

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Український державний морський технічний університет  
імені адмірала Макарова

## **ЕНЕРГЕТИКА ТА НАПРЯМОК ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**

Рекомендовано Методичною радою УДМТУ  
як методичні вказівки

Миколаїв 2002

УДК 546

**Кельїна С.Ю., Камінська Є.Г.** Енергетика та напрямок хімічних процесів: Методичні вказівки. – Миколаїв: УДМТУ, 2002. – 40 с.

*Кафедра хімії*

Вказівки містять теоретичний матеріал, методи розв'язання задач для засвоєння теми "Енергетика та напрямок хімічних процесів", задачі і вправи для самопідготовки.

Призначені для студентів, які поглиблено вивчають термодинаміку та рівновагу хімічних систем, і можуть бути корисними для всіх спеціальностей.

Рецензент канд. техн. наук, доц. В.М.Матвієнко

© Український державний  
морський технічний  
університет, 2002

© Видавництво УДМТУ, 2002

\*\*\*

Вивчення закономірностей перебігу хімічних реакцій має велике значення не тільки для розвитку хімії як науки, але й для успішного впровадження її досягнень у виробництво, наприклад створення нових матеріалів з певними властивостями, вдосконалення технологічних процесів тощо.

## 1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

### 1.1. Система і зовнішнє середовище. Параметри і функції стану

Вивчення хімічних процесів слід розпочинати з ряду послідовних наближень. На першому етапі доцільно розглянути тільки вихідний і кінцевий стани взаємодіючих тіл, не враховуючи шлях, згідно з яким відбуваються перетворення, та їх розвиток протягом часу. Для цього треба використати термодинамічний підхід. Розглянемо основні поняття.

*Термодинаміка* – наука про взаємоперетворення різних форм енергії. Вона вивчає перетворення енергії у формі роботи і у формі теплоти як у системі, так і при взаємодії між системою та зовнішнім середовищем, установлює закони цих перетворень, а також напрямки самовільного перебігу різноманітних процесів за даних умов. Розділ термодинаміки, який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називається *термохімією*.

У термодинаміці використовується поняття системи. *Система* – сукупність тіл, яка для теоретичного та експериментального вивчення умовно або реально відокремлена від оточуючого простору.

*Ізольованою* системою називається система, яка не обмінюється з оточуючим простором енергією та масою. *Закритою* називається система, яка обмінюється енергією. *Відкритою* називається система, яка обмінюється з оточуючим середовищем масою та енергією.

*Фаза* – це сукупність усіх однорідних частин системи з однаковими хімічним складом і фізичними властивостями, які відділені від інших частин фізичними межами. Систему, що складається з кількох фаз, називають *гетерогенною*, з одної – *гомогенною*. Реакції в однорідній системі розвиваються у всьому об'ємі і називаються *гомогенними*. Реакції, які розвиваються на межі поділу фаз, називають *гетерогенними*.

Стан системи визначає сукупність її властивостей і характеризується термодинамічними параметрами: температурою  $T$ , тиском  $P$ , об'ємом  $V$ . Зміна принаймні одного з параметрів спричиняє зміну стану системи. Параметри, які не залежать від маси, називають *інтенсивними* ( $P, T$ ), що залежать від маси – *екстенсивними* ( $V$ ).

Стан системи аналітично можна зобразити *рівнянням стану*

$$\varphi(P, V, T) = 0,$$

яке пов'язує параметри системи. Конкретне рівняння стану відоме для обмеженого числа найбільш простих об'єктів. Наприклад, рівняння стану ідеального газу є математичним виразом закону Менделєєва–Клапейрона.

Найчастіше рівняння стану для конкретних систем залишається невідомим, тому стан системи та енергетичні зміни, які в ній відбуваються, характеризуються термодинамічними функціями, що визначаються параметрами  $P$ ,  $V$  і  $T$ . Значення цих функцій не залежать від способу переходу системи в даний стан.

## **1.2. Внутрішня енергія. Ентальпія. Перший закон термодинаміки**

*Внутрішня енергія*  $U$  – це повна енергія системи (за винятком потенціальної і кінетичної енергій системи в цілому), яка складається з енергій руху молекул, міжмолекулярного зв'язку, руху атомів у молекулах тощо. Внутрішня енергія системи залежить тільки від її фізичного стану, а не від способу переходу до цього стану. Ця енергія є екстенсивною властивістю, тобто залежить від кількості речовини. Повну внутрішню енергію речовини визначити неможливо, але можна знайти її зміну при різних процесах. Так, зміна внутрі-

шньої енергії у процесі "стан 1 → стан 2"

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

Зміну внутрішньої енергії системи під зовнішнім впливом виражає перший закон термодинаміки, який в даному разі є законом збереження енергії. В залежності від типу системи він має різні формулювання:

для *ізолюваної системи* загальний запас внутрішньої енергії системи залишається сталим ( $\Delta U = 0$ ); для *закритої системи* внесена при сталій температурі теплота  $Q$  витрачається на збільшення внутрішньої енергії та виконання роботи  $A$  проти зовнішніх сил ( $Q = U + A$ ).

Хімічні реакції проводять при сталому тиску (у відкритій колбі) або при сталому об'ємі (у закритій колбі), а також при сталій температурі. Процеси при сталому тиску називаються ізобарними, при сталому об'ємі – ізохорними.

Під час перебігу ізобарного процесу робота в хімічних процесах здійснюється розширеним газом. Тому  $A = P\Delta V$ , де  $\Delta V = (V_2 - V_1)$  – зміна об'єму системи, тобто

$$Q = \Delta U + P\Delta V.$$

Величина  $U + PV$  називається *ентальпією* системи, а  $\Delta U + P\Delta V$  – зміною ентальпії. Ентальпія – функція стану, еквівалентна внутрішній енергії для процесів, які відбуваються при сталому тиску. Теплові ефекти ізобарних процесів дорівнюють зміні ентальпії системи:

$$Q_p = \Delta H.$$

Використовуючи перший закон термодинаміки, можна показати, що теплові ефекти реакцій, які відбуваються при сталому об'ємі, дорівнюють зміні внутрішньої енергії системи, тобто

$$Q_v = \Delta U.$$

Оскільки більшість хімічних реакцій відбувається при сталому тиску, то для характеристики енергетичних ефектів застосовують зміну ентальпії  $\Delta H$ .

### 1.3. Закон Гесса. Стандартна теплота реакції. Стандартні теплоти утворення і згоряння

Майже всі хімічні перетворення супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, які супроводжуються виділенням теплоти, називаються *екзотермічними*, а поглинанням теплоти – *ендотермічними*.

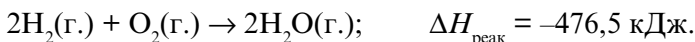
*Термохімічними рівняннями* називають таку форму запису реакції, в якій одночасно з хімічними символами зазначають тепловий ефект реакції.

Тепловий ефект реакції характеризується абсолютною величиною та знаком. Існують дві системи знаків: термохімічна і термодинамічна. Згідно з першою тепловий ефект екзотермічної реакції додатний, ендотермічної – від'ємний. Наприклад:

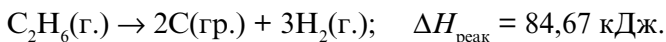
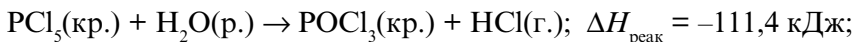


Сьогодні така система знаків майже не використовується.

У термодинаміці прийнята зворотна система знаків, тобто енергія, яка поглинається системою, вважається додатною, а виділена теплота – від'ємною. Запис у термодинамічній системі має такий вигляд:



Далі будемо використовувати термодинамічну систему знаків. Якщо теплота в реакції виділяється, то  $\Delta H < 0$ , якщо поглинається, то  $\Delta H > 0$ . Теплові ефекти виражаються в кілоджоулях (кДж) або в кілокалоріях (ккал). Наприклад:



Перша реакція екзотермічна, друга – ендотермічна.

Оскільки тепловий ефект реакції залежить від стану речовин та алотропної модифікації, у термодинамічних рівняннях їх обов'язково вказують. Наприклад:  $\text{H}_2(\text{г.})$  – водень газоподібний,  $\text{H}_2\text{O}(\text{р.})$  – вода рідка,  $\text{C}(\text{гр.})$  – графіт,  $\text{C}(\text{алм.})$  – алмаз,  $\text{Fe}(\text{кр.})$  – залізо кристалічне,  $\text{BaCO}_3(\text{тв.})$  – барій карбонат твердий,  $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{розч.})$  – калій карбонат у розчині,  $\text{S}(\text{ромб.})$  – сірка ромбічна.

Основою термохімічних розрахунків є закон Гесса:

тепловий ефект реакцій, які відбуваються при сталому тиску або при сталому об'ємі, а також при сталій температурі, не залежить від числа проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

Розглянемо, наприклад, ентальпійну діаграму реакції утворення рідкої і газоподібної води (рис.1).

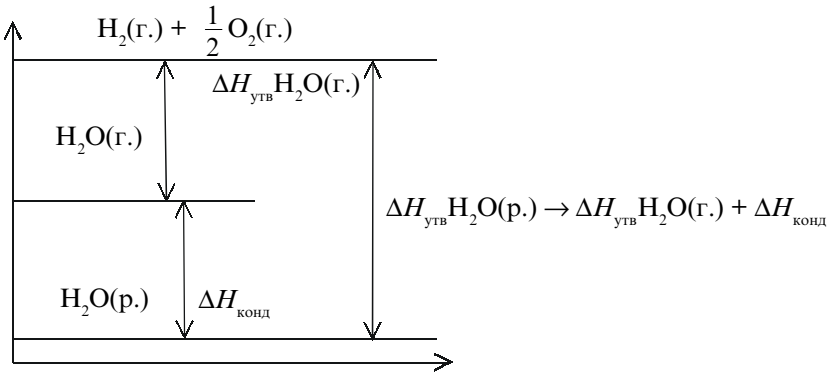


Рис.1. Ентальпійна діаграма утворення рідкої води

З діаграми видно, що тепловий ефект реакції утворення рідкої води не залежить від способу її утворення.

