**Шановні студенти! Березень 2003 р.**

**Вивчення курсу фізичної хімії студентами заочного факультету відповідно до програми здійснюється протягом двох семестрів і складається з декількох етапів: - оглядові лекції; - самостійне вивчення курсу студентами з виконанням 4 контрольних робіт (по дві в кожному семестрі); - виконання лабораторних та захист контрольних робіт; - заліки за результатами виконання контрольних та лабораторних робіт наприкінці кожного семестру; - два письмових іспити.**

**З метою полегшення вивчення курсу підготовлено методичний посібник, що містить задачі для тренування з відповідями (такі самі задачі є предметом контрольних робіт), та інше (див. файл “схема інформації на дискеті”). Посібник буде доступний студентам у вигляді дискети (файл – “задачі”), його потрібно надрукувати на принтері або зробити ксерокопії в копіювальному центрі КПІ (100 аркушів формату А-4).**

**Для успішної роботи студентам, насамперед, потрібно ознайомитись з програмою курсу фізичної хімії (файл – “програма”) і взяти в бібліотеці рекомендовані підручники, за якими вивчати курс відповідно до цієї програми, конспекту оглядових лекцій та методичного посібника. Кожна з двох частин курсу включає дві контрольні роботи відповідно до теми.**

**Перша частина курсу:**

**Контрольна робота N1 на тему “Хімічна термодинаміка” (задачі 1 – 38).**

**Контрольна робота N2 на тему “Хімічна рівновага” (задачі 39 - 58) та “Фазові рівноваги і учення про розчини” (задачі 59 – 93).**

**Друга частина курсу:**

**Контрольна робота N3 на тему “Хімічна кінетика” (задачі 94 – 122).**

**Контрольна робота N4 на тему “Розчини електролітів, електрохімія” (задачі 123 - 156).**

**Контрольні задачі в тексті посібника виділені жирним шрифтом, на них наведені відповіді, а суть контрольної роботи полягає в тому щоб пояснити ці відповіді. Після кожної контрольної задачі наведено роз’вязання подібної задачі і стисло викладена його теоретична основа.**

**Для виконання контрольних робіт та на іспитах потрібен довідник “Краткий справочник физико-химических величин” А.А.Равделя и А.М.Пономарёвой, видання не пізніше 1983р. (цей довідник потрібно взяти в бібліотеці КПІ, або зробити ксерокопії фрагментів з цього довідника, які приводяться в файлі “довідник”), також інженерний калькулятор рівня не нижче МК 52, з індивідуальним джерелом живлення для роботи в умовах аудиторії.**

**Радимо студентам розв’язувати задачі контрольних робіт самостійно та вдумливо, чернетки цієї роботи записувати в окремому зошиті, на основі якого оформити контрольні роботи. Чернетки можна використовувати потім як допоміжний матеріал на іспитах.**

**Програмою курсу передбачено 2 письмових екзамени з першої та другої частин курсу. На іспитах студенти можуть користуватись будь-якими підручниками, конспектами та іншими матеріалами, включаючи цей методичний посібник, власні чернетки контрольних робіт та інше. Білети на іспитах з курсу являють собою багатоваріантні задачі з великими масивами запитань, в кожному білеті 10 запитань, на які потрібно дати письмові відповіді Приклад оформлення екзаменаційного листа наводиться в файлі – “іспит”.**

### **Тільки самостійне виконання студентами контрольних робіт призводить до успіху на іспитах, а тому не потрібно марно витрачати час на переписування готових рішень у товариша, користуючись тим, що для всіх студентів в контрольних роботах однакові завдання. На іспитах студенту відводиться 2 години для відповіді на 10 запитань, і лише ті студенти, які готувались самостійно та заздалегідь, встигають написати правильні і добре мотивовані відповіді та набрати достатню кількість балів для одержання позитивної оцінки.**

### **Доц. П.М.Стаднійчук**

# ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

**Задача N 1. Чи є можливість за допомогою хімічної термодинаміки розрахувати імовірність самодовільного протікання будь-якого хімічного процесу при певній температурі? (відповідь - так, ця можливість може бути реалізована шляхом розрахунку зміни ізобарного потенціалу (G) в результаті протікання хімічної реакції при певній температурі - G** хр,Т)

Подібна задача. Які основні задачі вирішуються за допомогою хімічної термодинаміки? Термодинаміка використовується в багатьох областях науки, зокрема і в хімії. За допомогою хімічної термодинаміки (термохімії) можна вирішити такі основні задачі:

1. визначення знаку та величини теплового ефекту, який супроводжує хімічні реакції (розрахунок зміни ентальпії в результаті хімічного процесу при певній температурі - Hхр,Т);
2. визначення принципової можливості самодовільного протікання хімічного процесу за певних умов (розрахунок зміни ізобарного потенціалу в результаті хімічного процесу при певній температурі -****Gхр,Т);
3. розрахунок ступеня перетворення вихідних речовин у продукти хімічної реакції за певних умов (розрахунок константи рівноваги хімічної реакції при певній температурі - Кp,Т).

**Задача N 2. До якого класу систем (ізольованих, закритих чи відкритих) слід віднести систему, яка в своєму складі має стальний балон з воднем? (відповідь неможлива, тому що в умові задачі є невизначеність)**

Подібна задача. Що в термодинаміці називають системою і як класифікують системі по їх взаємодії з навколишнім середовищем? