навести рівняння ізотерми хімічної реакції.
8. Що таке хімічна спорідненість?
9. Що є кількісною мірою хімічної спорідненості?
10. Як впливає температура на константу хімічної рівноваги?
11. Запишіть вираз для константи гетерогенної реакції. Чим він відрізняється від виразу для гомогенної реакції?
12. Як можна розрахувати константу рівноваги за термодинамічними даними?

Тема 9.

1. Від чого залежить величина електродного потенціалу?
2. Які типи електродів Вам відомі?
3. З якої термодинамічною функцією пов'язано ЕРС?
4. Запишіть рівняння Нернста.
5. Що таке стандартний електродний потенціал?
6. Навести класифікацію електродів за зворотністю.
7. Що таке індикаторні електроди та електроди порівняння?
8. Що таке хімічні джерела електричного струму?
9. Гальванічний елемент. Принцип дії гальванічного елемента Якобі-Данієля.
10. У чому суть потенціометричного титрування?
11. Навести приклад концентраційного гальванічного елемента.
12. Який принцип дії свинцевого та залізо-нікелевого акумулятора?
13. Що таке паливний елемент?

Тема 10.

1. Що таке електроліз?
2. Дайте характеристику катодним процесам під час електролізу.
3. Дайте характеристику анодним процесам під час електролізу.
4. Запишіть перший і другий закони Фарадея.

5. Запишіть об'єднаний закон Фарадея.
6. Що таке електроаналіз і кулонометрія?
7. Які види поляризації вам відомі?
8. Що таке перенапруга?
9. Які Вам відомі методи електрохімічного синтезу?
10. Які метали одержують методом електролізу?
11. Що таке електрохімічна корозія? За яких умов вона виникає?
12. Що таке корозійні гальванопари? Які правила їх запису?
13. Які електрохімічні методи захисту металів від корозії Вам відомі?

Тема 11.

1. Що таке електрична провідність?
2. Що таке питома електрична провідність, від чого вона залежить?
3. Що таке молярна електрична провідність, від чого вона залежить?
4. Запишіть рівняння Кольрауша.
5. Що таке рухливість іонів, як вона залежить від заряду іонів і їх радіуса?
6. Рухливість яких іонів найбільша?
7. Що таке кондуктометрия?
8. Зобразить графічно та пояснить хід кривих кондуктометричного титрування.
9. Як визначити константу дисоціації слабкого електроліту кондуктометричним методом?

Тема 12.

1. Що розуміють під швидкістю хімічної реакції?
2. Сформулюйте основний постулат хімічної кінетики.
3. Що таке порядок реакції?
4. Запишіть кінетичні рівняння для реакцій 1-го, 2-го і третього порядку.
5. Які методи визначення порядку реакції Вам відомі?
6. Закон діючих мас. Фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції.
7. Охарактеризувати поняття: молекулярність і порядок реакції.
8. Вивести кінетичне рівняння реакції першого порядку.
9. Які реакції називаються двосторонніми, паралельними, послідовними?
10. Як впливає температура на швидкість хімічної реакції?
11. Пояснити енергетичну схему реакції.
12. Що таке енергія активації?
13. Методика розрахунку енергії активації.
14. Запишіть рівняння Арреніуса.
15. Які реакції називають ланцюговими?
16. Які Вам відомі особливості кінетики гетерогенних реакцій?

Тема 13

1. Які Вам відомі основні теорії хімічної кінетики?
2. Сформулюйте основні положення теорії активних співударів.
3. Наведіть графік розподілу молекул по їх кінетичним енергіям (розподілення Больцмана).
4. Що таке енергія активації в теорії активних співударів?
5. Як відбувається активація мономолекулярних реакцій?
6. Сформулюйте основні положення теорії активованого комплексу.
7. Який вигляд має поверхня потенційної енергії для хімічної реакції?