Висновком із закону Гесса є положення, що тепловий ефект прямої реакції дорівнює за величиною і протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції:

$$\Delta H_{\text{прям}} = -\Delta H_{\text{звор.}}$$

Наприклад,

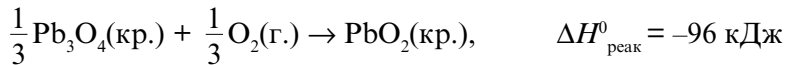
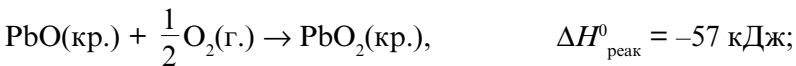
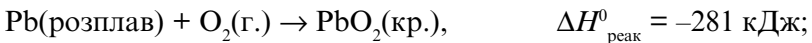
$$\Delta H_{\text{утв}} = -\Delta H_{\text{розк.}}$$

Значення  $\Delta H$  залежить від природи речовини, її агрегатного стану та умов перебігу процесу, тому їх уніфіковано за так званим стандартним станом. *Стандартний стан* – це стан чистої речовини при тиску  $1,01325 \cdot 10^5$  Па. Якщо не визначено спеціально, температура стандартного стану 298 К (25 °С). Часто стандартний стан при температурі 298 К називають стандартними умовами. Значення  $\Delta H$  за цих умов називаються стандартними і позначаються  $\Delta H^0$  ( $\Delta H^0_{298}$ ).

Стандартною теплотою (ентальпією) утворення речовини  $\Delta H^0_{\text{утв}}$  (речов.) називається тепловий ефект реакції утворення одного моля цієї речовини з простих речовин за стандартних умов.

Теплота утворення простої речовини (найбільш стійкої гомосполуки елемента в характерному агрегатному стані при  $P = 1$  атм,  $T = 298$  К) дорівнює нулю. Наприклад, зі сполук Оксигену  $O(г.)$ ,  $O_2(г.)$ ,  $O_3(г.)$  простою речовиною є  $O_2$ , тому  $\Delta H^0_{\text{утв}}(O_2) = 0$ .

Так, із чотирьох реакцій одержання плюмбум (IV) оксиду:



– тільки перша відповідає стандартній теплоті утворення. Стандартні ентальпії утворення наведені в довідкових таблицях і можуть бути мірою стійкості подібних сполук. Наприклад, є наступний ряд сполук:

Речовина	$NH_3(г.)$	$PH_3(г.)$	$AsH_3(г.)$	$SbH_3(г.)$
$\Delta H^0$ , кДж/моль	-46,15	+12,96	+66,38	+145,0

У цьому ряді утворення амоніаку супроводжується екзотермічним ефектом ( $\Delta H^0 < 0$ ), три наступні гідриди з ендотермічними сполуками ( $\Delta H^0 > 0$ ), причому величина цього ефекту зростає зі збільшенням порядкового номера хімічного елемента. Із практики відомо, що газоподібний амоніак – стійка сполука,  $PH_3$  та  $AsH_3$  – мало стійкі речовини, а  $SbH_3$  розкладається під час одержання і теплота його утворення може бути розрахована тільки непрямим шляхом.

Стандартною теплотою (ентальпією) згоряння речовини  $\Delta H^0_{\text{згор}}$  (речов.) називається тепловий ефект реакції повного окиснення (тобто окиснення до вищих оксидів) одного моля цієї речовини. Теплоти згоряння вищих оксидів, наприклад  $\Delta H^0_{\text{згор}}(CO_2)$ ,  $\Delta H^0_{\text{згор}}(Fe_2O_3)$ ,  $\Delta H^0_{\text{згор}}(SO_3)$ , дорівнюють нулю.

Теплоти утворення і згоряння речовин виражаються в кілоджоулях на моль (кДж/моль) або в кілокалоріях на моль (ккал/моль).



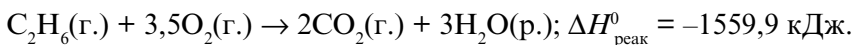
#### 1.4. Розрахунок теплових ефектів реакцій

Усі способи розрахунку теплових ефектів базуються на законі Гесса.

1. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці сум теплот утворення продуктів реакції та сум утворення вихідних речовин:

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = \Sigma(\Delta H^0_{\text{утв}})_{\text{прод}} - \Sigma(\Delta H^0_{\text{утв}})_{\text{вих.реч.}}$$

**Приклад 1.** Реакції згоряння етану відповідає термохімічне рівняння



Визначити теплоту утворення етану, якщо  $\Delta H^0_{\text{утв}}(\text{CO}_2(\text{г.})) = -393,5 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H^0_{\text{утв}}(\text{H}_2\text{O}(\text{р.})) = -285,84 \text{ кДж/моль}$ .

*Розв'язання*

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{реак}} &= \Sigma(\Delta H^0_{\text{утв}})_{\text{прод}} - \Sigma(\Delta H^0_{\text{утв}})_{\text{вих.реч}} = \\ &= 2\Delta H^0(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_6) - 3,5\Delta H^0(\text{O}_2). \end{aligned}$$

$\text{O}_2$  – проста речовина, тому  $\Delta H^0(\text{O}_2) = 0$ .

Тоді

$$\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_6) = 2\Delta H^0(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_{\text{реак}};$$

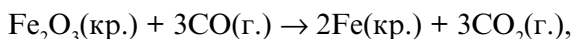
$$\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_6) = 2(-393,5) + 3(-285,8) + 1559,9 = -84,64 \text{ кДж/моль.}$$

*Відповідь:* теплота утворення етану дорівнює  $-84,64 \text{ кДж/моль}$ .

2. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і продуктів реакції:

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = \Sigma(\Delta H^0_{\text{згор}})_{\text{вих.реч}} - \Sigma(\Delta H^0_{\text{згор}})_{\text{прод.}}$$

**Приклад 2.** Визначити тепловий ефект реакції



використовуючи теплоти згоряння речовин  $\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{Fe}) = -815,9 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{CO}) = -282,7 \text{ кДж/моль}$ .

### Розв'язання

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = \Sigma(\Delta H^0_{\text{згор}})_{\text{вих.реч}} - \Sigma(\Delta H^0_{\text{згор}})_{\text{прод}} = 2\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{CO}) - 3\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{CO}_2) - 2\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{Fe}).$$

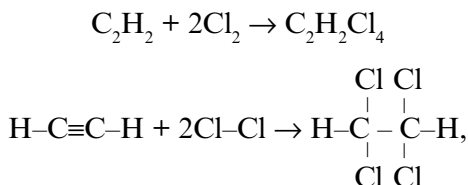
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{CO}_2$  – вищі оксиди, їх стандартні теплоти згорання дорівнюють нулю. Тоді

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{\text{реак}} &= 3\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{CO}) - 2\Delta H^0_{\text{згор}}(\text{Fe}) = \\ &= (-282,7) - 2(-815,9) = 783,7 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

*Відповідь:* тепловий ефект реакції  $\Delta H^0_{\text{реак}}$  дорівнює 783,7 кДж.

3. Будь-яка хімічна реакція полягає в тому, що розриваються одні зв'язки та утворюються інші. Енергія зв'язку – це енергія, яка виділяється при утворенні зв'язку або поглинається при його розриві. Тепловий ефект реакції може бути розрахований як алгебрична сума енергій зв'язків, причому значення енергії зв'язків, що розриваються, беруть зі знаком "+", а значення знов утворених зв'язків – зі знаком "-".

**Приклад 3.** Розрахувати  $\Delta H^0$  реакції



якщо енергія зв'язків C–C, C≡C, Cl–Cl, C–Cl дорівнює відповідно: 347,3; 892,1; 242,3; 345,2 кДж/моль.

### Розв'язання

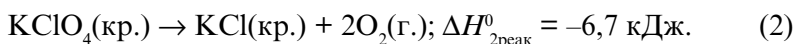
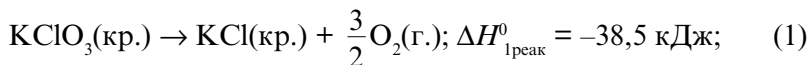
Реакцію можна уявити собі так: треба розірвати зв'язок C≡C і два зв'язки Cl–Cl та утворити зв'язок C–C і чотири зв'язки C–Cl. Отже, значення енергії зв'язків C≡C і Cl–Cl необхідно взяти зі знаком "+", а зв'язків C–C, C–Cl – зі знаком "-".

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{\text{реак}} &= E_{\text{зв}}(\text{C}\equiv\text{C}) + 2E_{\text{зв}}(\text{Cl}-\text{Cl}) - E_{\text{зв}}(\text{C}-\text{C}) - 4E_{\text{зв}}(\text{C}-\text{Cl}) = \\ &= 823,1 + 2 \cdot 242,3 - 347,3 - 4 \cdot 345,2 = 420,4 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

*Відповідь:*  $\Delta H^0_{\text{реак}} = 420,4 \text{ кДж}$ .

4. Теплові ефекти реакції можуть бути визначені комбінуванням рівнянь реакцій. При цьому всі дії, проведені з рівняннями, повинні бути виконані зі значеннями теплових ефектів.

**Приклад 4.** Відомо:

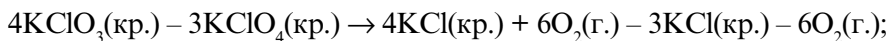
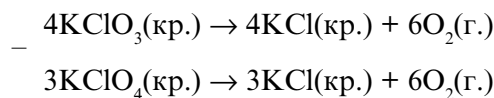


Визначити  $\Delta H^0$  реакції



*Розв'язання*

Останнє рівняння можна одержати, якщо рівняння (1) помножити на 4 і відняти з нього потроєне рівняння (2). Тоді



Отже,  $\Delta H_{\text{реак}}^0 = 4\Delta H_1^0 - 3\Delta H_2^0 = 4(-38,5) - 3(-6,7) = -133,9 \text{ кДж}$ .

*Відповідь:*  $\Delta H_{\text{реак}}^0 = -133,9 \text{ кДж}$ .