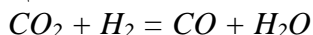
8. Що являє собою профіль шляху реакції?
9. Наведіть основне рівняння теорії активованого комплексу.
10. Чим відрізняється кінетика реакцій у розчинах від кінетики газових реакцій?
11. Що таке сольові ефекти?
12. Які реакції називаються фотохімічними?
13. Що таке квантовий вихід?
14. В чому полягають особливості реакцій горіння і вибуху?

Тема 14

1. У чому полягає явище каталізу?
2. На які види поділяють каталітичні реакції?
3. Зобразіть профіль шляху гомогенної каталітичної реакції.
4. З яких стадій складається гетерогенна каталітична реакція?
5. Що являє собою явище промочування каталізаторів?
6. Чому використання різних каталізаторів може привести до утворення різних продуктів реакції?
7. Що являє собою явище отруєння каталізатора?
8. Поясніть роль адсорбції в кінетиці гетерогенних каталітичних реакцій.
9. Які Вам відомі теорії каталізу?
10. Що таке інгібітори?
11. Наведіть приклади використання каталізаторів в хімічній технології.
12. Наведіть приклади використання інгібіторів в хімічній технології.

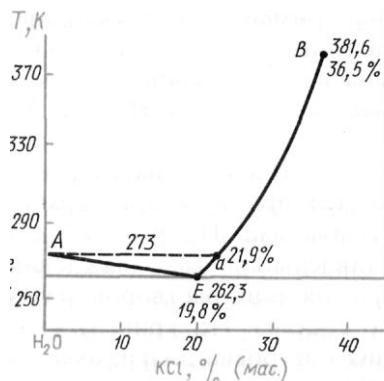
Розрахункові задачі для письмової відповіді

1. Розрахувати тепловий ефект реакції:



за температури 450 К. При розрахунках використати довідкові дані по залежності теплоємності від температури.

2. Тиск водяної пари розчину нелеткої речовини на 2 % менше ніж тиск пари над чистою водою. Визначити молярність розчиненої речовини.
3. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази.

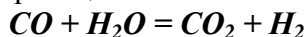


4. Розрахувати ступінь дисоціації води, якщо відомо, що її питома електропровідність дорівнює $6,33 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а молярні електропровідності еквівалентів йонів H^+ і OH^- дорівнюють $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ і

1908,3 Ом⁻¹·моль⁻¹·см².

5. Для реакції першого порядку $A \rightarrow \text{продукти}$ за 20 хвилин прореагувало 60% речовини A . Визначити константу швидкості цієї реакції.

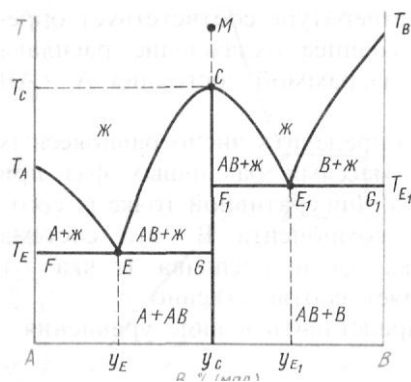
6. Розрахувати константу рівноваги реакції:



за температури 500 К методом Тьомкіна–Шварцмана.

7. Питома теплота випарування етанолу дорівнює 887,6 кДж/кг. Тиск насиченої пари етанолу при температурі 343 К дорівнює $0,721 \cdot 10^5$ Па. Визначити тиск пари етанолу при 363 К.

8. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках a , b та c .



9. При пропусканні струму силою 2 А потягом 3 годин крізь водний розчин мідного купоросу на катоді виділилось 9,162 г міді. Чому дорівнює вихід міді за струмом?

10. Для реакції другого порядку $A + B \rightarrow \text{продукти}$ ($C_{(A)} = C_{(B)} = 0,6$ моль/л) за 10 хвилин прореагувало 50% речовин A і B . Визначити константу швидкості цієї реакції.

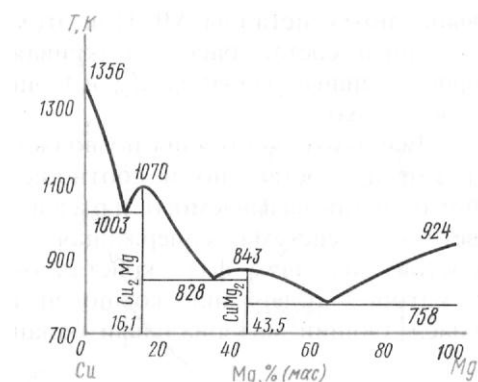
11. Розрахувати константу рівноваги реакції:



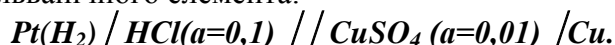
за температури 570 К методом Тьомкіна–Шварцмана.

12. Розрахувати зміну ентропії 2 кг льоду при його нагріванні від 260 К до 370 К. При розрахунках використати довідкові дані.

13. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках a , b та c .



14. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента:



Записати рівняння реакції, що відбувається під час роботи цього гальванічного елемента.

15. Як зміниться швидкість реакції при підвищенні температури від 300 К до 400 К, якщо енергія активації цієї реакції дорівнює 40 кДж/моль.

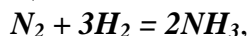
Розрахувати константу рівноваги реакції



за стандартних умов виходячи з термодинамічних даних.

16. Яку кількість молей нелеткої речовини треба додати до 100 г води, щоб температура початку її кристалізації стала $-0,3^\circ\text{C}$?

17. Визначити константу рівноваги реакції



якщо відомо, що початкові концентрації азоту і водню складали 1 моль/л, а до моменту встановлення рівноваги прореагувало 10 % азоту.

18. Потенціал водневого електроду в розчині дорівнює $-0,059$ В. Чому дорівнює рН цього розчину?

19. Як зміниться швидкість реакції за рахунок введення каталізатора при температури 300 К, якщо каталізатор знижує енергію активації цієї реакції на 50 кДж/моль.

20. На яку величину відрізняється стандартний тепловий ефект згоряння бензолу при сталому тиску і при сталому об'ємі?

21. Яку кількість молей нелеткої речовини треба додати до 200 г води, щоб тиск пари над цим розчином при 373,62 К становив 101,7 кПа?

22. Визначити склад суміші в стані рівноваги для реакції $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, якщо відомо, що константа рівноваги $K_C = 1$ і до початку реакції в суміші було по 1 моль CO и H_2O .

23. Визначити потенціал водневого електроду в розчині оцтової кислоти з концентрацією 0,1 моль/л. ($K_{дис} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

24. Як треба змінити температуру, щоб швидкість реакції зросла в 100 разів. Відомо, що початкова температура дорівнює 300 К, а енергія активації цієї реакції складає 60 кДж/моль.

25. Визначити теплоту що необхідна для переведення 1 кг води зі стану льоду при $T=263\text{K}$ до стану пари з $T=400\text{K}$ і $P = 101,3 \text{ кПа}$.

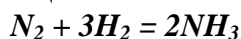
26. Яку кількість молей нелеткої речовини треба додати до 100 г води, щоб температура початку кипіння стала 101°C ?

27. Визначити склад суміші в стані рівноваги для реакції $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$, якщо відомо, що константа рівноваги $K_p = 2,5$

28. Який час потрібен для виділення 1 м^3 (н.у.) водню, який одержується шляхом електролізу водного розчину сульфатної кислоти, якщо відомо, що сила струму дорівнює 3 А, а вихід за струмом складає 0,95.

29. Як зміниться швидкість реакції $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при збільшенні концентрації водню в два рази, а концентрації йоду в три рази. Відомо, що ця реакція є реакцією першого порядку по обом речовинам.