### 1.5. Ентропія. Другий закон термодинаміки для ізольованої системи

Більшість реакцій (наприклад, утворення неорганічних сполук за стандартних умов) супроводжується виділенням теплоти і зменшенням ентальпії. На підставі цього французький хімік Бертло та англійський хімік Томсон у середині XIX ст. сформулювали такий принцип: будь-який хімічний процес супроводжується виділенням теплоти.

Але сьогодні відомо багато процесів, в яких теплота поглинається (наприклад, реакції розчинення або гідратації) або енергетичний стан не змінюється (самовільне змішування газів).

Отже, знак ентальпії не визначає можливості перебігу процесів.

Для ізольованих систем цю можливість визначає знак іншої функції – ентропії.

Стан системи характеризують параметри: тиск, температура, об'єм і концентрація. Набір таких незалежних параметрів визначає макростан системи. Але можна описати систему, якщо вказати миттєві мікроскопічні характеристики кожної частинки речовини. Наприклад, для газових систем такими характеристиками є положення частинок у просторі, швидкість і напрямок їх переміщення. Набір таких характеристик визначає мікростан системи. Очевидно, одному макростану системи відповідають багато мікростанів. Їх кількість тим більша, чим більше невпорядкована система.

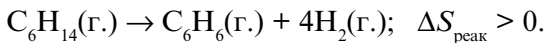
*Ентропія*  $S$  системи – термодинамічна функція стану, яка є мірою невпорядкованості системи. Вона пов'язана з термодинамічною ймовірністю реалізації даного стану системи рівнянням

$$S = R \ln W \text{ (для одного моля речовини)}$$

$$\text{або } S = K \ln W \text{ (для одної молекули речовини),}$$

де  $R$  – газова стала;  $K$  – стала Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $W$  – термодинамічна ймовірність, або число можливих мікростанів, які реалізуються для даного макростану. Мікростан оцінюється параметрами окремої частини, а макростан – параметрами всієї сукупності частин. Число комбінацій великої кількості частин, які приводять до одного й того ж макростану, дуже велике, тому термодинамічна ймовірність, на відміну від математичної ( $0 \leq P \leq 1$ ), змінюється в межах  $1 \leq W < \infty$ .

Чим більший ступінь невпорядкованості, тим вище значення ентропії. Так, ентропія зростає при плавленні, перегонці, випаровуванні, дисоціації та реакціях, які супроводжуються збільшенням кількості газоподібних речовин, наприклад:



Як показує досвід, усі самовільні процеси в ізольованих і закритих системах відбуваються зі збільшенням невпорядкованості. Наприклад, самовільні процеси при зміні агрегатних станів (твердий, рідкий, газоподібний), дифузія газів, розчинення тощо. Ентропія – адитивна величина, тобто сумарна ентропія системи з компонентами 1, 2, ...,  $n$  дорівнює сумі ентропій цих компонентів:  $S_{\text{сист}} = S_1 +$

+  $S_2 + \dots + S_n$ . Ентропія має розмірність джоуль на кельвін (Дж/К), для одного моля речовини – джоуль на моль-кельвін (Дж/моль·К).

Відповідно до *другого закону термодинаміки*, при будь-яких самовільних змінах в ізольованих системах їх ентропія завжди зростає, тобто  $\Delta S > 0$ .

## **1.6. Другий закон термодинаміки для неізольованої системи. Енергія Гіббса. Енергія Гельмгольца**

*Другий закон термодинаміки* для закритої системи формулюється так: якщо певна кількість теплоти поглинається шляхом оборотного (рівноважного) процесу при температурі  $T$ , то ентропія  $S$  зростає на величину  $\Delta S_{\text{об}} = Q/T$ . Для необоротного (самовільного) процесу  $\Delta S_{\text{необ}} > Q/T$ .

Усі фазові переходи (тверде тіло  $\leftrightarrow$  рідина, рідина  $\leftrightarrow$  газ, тверде тіло  $\leftrightarrow$  газ) завжди супроводжуються тепловим ефектом і різкою зміною ентропії, тобто між кількістю тепла, що виділяється або поглинається в процесах, і зміною неупорядкованості процесу є взаємозв'язок. Цей зв'язок також установлюється другим законом термодинаміки для неізольованих систем. Виходячи з нього можна на основі експериментальних даних визначити зміну ентропії.

**Приклад 5.** Визначити зміну ентропії при плавленні 250 г свинцю, якщо  $t_{\text{пл}} = 327,4$  °С, а питома теплота плавлення свинцю 23040 Дж/кг.

### *Розв'язання*

Для оборотного процесу плавлення свинцю зміна ентропії розраховується за формулою  $\Delta S = \Delta H/T$ , де  $\Delta H$  – теплота плавлення;  $T$  – температура плавлення:

$$\Delta H = 23040 \text{ Дж/кг} \cdot 0,25 \text{ кг} = 5750 \text{ Дж}; T = 327,4 + 273 = 600,4 \text{ К};$$

$$\Delta S = 5760/600,4 = 9,59 \text{ Дж/К}.$$

*Відповідь:* зміна ентропії для процесу плавлення свинцю складає 9,59 Дж/К.

Якщо взяти ідеально впорядкований кристал з єдиним можливим розташуванням частин у ньому при 0 К (тобто всі атоми в ньому знаходяться в однаковому найменшому енергетичному стані), то для цього випадку  $W = 1$  і  $S = 0$ . Цей висновок Нернста називається *третім законом термодинаміки*. Він дає можливість визначити аб-

солотні значення ентропії для конкретних речовин і розрахувати стандартні значення  $S^0$ , які наведені в таблицях (їх розмірність Дж/(моль·К)).

З другого боку, будь-який процес характеризується зміною ентропії  $\Delta S^0$ , що як функція стану залежить тільки від початкового і кінцевого станів системи і може бути розрахована за формулою

$$\Delta S^0_{\text{реак}} = \sum S^0_{\text{прод}} - \sum S^0_{\text{вих.реч.}}$$

У неізолюваних системах (закритих і відкритих) при сталому тиску і температурі завжди діють два фактори: ентальпійний та ентропійний, причому в протилежних напрямках. Ентальпійний фактор характеризує здатність системи до агрегації, при якій загальна енергія системи менша, а при збільшенні неупорядкованості зростає ентропія. Їх спільний вплив ураховується функцією стану – енергією Гіббса  $G$  (ізобарно-ізотермічний потенціал, вільна енергія), зміна якої  $\Delta G$  є мірою стійкості системи та ймовірності перебігу реакції при сталому тиску. Зміна енергії Гіббса пов'язана зі зміною ентальпії та ентропії співвідношенням

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Зміна енергії Гіббса утворення  $\Delta G_{\text{утв}}$  окремих сполук характеризує їх відносну стійкість: чим вона менша, тим стійкіша речовина.

Для можливості порівняння  $\Delta G$  процесів і окремих речовин використовують стандартні значення  $\Delta G^0$  ( $\Delta G^0_{298}$ ), які наведені в таблицях.

Неізолювані системи при сталих об'ємі і температурі характеризують термодинамічні функції: внутрішня енергія  $U$  та ентропія  $S$ . Їх спільний вплив ураховується функцією стану – енергією Гельмгольца  $F$  (ізохорно-ізотермічний потенціал), зміна якої  $\Delta F$  є мірою стійкості системи та ймовірності перебігу реакції при сталому об'ємі. Зміна енергії Гельмгольца пов'язана зі зміною внутрішньої енергії та ентропії співвідношенням

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

При  $\Delta F < 0$  хімічна реакція можлива, при  $\Delta F > 0$  – неможлива, при  $\Delta F = 0$  встановлюється хімічна рівновага.

Енергія Гельмгольца також уніфікується і визначається за стан-

дартних умов ( $\Delta F^0$ ). Як і всі інші функції стану,

$$\Delta G^0_{\text{реак}} = \sum \Delta G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{\text{вих.реч}};$$

$$\Delta F^0_{\text{реак}} = \sum \Delta F^0_{\text{прод}} - \sum \Delta F^0_{\text{вих.реч}}.$$

Значення  $\Delta G^0_{\text{реак}}$  та  $\Delta F^0_{\text{реак}}$  при певній температурі можна знайти також за формулами:

$$\Delta G^0_{\text{реак}} = \Delta H^0_{\text{реак}} - T\Delta S^0_{\text{реак}};$$

$$\Delta F^0_{\text{реак}} = \Delta U^0_{\text{реак}} - T\Delta S^0_{\text{реак}},$$

розрахувавши попередньо  $\Delta H^0_{\text{реак}}$ ,  $\Delta U^0_{\text{реак}}$  і  $\Delta S^0_{\text{реак}}$ , як показано вище.

### 1.7. Можливість перебігу хімічних процесів

Зміна енергії Гіббса реакції  $\Delta G_{\text{реак}}$  дає можливість робити висновки про напрямок хімічного процесу при сталих  $T$  і  $P$ . Якщо  $\Delta G < 0$  (при реакції енергія Гіббса зменшується), то процес термодинамічно можливий. Якщо  $\Delta G > 0$ , то перебіг реакції неможливий. При  $\Delta G = 0$  встановлюється рівновага.

Самовільне здійснення реакції ( $\Delta G < 0$ ) можливе за таких умов:

1.  $\Delta H < 0$  (екзотермічний процес) і  $\Delta S > 0$ , тоді  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  при будь-яких температурах.

2.  $\Delta H < 0$  і  $\Delta S < 0$ , тоді  $\Delta G < 0$ , якщо  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ . Таке співвідношення може бути досягнуто при низьких температурах. Екзотермічні реакції, які супроводжуються зменшенням ентропії, ймовірні при низьких температурах.

3.  $\Delta H > 0$  і  $\Delta S > 0$ , тоді  $\Delta G < 0$ , якщо  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ . Співвідношення досягається при високих температурах. Ендотермічні реакції, які проходять зі збільшенням ентропії, ймовірні при високих температурах.

4. Малоімовірний перебіг реакцій при  $\Delta H > 0$  і  $\Delta S < 0$ , оскільки в цьому випадку  $\Delta G > 0$ .

**Приклад 6.** Пряма чи зворотна реакція буде відбуватися за стандартних умов у системі  $\text{CH}_4(\text{г.}) + \text{CO}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.})$ ?

*Розв'язання*

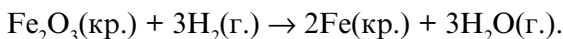
Визначимо  $\Delta G^0_{\text{реак}}$  прямої реакції, використовуючи  $\Delta G^0$  реагуючих речовин:

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{\text{реак}} &= 2\Delta G^0(\text{CO}) + 2\Delta G^0(\text{H}_2) - \Delta G^0(\text{CH}_4) - \Delta G^0(\text{CO}_2) = \\ &= 2(-137,27) + 2 \cdot 0 - (-50,79 - 394,38) = 170,63 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$\Delta G^0_{\text{реак}} > 0$ , отже, пряма реакція малоімовірна, а можлива зворотна реакція, для якої  $\Delta G^0_{\text{реак}} = -170,63 \text{ кДж}$ .

*Відповідь:* відбувається зворотна реакція, для якої  $\Delta G^0_{298} = -170,63 \text{ кДж}$ .

**Приклад 7.** Відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  воднем проходить за рівнянням реакції



Чи можлива реакція за стандартних умов? При якій температурі починається відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?  $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,2 \text{ кДж/моль}$ ,  $S^0(\text{Fe}) = 27,15 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ,  $S^0(\text{H}_2\text{O}) = 188,74 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ,  $S^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 89,96 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ,  $S^0(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

*Розв'язання*

Розрахуємо  $\Delta G^0_{\text{реак}}$ , визначивши попередньо її  $\Delta H^0$  і  $\Delta S^0$ :

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{\text{реак}} &= 2\Delta H^0(\text{Fe}) + 3\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3\Delta H^0(\text{H}_2) = \\ &= 3(-241,84) - (-822,2) = 96,8 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0_{\text{реак}} &= 2S^0(\text{Fe}) + 3S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3S^0(\text{H}_2) = \\ &= 2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 188,74 - 89,96 - 3 \cdot 130,6 = 138,76 \text{ Дж/К} = 0,1387 \text{ кДж/К};\end{aligned}$$

$$\Delta G^0_{\text{реак}} = 96,8 - 298 \cdot 0,1387 = 55,47 \text{ кДж.}$$

$\Delta G^0_{\text{реак}} > 0$ , тому реакція при  $T = 298 \text{ К}$  неможлива. Визначимо температуру, при якій  $\Delta G^0_{\text{реак}} = 0$ :

$$\Delta H^0_{\text{реак}} - T\Delta S^0_{\text{реак}} = 0, \text{ звідки } \Delta H^0_{\text{реак}} = T\Delta S^0_{\text{реак}}.$$

Вважаємо, що  $\Delta H$  і  $\Delta S$  не залежать від температури. Тоді

$$T = \Delta H^0_{\text{реак}} / \Delta S^0_{\text{реак}} = 96,8 / 0,1387 = 697,9 \text{ К.}$$

Отже, відновлення ферум (III) оксиду починається при  $T = 697,9 \text{ К}$ .



*Відповідь:* реакція при  $T = 298 \text{ K}$  неможлива і почнеться при  $697,9 \text{ K}$ .

Усі термодинамічні функції залежать від температури. Так, при зростанні температури збільшуються ентропія та ентальпія. Але зміна термодинамічних функцій процесів (не окремих речовин), тобто різниця функцій, які змінюються з температурою в одному напрямку, найчастіше незначна, тому при звичайних розрахунках її не беруть до уваги.

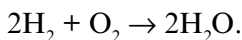
Термодинамічний висновок про можливість перебігу реакції ще не означає, що процес буде відбуватися, оскільки термодинаміка бере до уваги тільки початковий і кінцевий стани системи. Однак проміжні стадії, через які відбувається процес, можуть супроводжуватися збільшенням  $\Delta G$  чи  $\Delta F$ , або можуть бути механічні перешкоди (оксидна плівка), тому поряд з термодинамічними факторами завжди треба розглядати кінетичні.

## 2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Більшість хімічних реакцій не проходять до кінця. Реакції, які можуть відбуватися одночасно у двох взаємно протилежних напрямках, називають *оборотними*. Розвиток хімії, особливо збільшення точності аналізу хімічних речовин і сумішей, свідчить, що всі хімічні процеси мають оборотний характер. Іноді кількість реагентів (вихідних речовин), залишена в реакційній суміші, настільки мала, що виявити її можна тільки за допомогою сучасних методів аналізу. Тому зараз теоретично необоротними вважаються ті реакції, при яких у рівноважних системах залишаються тільки аналітично невизначені кількості вихідних речовин, а практично необоротними вважаються ті, в яких концентрація реагентів зменшується в  $10^3 \dots 10^5$  разів. До цих реакцій належить, наприклад, розкладання калій хлорату



або взаємодія кисню з воднем з утворенням води:



Стан системи, при якому швидкості прямої та оборотної реакцій дорівнюють одна одній, називається станом хімічної рівноваги

або просто *хімічною рівновагою*. Хімічна рівновага – це динамічний процес, тому що в цьому стані реакція не припиняється, але концентрації вихідних і кінцевих речовин не змінюються.

Розрізняють істинну (стійку) і уявну (несправжню, або загальмовану) рівноваги.

Стан істинної рівноваги характеризується такими ознаками:

1) у рівноважній системі внаслідок перебігу зворотних реакцій наявні вихідні та кінцеві речовини;

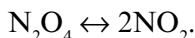
2) при відсутності зовнішньої дії концентрації всіх речовин у системі не змінюються в часі;

3) стан може бути досягнутий як з боку реагентів, так і з боку продуктів реакції;

4) незначна зовнішня дія приводить до незначної зміни рівноваги. Якщо зовнішня дія знімається, система знову повертається до початкового стану;

5)  $\Delta G = 0$ .

Класичним прикладом істинної рівноваги є рівновага в системі



При нагріванні в замкнутому об'ємі  $\text{N}_2\text{O}_4$  дисоціює на дві молекули  $\text{NO}_2$ . Охолодження приводить систему до початкового стану, коли з двох молекул  $\text{NO}_2$  відтворюються  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Незмінність системи в часі не є достатньою умовою для висновку про те, в якому стані рівноваги вона знаходиться.

Уявна (загальмована) рівновага характеризується такими ознаками:

1) стан системи не змінюється з часом при відсутності зовнішньої дії;

2) при незначній зовнішній дії на таку систему відбувається одnobічний необоротний процес;

3)  $\Delta G < 0$ , тобто є можливість перебігу процесу.

Прикладом уявної рівноваги є стан суміші кисню з воднем, який при відсутності дії зовнішніх факторів може існувати необмежено довго, але достатньо підвищити температуру, як почнеться енергійна взаємодія з утворенням води.

Уявний стан рівноваги особливо характерний для твердофазних систем, в яких здійснення хімічних процесів уповільнене внаслідок малої рухомості частинок, а також за наявності великих енергетичних бар'єрів.

Уявні рівноваги поширені в природі.

Хімічна рівновага є окремим випадком динамічних рівноваг, які характерні для багатьох фізико-хімічних процесів: плавлення – кристалізація; випаровування – конденсація; оборотні хімічні реакції тощо.

## 2.1. Кількісні характеристики рівноважних систем. Константа хімічної рівноваги. Закон діючих мас

Кількісною характеристикою рівноважних процесів є закон діючих мас, який був установлений на основі експериментальних даних норвезькими вченими Гультбергом і Вааге в 1867 році. Пізніше математичний вираз цього закону був одержаний за теоретичними викладками, для цього були використані два підходи – кінетичний та термодинамічний.

*Кінетичний підхід* розглянемо на прикладі простої хімічної реакції, тобто реакції, яка відбувається в одну стадію.

Запишемо в загальному вигляді просту оборотну хімічну реакцію



де знак " $\leftrightarrow$ " означає оборотність. Для цієї реакції швидкості  $V_{\text{пр}}$  і  $V_{\text{звор}}$  визначаються виразами

$$V_{\text{пр}} = k_1 C_A^a C_B^b; \quad V_{\text{звор}} = k_2 C_C^c C_D^d.$$

У випадку досягнення рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій стануть однаковими ( $V_{\text{пр}} = V_{\text{звор}}$ ), звідки випливає висновок, що

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_C, \quad \text{або} \quad K_C = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3)$$

У цьому виразі  $K_C$  – константа рівноваги;  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  і  $[D]$  – рівноважні концентрації реагентів і продуктів. У загальному випадку (для складних реакцій), коли  $V_{\text{пр}} \neq k C_A^a C_B^b$  і  $V_{\text{звор}} \neq k C_C^c C_D^d$ , вираз для  $K_C$  завжди справедливий, тому що константа залежить не від значення окремих концентрацій, а від значення їх співвідношення, яке в свою чергу залежить від термодинамічних факторів.

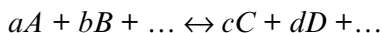
Вираз (3) є однією з форм запису *закону діючих мас*, формулювання якого може бути таким:

при сталій температурі в стані рівноваги відношення добутку концентрацій продуктів до добутку концентрацій реагентів у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є сталою величиною.

Як було згадано вище, незважаючи на те, що вираз для цього закону виводиться на прикладі простої реакції, він справедливий для будь-яких складних процесів.

Оскільки співвідношення рівноважних концентрацій не залежить від способу переходу в стан рівноваги,  $K_C$  повинна бути пов'язана з функціями стану.

Розглянемо *термодинамічний підхід* на прикладі реакції, яка проходить за участю ідеальних газів,



Стандартне значення енергії Гіббса реакції  $\Delta G^0$  відповідає умовам, коли кожний компонент знаходиться під тиском  $P^0 = 1$  атм. Якщо реакція проходить не за стандартних умов, тобто гази знаходяться при різних значеннях тиску, то  $\Delta G_T$  можна розрахувати за формулою

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{реак}}, \quad (4)$$

де  $\sum \Delta G_{\text{прод}}$  і  $\sum \Delta G_{\text{реак}}$  – суми ізобарних потенціалів (енергій Гіббса) продуктів і вихідних речовин при тиску  $P$ . Для ідеальних газів справедливе співвідношення

$$\Delta G = RT \ln P/P^0 = RT \ln P, \quad (5)$$

де  $P^0 = 1$  атм,  $P$  – тиск у системі.