30. Розрахувати константу рівноваги реакції

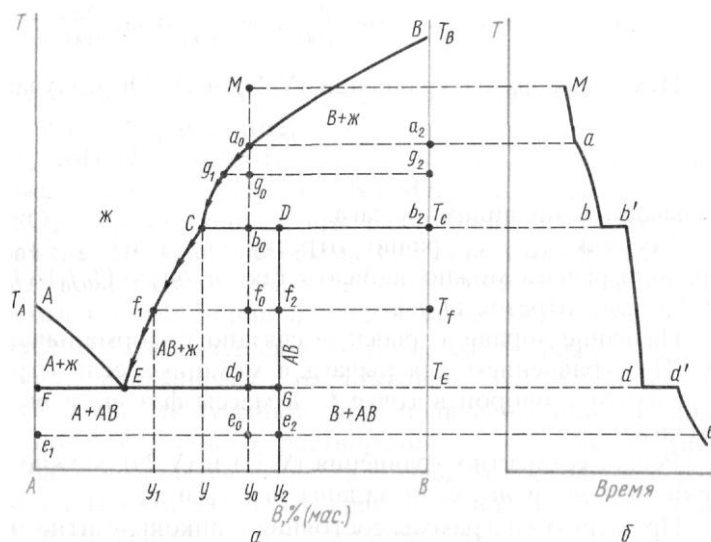


за стандартних умов виходячи з термодинамічних даних.

31. Залежність тиску насиченої пари толуолу від температури виражається рівнянням:

$\lg p = -\frac{2866,5}{T} - 6,71 \cdot \lg T + 29,78$. Визначити молярну теплоту випарування при нормальній температурі кипіння $T=383,3 \text{ K}$.

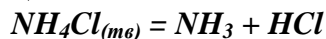
32. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



33. Визначити молярну електричну провідність при нескінченному розведенні для оцтової кислоти, якщо відомо що молярні електропровідності при нескінченному розведенні для розчинів NaCl , HCl і CH_3COONa відповідно 12,645; 42,616 і 9,101 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

34. Розкладення N_2O_5 є реакцією першого порядку, константа швидкості якої дорівнює 0,002 хв^{-1} при $T=300 \text{ K}$. Визначити скільки процентів N_2O_5 розкладеться за 2 години.

35. Розрахувати тепловий ефект реакції:



за температури 700 К. При розрахунках використати довідкові дані по залежності теплоємності від температури.

36. Водний розчин що містить нелетку речовину починає кристалізуватися при 271,5 К. Визначити тиск пари над цим розчином при 298 К. Тиск пари на чистою водою при 298 К дорівнює 3167 Па.

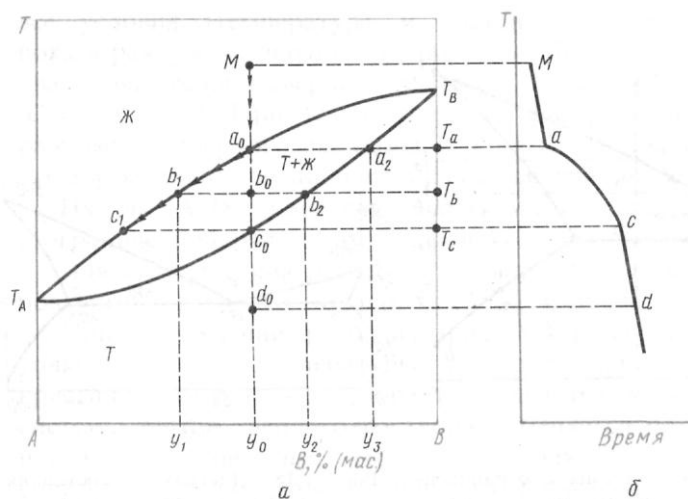
37. В посуд об'ємом 10 л при 400 К ввели 10 г азоту і 1 г водню. Визначити рівноважний склад системи, якщо відомо, що для реакції утворення аміаку $K_c = 0,3$.

38. В розчині з концентрацією йонів Cu^{2+} рівною 0,02 моль/л потенціал мідного електроду складає 0,29 В. Чому дорівнює коефіцієнт активності йонів міді в цьому розчині?