Використовуючи рівняння (5), знаходимо відповідно до виразу (4) зміну ізобарного потенціалу реакцій за нестандартних умов:

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + cRT \ln P_C + dRT \ln P_D + \dots - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B - \dots$$

або

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \quad (6)$$

При досягненні хімічної рівноваги зміна концентрацій реагентів та продуктів припиняється, а  $\Delta G_T$  стає рівним нулю, тоді

$$\Delta G_T = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}$$

або

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}, \quad (7)$$

де  $[P_A]$ ,  $[P_B]$ ,  $[P_C]$  і  $[P_D]$  – рівноважні значення тиску компонентів реакції.

При сталій температурі  $\Delta G^0 = \text{const}$  і  $RT \ln \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = \text{const}$ . Цей вираз позначається  $K_p$ , має назву константи рівноваги реакції та записується у вигляді

$$K_p = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}. \quad (8)$$

З цього виразу видно, що  $K_p$  не залежить від тиску, оскільки зміна тиску одного з газів викликає зміну тиску інших газів у системі, тому значення  $K_p$  залишається сталим. Рівняння (8) теж є одним із виразів закону діючих мас.

Поєднавши рівняння (7) і (8), одержимо вираз

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_p, \quad (9)$$

який дає можливість розрахувати значення константи рівноваги, якщо є значення  $\Delta G^0$ , або розрахувати значення  $\Delta G^0$ , якщо маємо експериментальні дані про рівноважні концентрації, та знайти залежність констант від температури.

Запишемо рівняння (6) у вигляді

$$\Delta G_T = RT \ln K_p - RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (10)$$

де  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ ,  $P_D$  – довільні значення тиску.

Це рівняння вперше було одержане Вант-Гоффом і має назву рівняння ізотерми реакції Вант-Гоффа. Якщо тиск і концентрації речовин дорівнюють одиниці, рівняння (10) перетворюється в рівняння (9).

Рівняння ізотерми можна записати у вигляді

$$-\Delta G_T = RT \ln \frac{([P_C]/P_C)^c ([P_D]/P_D)^d}{([P_A]/P_A)^a ([P_B]/P_B)^b}.$$

Коли довільні значення тиску дорівнюють одиниці, то

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{([P_C]/1)^c ([P_D]/1)^d}{([P_A]/1)^a ([P_B]/1)^b},$$

тобто  $K_p$  – це безрозмірна величина, тому що у її вираз входять безрозмірні відносні значення тиску.

З другого боку, числове значення  $K_p$  залежить від вибору умов стандартного стану. Наприклад, якщо  $P^0 = 1$  атм, то  $K_p$  має одне значення; якщо припустити, що  $P^0 = 1$  мм рт.ст., то кожне безрозмірне відношення під логарифмом змінюється в 760 раз, отже зміниться і значення константи рівноваги.

З'ясуємо зв'язок між  $K_p$  і  $K_c$ . З рівняння Менделєєва – Клапейрона випливає, що  $P = \frac{m}{M} VRT$ ; відношення числа молів цієї речовини  $\frac{m}{M}$  до її об'єму є концентрація, тому одержуємо  $C = P/RT$ .

Запишемо  $K_p$  через концентрації:

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{(c+d+\dots)-(a+b+\dots)},$$

де  $a, b, c, d$  – стехіометричні коефіцієнти;  $(c + d + \dots) - (a + b + \dots)$  – зміна кількості молів газів унаслідок реакції –  $\Delta n$ , звідки одержуємо

$$K_p = K_c RT^{\Delta n}.$$

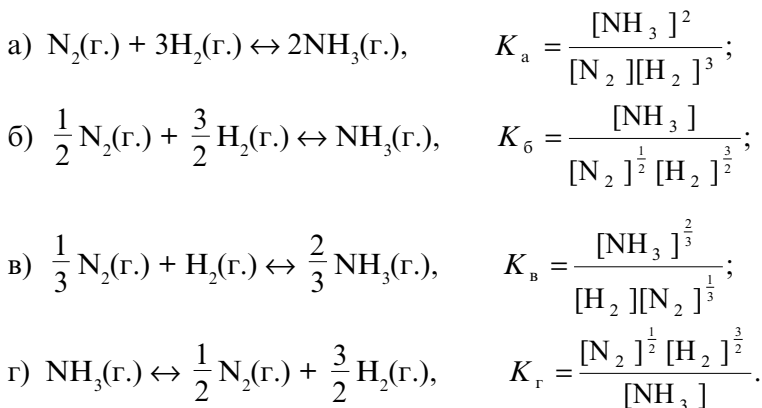
Якщо  $\Delta n = 0$ , то  $K_p = K_c$ .

Закон діючих мас справедливий не тільки для ідеальних, але й для реальних систем, коли вони не дуже відрізняються від ідеальних. Якщо вони відрізняються істотно, у закон діючих мас замість парціального тиску або концентрації вводять значення леткості для газів і активності для рідин, які знаходяться експериментально, та враховують відхилення системи від ідеальності.

Фізичний зміст константи рівноваги досить простий – це кількі-

сна міра спроможності реакції проходити в прямому напрямку за даним стехіометричним рівнянням реакції. Якщо  $K_C \gg 1$ , то на практиці реакція буде необоротною і вихід продуктів буде великий. Якщо значення  $K_C$  наближається до одиниці, то реакція оборотна; якщо  $K_C \ll 1$ , то реакція не відбувається.

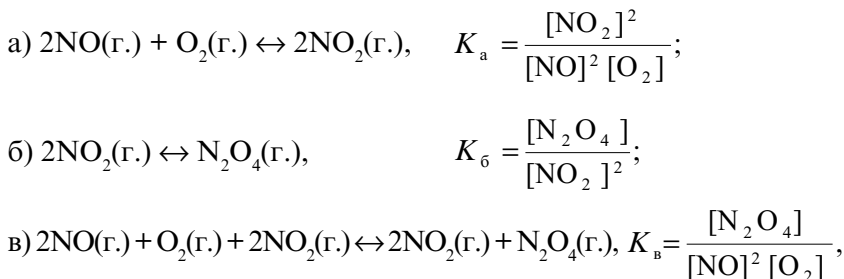
Числове значення  $K_C$  залежить від способу запису рівняння. Наприклад, процес утворення амоніаку можна відобразити рівняннями:



Очевидно, що співвідношення між константами буде наступним:

$$K_a = K_b^{\frac{1}{2}} = K_b^{\frac{1}{3}} = K_r^{-2}.$$

Іноді необхідно скомбінувати декілька процесів для одержання результуючого, при цьому константу такого процесу можна виразити через константи цих процесів, наприклад:



тобто  $K_b = K_a K_b$ .

Розглянемо розрахунки рівноважних систем на конкретних прикладах.

**Приклад 8.** У системі  $A(\text{г.}) + 2B(\text{г.}) \leftrightarrow C(\text{г.})$  рівноважні концентрації дорівнюють:  $[A] = 0,06$  моль/л,  $[B] = 0,12$  моль/л,  $[C] = 0,216$  моль/л. Визначити константу рівноваги реакції та вихідні концентрації речовин  $A$  і  $B$ .

*Розв'язання*

Константа рівноваги даної реакції виражається рівнянням

$$K_C = \frac{[C]}{[A][B]^2}.$$

Підставивши у рівняння дані завдання, знайдемо

$$K_C = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5.$$

Для знаходження вихідних концентрацій  $A$  і  $B$  припустимо, що відповідно рівнянню реакції з 1 моля  $A$  і 2 молів  $B$  утворюється 1 моль  $C$ . Оскільки згідно з умовою задачі в кожному літрі системи утворюється 0,216 моля  $C$ , то прореагувало  $0,216 \cdot 2 = 0,432$  моля  $B$  і 0,216 моля  $A$ . Отже, вихідні концентрації дорівнюють:

$$C_A = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л};$$

$$C_B = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л}.$$

*Відповідь:*  $K_C = 2,5$ ;  $C_A = 0,276$  моль/л,  $C_B = 0,552$  моль/л.

**Приклад 9.** Реакція проходить згідно з рівнянням  $A + B \rightarrow 2C$ . Визначити рівноважні концентрації реагуючих речовин, якщо вихідні концентрації  $C_A$  і  $C_B$  відповідно дорівнюють 0,5 і 0,7 моль/л, а константа рівноваги дорівнює 50.

*Розв'язання*

До моменту рівноваги концентрації речовин  $A$  і  $B$  знижувались, а концентрація речовини  $C$  збільшувалася. З кожного моля речовин  $A$  і  $B$  утворюються два молі  $C$ , тому, якщо зниження концентрації речовин  $A$  і  $B$  позначити  $x$  моль, зростання  $C$  буде дорівнювати  $2x$  молям. Рівноважні концентрації речовин будуть наступні:



$[A] = (0,5 - x)$  моль/л,  $[B] = (0,7 - x)$  моль/л,  $[C] = 2x$  моль/л. Відповідно до цього одержуємо

$$K_C = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{4x^2}{(0,5-x)(0,7-x)} = \frac{4x^2}{0,35 - 1,2x - x^2};$$
$$50 = \frac{4x^2}{x^2 - 1,2x + 0,35}.$$

Розв'язуючи це рівняння, одержуємо  $x_1 = 0,86$ ;  $x_2 = 0,44$ . Згідно з умовами завдання справедливе друге значення  $x_2$ . Звідси рівноважні концентрації речовин дорівнюють:

$$[A] = 0,5 - 0,44 = 0,06 \text{ моль/л};$$

$$[B] = 0,7 - 0,44 = 0,26 \text{ моль/л};$$

$$[C] = 0,44 \cdot 2 = 0,88 \text{ моль/л}.$$

*Відповідь:*  $[A] = 0,06$  моль/л,  $[B] = 0,26$  моль/л,  $[C] = 0,88$  моль/л.

Розглянемо приклад розрахунку рівноваги реакції за парціальним тиском речовини.

**Приклад 10.** Об'ємний склад реакційної суміші в стані рівноваги для реакції  $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$  був такий: 88,72 %  $\text{CO}_2$ , 70,52 %  $\text{CO}$  і 3,76 %  $\text{O}_2$ . Визначити  $K_p$  і  $K_C$  для цієї реакції, якщо загальний тиск у системі при температурі 273 К дорівнює  $1,033 \cdot 10^5$  Па.