39. Реакція розкладання пероксиду водню на поверхні твердого диоксиду мангану є реакцією першого порядку. За 5 хвилин концентрація H_2O_2 зменшилась з 0,8 моль/л до 0,5 моль/л. Якою буде концентрація пероксиду водню, ще через 5 хвилин?

40. Визначити роботу розширення 100 г водню при 50°C від 0,04 до 0,2 м³.

41. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



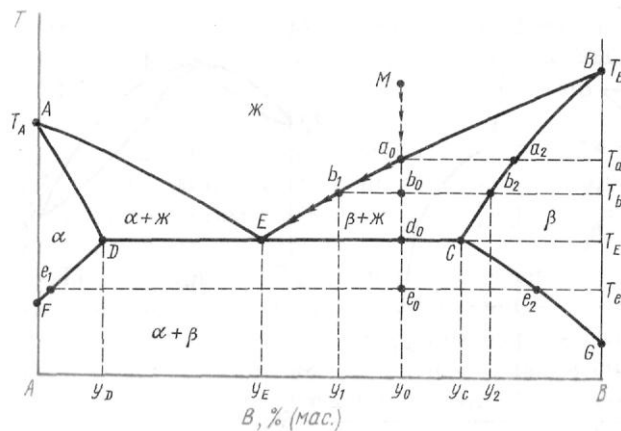
42. Для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, $K_c = 50$ при $T=444^\circ\text{C}$. Визначити напрямок процесу, при умовах $C(\text{H}_2) = 2$; $C(\text{I}_2) = 5$; $C(\text{HI}) = 10$ моль/л.

43. За першим наближенням рівняння Дебая–Хюккеля розрахувати середній йонний коефіцієнт активності хлориду натрію в розчині з його концентрацій 0,56 моль/л.

44. Реакція відбувається за температури 350 К, енергія активації її дорівнює 40 кДж/моль. Як треба змінити температуру щоб швидкість реакції зросла в 100 разів?

45. Теплота розчинення $\text{Na}_2\text{SO}_3_{(мс)}$ при 18°C складає -11,30 кДж/моль, а теплота гідратації цієї солі при переході в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(мс)}$ -58,16 кДж/моль. Визначити теплоту розчинення $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(мс)}$.

46. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.

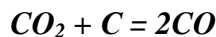


47. Для реакції $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, $K_p = 3,4 \cdot 10^{-5}$ при $T=727^\circ C$. Визначити напрямок процесу, при умовах $p(SO_2) = 73,2$; $p(O_2) = 20,3$; $p(SO_3) = 0,78$ кПа.

48. Визначити рН розчину КОН з концентрацією 0,5 моль/л. Коефіцієнт активності розрахувати за першим наближенням рівняння Дебая–Хюккеля.

49. Як зміниться швидкість реакції за рахунок введення інгібітора при температурі 400 К, якщо інгібітор збільшує енергію активації цієї реакції на 10 кДж/моль

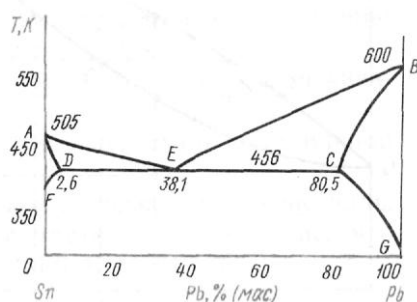
50. Розрахувати тепловий ефект реакції:



за температури 1200 К. При розрахунках використати довідкові дані по залежності теплоємності від температури.

51. Тиск водяної пари розчину нелеткої речовини на 1 % менше ніж тиск пари над чистою водою. Визначити молярність розчиненої речовини.

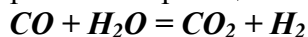
52. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз, їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



53. Розрахувати іонний добуток води, якщо відомо, що її питома електропровідність дорівнює $6,33 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а молярні електропровідності еквівалентів йонів H^+ і OH^- дорівнюють $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ і $1908,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

54. Для реакції першого порядку $A \rightarrow \text{продукти}$ за 10 хвилин прореагувало 30% речовини **A**. Визначити константу швидкості цієї реакції.