*Розв'язання*

Визначимо парціальний тиск окремих газів:

$$[P_{\text{CO}_2}] = 1,033 \cdot 10^5 \cdot 0,8872 = 0,8990 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$[P_{\text{CO}}] = 1,033 \cdot 10^5 \cdot 0,7052 = 0,0762 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$[P_{\text{O}_2}] = 1,033 \cdot 10^5 \cdot 0,0376 = 0,0381 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Визначимо  $K_p$  реакції:

$$K_p = \frac{(0,0762 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,0381 \cdot 10^5}{(0,899 \cdot 10^5)^2} = 27,35.$$

Користуючись рівнянням  $K_p = K_C RT^{\Delta n}$ , визначаємо  $K_C$ , де  $\Delta n$  –

різниця молів газоподібних речовин до і після реакції;  $\Delta n = 3 - 2 = 1$ ;  
 $R = 80314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ;  $K_c = 27,35 / 8,314 \cdot 273 = 893,0$ .

*Відповідь:* константа рівноваги реакції дорівнює 893,0.

## 2.2. Зміщення рівноваги. Принцип Ле Шательє. Зміна стану рівноваги під впливом зовнішніх факторів

Стан хімічної рівноваги за сталих умов може зберігатися будь-який час. При зміні умов (температури, концентрації, тиску) стан рівноваги порушується. Внаслідок цього хімічна рівновага зміститься в той чи інший бік. Через деякий час у системі знову встановлюється рівновага, але вже за інших умов.

Характер зміни речовини можна визначити за *принципом Ле Шательє*, який формулюється так: якщо на систему, що перебуває в стані рівноваги, подіяти зовнішнім фактором, то рівновага зміститься в напрямі процесу, який зменшить цю дію.

Розглянемо вплив зовнішніх факторів на стан рівноваги.

**Вплив температури.** З термодинаміки відоме рівняння  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ .

Запишемо константу рівноваги через ентальпію та ентропію:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Із цього співвідношення виходить, що величина  $K_p$  залежить від  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  і  $T$ .  $\Delta S^0/R$  є сталою величиною і визначає числове значення константи, але не впливає на зміщення рівноваги при зміні температури.  $\Delta H^0/RT$  також визначає величину  $K_p$  і свідчить про характер її зміни в залежності від температури.

При  $\Delta H^0 > 0$  (ендотермічні реакції) константа рівноваги зростає зі збільшенням температури.

При  $\Delta H^0 < 0$  (екзотермічні реакції) зі зростанням температури  $K_p$  зменшується, а зі зниженням збільшується.

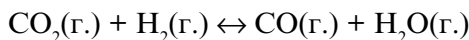
Відповідно до принципу Ле Шательє при підвищенні температури рівновага зміщується в бік реакції, яка проходить з поглинанням тепла, а при зменшенні – в бік тої реакції, яка проходить з виділенням тепла. Чим більше абсолютне значення  $\Delta H^0$ , тим більше константа рівноваги залежить від температури і тим більший ступінь зміщення рівноваги при однаковій зміні температури.

Необхідно чітко розрізняти вплив температури на швидкість реакції (вона завжди зростає з підвищенням температури) і на стан

рівноваги. Іншими словами, температура впливає на стан рівноваги (термодинамічний фактор) і на швидкість досягнення цієї рівноваги (кінетичний фактор).

Розглянемо конкретний приклад.

**Приклад 11.** Розрахувати константу рівноваги реакції



при  $T_1 = 1000 \text{ К}$  і  $T_2 = 1300 \text{ К}$ ,  $\Delta H^0 = 41 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S^0 = 42 \text{ Дж/К}$ .

*Розв'язання*

Залежність константи рівноваги від температури відображається рівнянням

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Після підстановки значень  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  і  $R$  одержимо:

$$\ln K_p^{1000} = -\frac{4940}{T} + 5; \quad K_p^{1000} = 1,1;$$

$$\ln K_p^{1300} = -\frac{4940}{1300} + 5; \quad K_p^{1300} = 3,3.$$

Із цього розрахунку бачимо, що підвищення температури ендотермічної реакції викликає зростання константи рівноваги і вона зміщується в бік продуктів реакції. Відповідно підвищення температури екзотермічної реакції зміщує рівновагу в бік реагентів.

**Вплив тиску.** Для розгляду питання про вплив тиску на зміщенню стану рівноваги визначимо парціальний тиск газів  $P_i$  у рівнянні (8) через загальний тиск у системі  $P$ :

$$P_i = \frac{n_i}{n} P,$$

де  $n_i$  – кількість молів даного компонента;  $n$  – загальна кількість молів газоподібних речовин у системі;

$$K_p = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = \frac{\left[\frac{n_C}{n}\right]^c \left[\frac{n_D}{n}\right]^d}{\left[\frac{n_A}{n}\right]^a \left[\frac{n_B}{n}\right]^b} P^{(c+d)-(a+b)}. \quad (11)$$

У цьому виразі  $(c + d) - (a + b) = \Delta n$  – зміна кількості молів газоподібних речовин у результаті реакції.

Якщо  $\Delta n = 0$ , тиск не впливає на стан рівноваги.

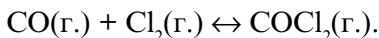
Якщо  $\Delta n > 0$ , то рівновага зміщується в бік реакції, в якій зменшується кількість молів газоподібних речовин, тому що вираз (11) є сталою величиною.

Якщо  $\Delta n < 0$ , рівновага зміщується в бік процесу, який проходить зі збільшенням кількості молів газоподібних речовин у системі.

При великому тиску система відхиляється від ідеальної та ізомольярної реакції ( $\Delta n = 0$ ) проходять зі зміною об'єму і тиску.

Розглянемо це питання на конкретному прикладі.

**Приклад 12.** Є рівноважна система



Рівноважні концентрації компонентів дорівнюють 2 моль/л. Як зміниться стан рівноваги, якщо тиск збільшити у два рази?

*Розв'язання*

Розрахуємо константу рівноваги для першого рівноважного стану:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{2}{2 \cdot 2} = \frac{1}{2}$$

Якщо тиск збільшиться в два рази, то в першу мить усі рівноважні концентрації зростуть у два рази і будуть дорівнювати 4 моль/л. Потім концентрації реагентів почнуть знижуватись, а концентрації продуктів – зростати. Позначимо зміну концентрацій речовини через  $x$  і складемо вираз для константи рівноваги з урахуванням цих змін:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = (4 - x) \text{ моль/л}; [\text{COCl}_2] = (4 + x) \text{ моль/л};$$

$$K_c = \frac{4 + x}{(4 - x)^2} = \frac{1}{2},$$

звідки  $x = 0,9$  моль/л. Таким чином, нові рівноважні концентрації дорівнюють:

$$[\text{CO}]' = [\text{Cl}_2]' = 4 - 0,9 = 3,1 \text{ моль/л}; [\text{COCl}_2]' = 4 + 0,9 = 4,9 \text{ моль/л}.$$

З розрахунків видно, що рівновага зміщується в бік продуктів, концентрація яких збільшилась.

**Вплив концентрації компонентів.** Якщо до суміші речовин, які перебувають у стані рівноваги, додати певну кількість вихідних речовин, то цей стан зміститься в бік продуктів реакції, і навпаки, якщо додати продукти реакції, то рівноваги змістяться в бік вихідних речовин.

**Приклад 13.** У рівноважній системі  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  при деякій температурі і тиску рівноважні концентрації дорівнювали:  $[\text{H}_2] = 2$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 4$  моль/л і  $[\text{HI}] = 3$  моль/л. Потім у систему додали 2 моль/л водню. Визначити нові рівноважні концентрації реагентів.

*Розв'язання*

У першу мить після введення додаткової кількості водню його концентрація стала дорівнювати 4 моль/л, але потім вона зменшилась на  $x$  моль/л, відповідно і концентрація  $\text{I}_2$  зменшилась на  $x$  моль/л, тобто нові концентрації йоду та водню стали дорівнювати  $(4 - x)$  моль/л, а концентрація HI зросла на  $2x$  моль/л і стала дорівнювати  $(3 + 2x)$  моль/л.

Запишемо вираз константи рівноваги для першого і другого випадків:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{3^2}{2 \cdot 4} = \frac{(3 + 2x)^2}{(4 - x)^2}.$$

Розв'язавши це рівняння, одержимо  $x = 0,4$  моль/л. Таким чином, нові рівноважні концентрації стали дорівнювати:  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 3,6$  моль/л, а  $[\text{HI}] = 3 + 2 \cdot 0,4 = 3,8$  моль/л. Можна зробити висновок, що при введенні в рівноважну суміш вихідних речовин рівновага зміститься в бік продуктів реакції.

**Вплив каталізатора.** Каталізатор не впливає на стан рівноваги, однаково прискорюючи як пряму, так і зворотну реакцію, тобто він прискорює встановлення рівноваги, не впливаючи на рівноважні концентрації речовин. Це пояснюється тим, що відповідно до виразу  $\ln K_p = -\Delta G^0/RT$  стан рівноваги визначається тільки термодинамічними факторами і не залежить від енергії активації. Каталізатор впливає тільки на кінетичні фактори процесу відповідно до рівняння

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

і зменшує цю енергію активації.

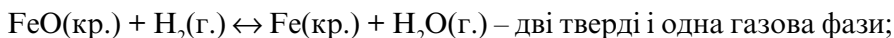
**Вплив індиферентної речовини.** Якщо в рівноважну систему ввести речовину, яка не реагує з компонентами системи, тобто речовину індиферентну, то рівновага зміститься, тому що загальний об'єм системи збільшиться, а загальний тиск газів зменшиться.

Треба пам'ятати, що принцип зміщення рівноваги відноситься тільки до тих систем, які знаходяться в стані істинної рівноваги. Тому для конденсованих систем, де процеси часто загальмовані, цей принцип не використовується.