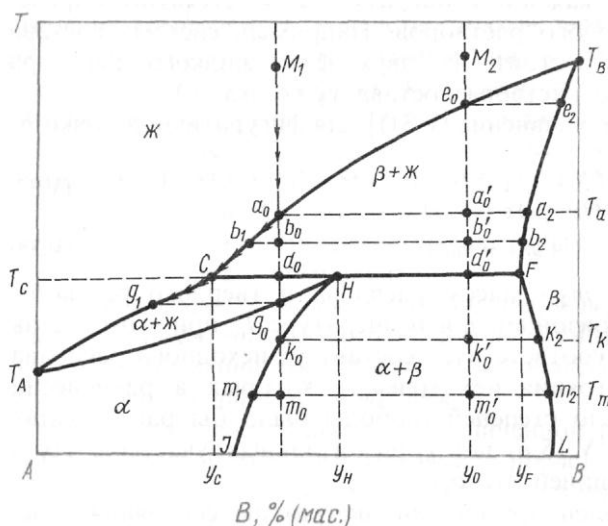
55. Розрахувати стандартну зміну енергії Гіббса реакції:



за температури 600 К методом Тьомкіна–Шварцмана.

56. Питома теплота випарування етанолу дорівнює 887,6 кДж/кг. Тиск насиченої пари етанолу при температурі 343 К дорівнює $0,721 \cdot 10^5$ Па. Визначити тиск пари етанолу при 353 К.

57. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз, їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



58. При пропусканні струму силою 3 А потягом 2 годин крізь водний розчин сульфату нікелю на катоді виділилось 5,2 г нікелю. Чому дорівнює вихід нікелю за струмом?

59. Для реакції другого порядку $A + B \rightarrow \text{продукти}$ ($C_{(A)} = C_{(B)} = 0,8$ моль/л) за 6 хвилин прореагувало 40% речовин **A** і **B**. Визначити константу швидкості цієї реакції.

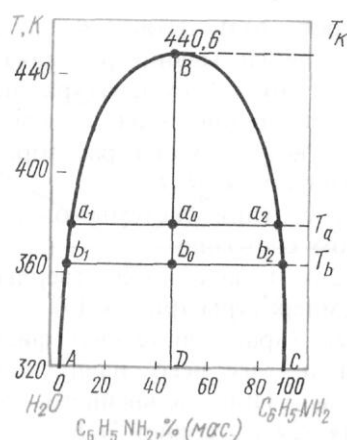
60. Розрахувати константу рівноваги реакції:



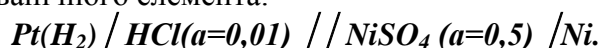
за температури 500 К методом Тьомкіна–Шварцмана.

61. Розрахувати зміну ентропії 1 кг льоду при його нагріванні від температури плавління до 370 К. При розрахунках використати довідкові дані.

62. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



63. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента:



Записати рівняння реакції, що відбувається під час роботи цього гальванічного елемента.

64. Як зміниться швидкість реакції при підвищенні температури від 400 К до 450 К, якщо енергія активації цієї реакції дорівнює 60 кДж/моль.

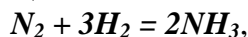
65. Розрахувати K_p для реакції



за стандартних умов виходячи з термодинамічних даних.

66. Яку кількість молей нелеткої речовини треба додати до 300 г води, щоб температура початку її кристалізації стала $-0,6^\circ\text{C}$?

67. Визначити константу рівноваги реакції



якщо відомо, що початкові концентрації азоту і водню складали відповідно 1,0 і 1,5 моль/л, а до моменту встановлення рівноваги прореагувало 8 % азоту.

68. Потенціал водневого електроду в розчині дорівнює $-0,059$ В. Чому дорівнює концентрація йонів водню в цьому розчині?

69. Як зміниться швидкість реакції за рахунок введення каталізатора при температури 500 К, якщо каталізатор знижує енергію активації цієї реакції на 40 кДж/моль.

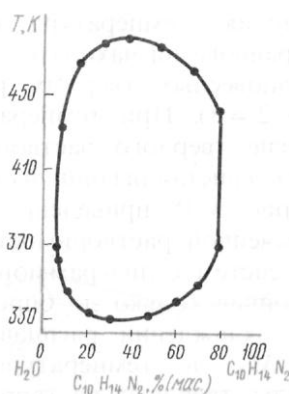
70. На яку величину відрізняється стандартний тепловий ефект згоряння метану при сталому тиску і при сталому об'ємі?

71. Яку кількість молей нелеткої речовини треба додати до 2000 г води, щоб тиск пари над цим розчином при 373,62 К становив 101,7 кПа?

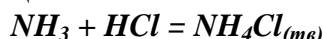
72. Визначити склад суміші в стані рівноваги для реакції $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, якщо відомо, що константа рівноваги $K_C = 2$ і до початку реакції в суміші було по 0,5 моль CO и H_2O .

73. Визначити потенціал водневого електроду в розчині оцтової кислоти з концентрацією 0,2 моль/л. ($K_{дис} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

74. Як треба змінити температуру, щоб швидкість реакції зросла в 10 разів. Відомо, що початкова температура дорівнює 500 К, а енергія активації цієї реакції складає 50 кДж/моль.
75. Визначити теплоту що необхідна для переведення 2 кг води зі стану льоду при $T=273\text{K}$ до стану пари з $T=450\text{ K}$ і $P = 110\text{ кПа}$.
76. Яку кількість молей нелеткої речовини треба додати до 1000 г води, щоб температура початку кипіння стала $100,7^\circ\text{C}$?
77. Визначити склад суміші в стані рівноваги для реакції $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$, якщо відомо, що константа рівноваги $K_p = 2,0$
78. Який час потрібен для виділення 10 л (н.у.) водню, який одержується шляхом електролізу водного розчину хлоридної, якщо відомо, що сила струму дорівнює 2 А, а вихід за струмом складає 0,92.
79. Як зміниться швидкість реакції $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} = 2\text{HI}_{(g)}$ при збільшенні концентрації водню в три рази, а концентрації йоду в чотири рази. Відомо, що ця реакція є реакцією першого порядку по обом речовинам.
80. Розрахувати K_p реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ за стандартних умов виходячи з термодинамічних даних.
81. Залежність тиску насиченої пари толуолу від температури виражається рівнянням:
 $\lg p = -\frac{2866,5}{T} - 6,71 \cdot \lg T + 29,78$. Визначити молярну теплоту випарування при температурі 360К.
82. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



83. Визначити молярну електричну провідність при нескінченному розведенні для оцтової кислоти, якщо відомо що молярні електропровідності при нескінченному розведенні для розчинів NaCl , HCl і CH_3COONa відповідно 12,645; 42,616 і 9,101 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.
84. Розкладення N_2O_5 є реакцією першого порядку, константа швидкості якої дорівнює $0,003\text{ хвил}^{-1}$ при $T=320\text{ K}$. Визначити скільки процентів N_2O_5 розкладеться за 1 годину.
85. Розрахувати тепловий ефект реакції:



за температури 300 К. При розрахунках використати довідкові дані по залежності теплоємності від температури.

86. Водний розчин що містить нелетку речовину починає кристалізуватися при 271,5 К. Визначити тиск пари над цим розчином при 350 К. Тиск пари на чистою водою при 298 К дорівнює 3167 Па.