### 2.3. Стан рівноваги в гетерогенних системах

Гетерогенними є такі системи, складові частини яких відділені одна від одної поверхнею поділу. Ці частини гетерогенних систем називаються фазами, які самі однорідні, тобто гомогенні. *Фаза* – це сукупність усіх гомогенних частин системи, що мають однакові хімічний склад і властивості та відділяються від інших фаз поверхнею поділу. Якщо вихідні або кінцеві речовини реакції знаходяться в різних фазах, то стан рівноваги в таких системах називається станом гетерогенної хімічної рівноваги.

Рівновага може встановлюватися не тільки між реагентами, але й між фазами системи. Прикладами таких гетерогенних рівноваг є системи:



Умовою гетерогенної рівноваги, як і будь-якої рівноваги, є рівняння  $\Delta G = 0$ , отже, для них справедливий закон діючих мас. Але часто речовини в твердих і рідких фазах реагують тільки з поверхні, і концентрація їх у процесі реакції не змінюється або змінюється дуже мало. Якщо це властиве для всіх конденсованих фаз, то у вираз для константи рівноваги входять тільки концентрації газоподібних речовин, а характеристики конденсованих компонентів реакції в рівняння не вводяться.

Наприклад, для реакції  $\text{FeO(кр.)} + \text{H}_2(\text{г.}) \leftrightarrow \text{Fe(кр.)} + \text{H}_2\text{O(г.)}$  константа рівноваги записується так:

$$K_p = \frac{[P_{\text{H}_2\text{O}}]}{[P_{\text{H}_2}]},$$

а для реакції  $C(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г.})$

$$K_p = \frac{[P_{\text{CO}}]^2}{[P_{\text{CO}_2}]}$$

У загальному випадку в гетерогенних системах можливий, з одного боку, перехід речовин з одної фази в іншу (фазові переходи), а з другого – хімічні реакції. Такі системи також можуть переходити в стан рівноваги.

Загальні закономірності, яким підкоряються рівноважні гетерогенні системи, що складаються з будь-якої кількості реагуючих речовин і фаз, визначаються *правилом фаз Гіббса*. Воно встановлює залежність між числом ступенів свободи  $S$ , числом незалежних компонентів  $K$  і числом фаз  $\Phi$ .

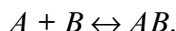
*Компонентами* системи називають індивідуальні речовини, кількість яких визначає склад усіх фаз рівноважної системи. Компонент може бути виділений із системи та існувати поза нею. Наприклад, у водному розчині натрій хлориду компонентами є  $\text{NaCl}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  не можуть бути компонентами системи, тому що не існують поза нею і не виділяються з неї. При відсутності хімічних реакцій число компонентів у системі не залежить від числа інших компонентів.

Якщо в системі проходять хімічні реакції, то кількості компонентів рівноважної системи залежать одна від одної і склад рівноважної системи можна визначити, якщо маємо значення концентрації тільки декількох компонентів. Компоненти системи, які цілком визначають склад фаз рівноважної системи, називаються незалежними компонентами. У правило фаз Гіббса вводиться поняття *незалежного компонента*  $K$ . Властивості системи визначаються не тим, які компоненти вибрані як незалежні, а числом цих компонентів. Число незалежних компонентів – це різниця між загальним числом компонентів і числом рівнянь, що пов'язують концентрації компонентів у рівноважній системі.

Розглянемо декілька прикладів розрахунку числа незалежних компонентів.

**Приклад 14.** Проста однофазова система – суміш газів, які не реагують між собою (наприклад, інертні гази). У такій системі число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів.

**Приклад 15.** Є однофазова газоподібна система, яка складається з речовин, що реагують між собою за рівнянням



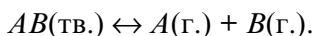
Якщо система знаходиться в стані рівноваги, то для неї справедливий закон діючих мас і всі три компоненти пов'язує рівняння

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[AB]}{[A][B]}.$$

У цьому випадку склад рівноважної системи можна визначити, якщо маємо числове значення концентрації будь-яких двох компонентів; число незалежних змінних  $K = 3 - 1 = 2$ .

Якщо при проведенні процесу ввести ще одну додаткову умову, наприклад  $[A] = [B]$ , то кількість пов'язуючих рівнянь збільшиться на одиницю і число незалежних компонентів  $K = 3 - 2 = 1$ .

**Приклад 16.** Є двофазова система, яка знаходиться в стані рівноваги і відображається рівнянням



Для цього процесу є вираз  $K_{\text{рівн}} = [A][B]$ , тому число незалежних компонентів  $K = 3 - 1 = 2$ .

*Ступенями свободи* рівноважної системи називають параметри системи (концентрації реагентів, тиск, температуру), які можна довільно змінювати, не змінюючи при цьому число і природу фаз системи.

Кількість ступенів свободи визначається різницею між загальним числом незалежних параметрів системи і числом рівнянь, які їх пов'язують.

*Правило фаз Гіббса* формулюється так:

число ступенів свободи  $S$  рівноважної гетерогенної системи, яка складається з  $K$  компонентів і  $\Phi$  фаз, дорівнює числу компонентів мінус число фаз плюс 2, тобто  $S = K - \Phi + 2$ .

Якщо умови рівноважного стану визначаються крім температури і тиску ще будь-яким параметром, наприклад електричним потенціалом, то число незалежних параметрів збільшується на одиницю і



правило фаз Гіббса набуває вигляду

$$C = K - \Phi + 3.$$

Якщо деякі параметри системи підтримуються сталими, то число ступенів свободи відповідно зменшується. Так, при  $P = \text{const}$  або  $T = \text{const}$  одержуємо

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

а при  $T = \text{const}$  і  $P = \text{const}$  рівняння має вигляд

$$C = K - \Phi.$$

За числом фаз системи поділяються на однофазові, двофазові тощо, за числом незалежних компонентів – однокомпонентні, двокомпонентні (подвійні), трикомпонентні (потрійні) і т.д.; за числом ступенів свободи – безваріантні ( $C = 0$ ), одноваріантні ( $C = 1$ ), двоваріантні ( $C = 2$ ) і т.д.

**Приклад 17.** Використовуючи правило фаз, знайти число ступенів свободи, які має система, складена із суміші  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : а) при дуже низьких температурах; б) при температурах 293...298 К; в) при нагріванні.

#### *Розв'язання*

При дуже низьких температурах у системі є три компоненти і три кристалічні фази, між якими немає взаємодії, тому після підстановки числових значень у рівняння Гіббса одержимо

$$C = 3 - 3 + 2 = 2.$$

При температурах 293...298 К у цій системі є хімічна взаємодія, яка приводить її до хімічної рівноваги:



У цій системі є дві фази – тверда і газова. Число незалежних компонентів дорівнює двом, тому що концентрації продуктів пов'язані рівнянням для константи рівноваги

$$K_{\text{рівн}} = [\text{NH}_3][\text{HCl}].$$

Отже,  $C = 2 + 2 - 2 = 2$ .

При нагріванні системи відбуваються дисоціація  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з утво-

ренням газоподібної фази та взаємодія  $\text{NH}_3$  з  $\text{HCl}$  у стехіометричних співвідношеннях. Це означає, що компоненти системи пов'язані двома рівняннями:

$$K_{\text{рівн}} = [\text{NH}_3][\text{HCl}] \text{ та } [\text{NH}_3] = [\text{HCl}].$$

Отже, число незалежних компонентів  $K = 3 - 2 = 1$  і  $C = 1 - 2 + 2 = 1$ , тобто система одноваріантна.

**Приклад 18.** Визначити число ступенів свободи при постійному тиску в системі  $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$ .

*Розв'язання*

Число фаз у системі дорівнює трьом – дві тверді та одна газова. Число незалежних компонентів – 2, тому що загальне число компонентів дорівнює трьом і є одне рівняння, що пов'язує концентрації ( $K_{\text{рівн}} = [\text{CO}_2]$ ). У системі  $P = \text{const}$ , тому  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ , тобто система безваріантна: кожному значенню концентрації  $\text{CO}_2$  відповідає певне значення температури.

**Приклад 19.** На рис.2 зображено фазову діаграму води. Визначити число компонентів, фаз і ступенів свободи в точках 1–6.

*Розв'язання*

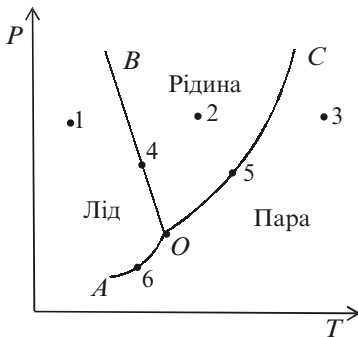


Рис.2. Фазова діаграма води

Число незалежних компонентів у системі дорівнює одиниці ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Кожній фазі (твердій, рідкій чи газовій) відповідає певне поле діаграми, відокремлене від інших фаз лінією, яка характеризує рівновагу між двома фазами. Крива  $OA$  відповідає рівновазі в системі "лід – пара", крива  $OC$  – рівновазі в системі "рідина – пара", крива  $OB$  – рівновазі в системі "лід – рідина". Таким чином, кожна крива відповідає двофазовій системі.

У точці  $O$  перетинаються всі криві, і вона відповідає рівновазі між трьома фазами (рідиною, льодом та паром) і називається потрійною точкою. Потрійна точка відноситься до безваріантного стану, тобто є тільки певні значення температури і тиску ( $t = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 610,5 \text{ Па}$ ), при яких у системі існують три фази.

Отже, в точках 1,2,3 знаходимо:  $\Phi = 1$ ,  $K = 1$ ,  $C = 1 - 1 + 2 = 2$ ;

у точках 4,5,6 знаходимо:  $\Phi = 2$ ,  $K = 1$ ,  $C = 1 - 2 + 2 = 1$ ;

у точці  $O$  знаходимо:  $\Phi = 3$ ,  $K = 1$ ,  $C = 1 - 3 + 2 = 0$ .

Правило фаз є загальним законом, який визначає характер стану гетерогенної рівноваги. Жодна термодинамічна рівноважна система не може суперечити цьому правилу, користуючись яким можна відрізнити, наприклад, істинну рівновагу від уявної.

## ПИТАННЯ І ЗАДАЧІ

1. Сформулювати перший закон термодинаміки для ізольованої та неізольованої систем.

2. Фізичний зміст внутрішньої енергії та ентальпії системи.

3. Закон Гесса та його висновки.