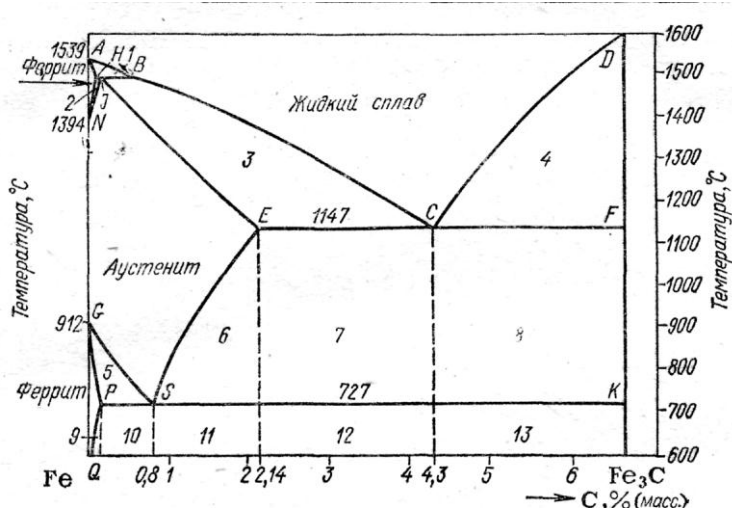
87. В посуд об'ємом 12 л при 420 К ввели 10 г азоту і 2 г водню. Визначити рівноважний склад системи, якщо відомо, що для реакції утворення аміаку $K_c = 0,33$.

88. В розчині з концентрацією йонів Cu^{2+} рівною 0,02 моль/л потенціал мідного електроду складає 0,29 В. Чому дорівнює коефіцієнт активності йонів міді в цьому розчині?

89. Реакція розкладання пероксиду водню на поверхні твердого диоксиду мангану є реакцією першого порядку. За 7 хвилин концентрація H_2O_2 зменшилась з 0,78 моль/л до 0,45 моль/л. Якою буде концентрація пероксиду водню, ще через 5 хвилин?

90. Визначити роботу розширення 10 г водню при 50°C від 0,02 до 0,1 м³.

91. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



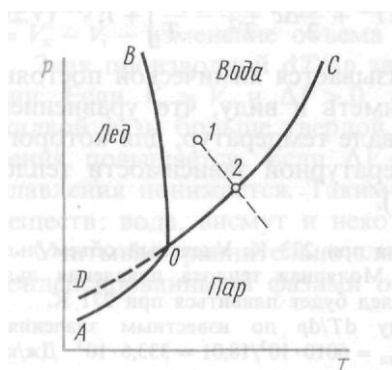
92. Для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, $K_c = 50$ при $T = 444^\circ\text{C}$. Визначити напрямок процесу, при умовах $C(\text{H}_2) = 3$; $C(\text{I}_2) = 7$; $C(\text{HI}) = 6$ моль/л.

93. За першим наближенням рівняння Дебая–Хюккеля розрахувати середній йоний коефіцієнт активності сульфату натрію в розчині з його концентрацій 0,08 моль/л.

94. Реакція відбувається за температури 450 К, енергія активації її дорівнює 50 кДж/моль. Як треба змінити температуру щоб швидкість реакції зростає в 1000 разів?

95. Теплота розчинення $\text{Na}_2\text{SO}_{3(m)}$ при 18°C складає -11,30 кДж/моль, а теплота гідратації цієї солі при переході в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(m)}$ -58,16 кДж/моль. Визначити теплоту розчинення $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(m)}$.

96. По діаграмі фазового стану системи встановити кількість фаз їх кількісний склад, кількість ступіней свободи, агрегатний стан кожної фази в точках **a**, **b** та **c**.



97. Для реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, $K_p = 4,4 \cdot 10^{-5}$ при. Визначити напрямок процесу, при умовах $p(\text{SO}_2) = 50$; $p(\text{O}_2) = 30$; $p(\text{SO}_3) = 2$ кПа.

98. Визначити рН розчину КОН з концентрацією 0,2 моль/л. Коефіцієнт активності розрахувати за першим наближенням рівняння Дебая–Хюккеля.

99. Як зміниться швидкість реакції за рахунок введення інгібітора при температури 400 К, якщо інгібітор збільшує енергію активації цієї реакції на 20 кДж/моль.

100. Визначити рН розчину НСІ з концентрацією 0,1 моль/л. Коефіцієнт активності розрахувати за першим наближенням рівняння Дебая–Хюккеля.