4. Способи визначення теплових ефектів реакції.

5. Стандартні теплоти (ентальпії) утворення і згоряння.

6. Що характеризує ентропія, як можливо якісно оцінити її зміни в процесі?

7. Другий закон термодинаміки для ізольованої і неізольованої систем.

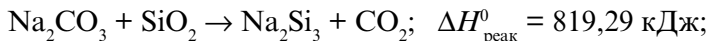
8. Що характеризують енергія Гіббса та енергія Гельмгольца?

9. Як можливо визначити  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  і  $\Delta F$  процесу?

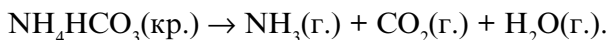
10. Чому деякі хімічні процеси неможливі за звичайних умов, але можливі при нагріванні до високих температур?

11. Визначити стандартну ентальпію утворення 2-метилбутану – ізо- $C_5H_{12}$ (г.), якщо стандартна теплота згоряння 2-метилбутану дорівнює  $-3528,2$  кДж/моль, а стандартні ентальпії утворення  $CO_2$ (г.) і  $H_2O$ (р.) дорівнюють  $-393,5$  і  $-285,8$  кДж/моль відповідно.

12. Скільки теплоти треба витратити, щоб розкласти 200 г  $Na_2CO_3$  до натрій оксиду і вуглекислоти  $CO_2$ , якщо



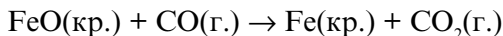
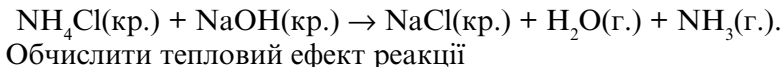
13. Передбачити знак зміни ентропії в реакції



Чому сполука стійка за стандартних умов?

14. Визначити, чи можливо за стандартних умов одержувати

амоніак за реакцією

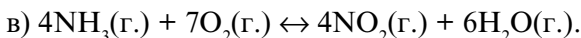
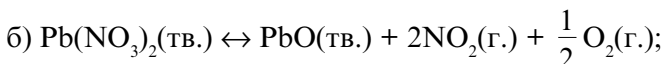
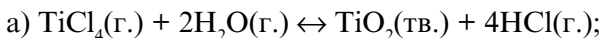


при  $P = \text{const}$ , користуючись значеннями  $\Delta G_{\text{реак}}^0$  та  $\Delta S_{\text{реак}}^0$ .

15. При згорянні 1 моля глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  до газоподібних  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  зміна ентальпії дорівнює  $-2538,6$  кДж/моль, а зміна ізобарного потенціалу  $-2818,6$  кДж/моль (298 К). Як при цьому змінюється ступінь непорядкованості системи?

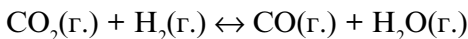
16. Який стан називається станом хімічної рівноваги? Які ознаки характеризують цей стан?

17. Запишіть вираз для константи хімічної рівноваги наступних реакцій:



18. Для реакції  $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{г.}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{г.})$ , що проходить за стандартних умов, визначити  $K_c$ , якщо  $\Delta G^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 68$  кДж/моль і  $\Delta G^0(\text{C}_2\text{H}_6) = -32,6$  кДж/моль. Яке співвідношення продуктів і реагентів у цій реакції?

19. Залежність константи рівноваги реакції

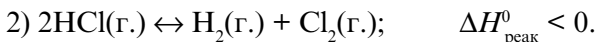
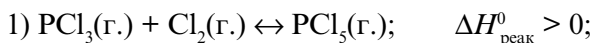


від температури в інтервалі 1000...1400 К відповідає рівнянню

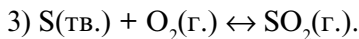
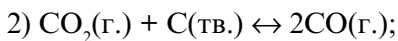
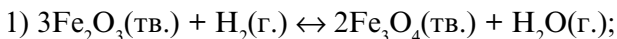
$$K_c = \frac{5831}{T} + 5,68. \text{ Знайти } \Delta H^0 \text{ та } \Delta S^0.$$

20. Пояснити, чому більший тепловий ефект реакції спричиняє більший вплив на стан рівноваги.

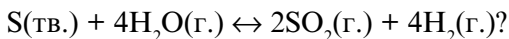
21. Куди зміститься рівновага в системах 1 і 2 при підвищенні температури? Як зміниться при цьому константа рівноваги?



22. Куди зміститься рівновага в системах 1, 2 і 3 при підвищенні тиску? Як зміниться константа рівноваги?



23. В якому співвідношенні знаходяться  $K_p$  і  $K_c$  для реакції



24. Напишіть рівняння, що пов'язує  $\Delta G$  і  $K_p$  при постійних  $P$  і  $T$ .

25. Загальний тиск у рівноважній системі



дорівнює  $P$ . Напишіть рівняння для визначення константи рівноваги через загальний тиск.

26. Для реакції  $A + B \leftrightarrow AB$   $\Delta G^0 = -6$  кДж/моль,  $[A^0] = [B^0] = 1$  моль/л. Знайдіть  $K_c$  і  $K_p$  та рівноважні концентрації  $A$ ,  $B$  і  $AB$ , якщо всі речовини газоподібні.

27. Враховуючи, що  $\Delta H^0$  і  $\Delta S^0$  не залежать від температури для процесу  $\text{HCl}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$ , визначити ту температуру, при якій константа рівноваги дорівнює одиниці.

28. Рівновага в системі  $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г.})$  встановилася при наступних концентраціях:  $[\text{H}_2] = 0,25$ ;  $[\text{I}_2] = 0,05$  та  $[\text{HI}] = 0,9$  моль/л. Визначити вихідні концентрації йоду та водню.

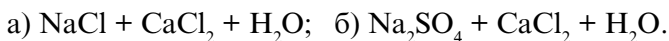
29. Константа рівноваги реакції  $A(\text{г.}) + B(\text{г.}) \leftrightarrow C(\text{г.}) + D(\text{г.})$  дорівнює одиниці. Скільки процентів речовини  $A$  перетвориться, якщо змішати 3 моля  $A$  та 5 молів  $B$ ?

30. Яка загальна умова фазової рівноваги?

31. Чому дорівнює число ступенів свободи однокомпонентної системи, що містить тверду і рідку фази в стані рівноваги?

32. Що таке потрійна точка на діаграмі стану однокомпонентної системи?

33. Розрахувати число незалежних компонентів у системах:



## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Гамеева О.С.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1977. – 324 с.
2. *Гельфман М.И., Юстратов В.П.* Химия. – С.-Пб.: Изд-во "Лань", 2000. – 480 с.
3. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1967. – 437 с.
4. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1974. – 242 с.
5. *Зайцев О.С.* Общая химия. Направление и скорость химических процессов. – М.: Высшая школа, 1983. – 352 с.
6. *Угай Я.А.* Общая химия. – М.: Высшая школа, 2000. – 547 с.

## ЗМІСТ

1. Хімічна термодинаміка .....	3
1.1. Система і зовнішнє середовище. Параметри і функції стану .....	3
1.2. Внутрішня енергія. Ентальпія. Перший закон термодинаміки .....	4
1.3. Закон Гесса. Стандартна теплота реакції. Стандартні теплоти утворення і згоряння .....	6
1.4. Розрахунок теплових ефектів реакцій .....	9
1.5. Ентропія. Другий закон термодинаміки для ізольованої системи .....	11
1.6. Другий закон термодинаміки для неізольованої системи. Енергія Гіббса. Енергія Гельмгольца .....	13
1.7. Можливість перебігу хімічних процесів .....	15
2. Хімічна рівновага .....	17
2.1. Кількісні характеристики рівноважних систем. Константа хімічної рівноваги. Закон діючих мас .....	19
2.2. Зміщення рівноваги. Принцип Ле Шательє. Зміна стану рівноваги під впливом зовнішніх факторів .....	26
2.3. Стан рівноваги в гетерогенних системах .....	30
Питання і задачі .....	35
Список рекомендованої літератури .....	38

КЕЛЬЇНА Світлана Юріївна  
КАМІНСЬКА Євгенія Георгіївна

## ЕНЕРГЕТИКА ТА НАПРЯМОК ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Редактор М.Д.Белікчі  
Комп'ютерна правка і верстка Т.М.Чередніченко  
Коректор Н.О.Шайкіна

---

Підписано до друку 28.04.02. Формат 60×84/16. Папір офсетний.  
Ум. друк. арк. 2,2. Обл.-вид. арк. 2,4. Тираж 150 прим. Вид. № 21. Зам. № 153.  
Ціна договірна.

---

Видавництво УДМТУ. 54002, м.Миколаїв, вул. Скороходова, 5



ВИДАВНИЦТВО УКРАЇНСЬКОГО  
ДЕРЖАВНОГО МОРСЬКОГО  
ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ



---

---

***Шановні панове!***

Запрошуємо вас ознайомитись з можливостями книжкового видавництва, висококваліфіковані спеціалісти якого дозволяють оперативно і якісно виконати замовлення будь-якого рівня складності.

Наш головний принцип – задовольнити потреби замовника у повному комплексі поліграфічних послуг, починаючи з розробки та підготовки оригіналу-макета, що виконується на базі IBM PC, і закінчуючи друком на офсетних машинах.

Крім цього, ми маємо повний комплекс післядрукарського обладнання, що дає можливість виконувати:

- ✓ листопідбір;
- ✓ брошурування на скобу, клей;
- ✓ порізку на гільйотинах;
- ✓ ламінування.

Видавництво також оснащено сучасним цифровим дублікатором фірми "Duplo" формату А3, що дає можливість тиражувати зі швидкістю до 130 копій за хвилину.

Для постійних клієнтів – гнучка система знижок.

Отже, якщо вам потрібно надрукувати **підручники, книги, брошури, журнали, каталоги, рекламні листівки, прайс-листи, бланки, візитні картки**, – ми до ваших послуг.

---

---

© Український державний морський технічний університет

✉ Україна, 54002, м.Миколаїв, вул.Скороходова, 5,

видавництво УДМТУ

☎ 8(0512) 37-33-42; 39-81-46, 39-73-39, fax 8(0512) 39-73-26;

E-mail: publishing@usmtu.edu.ua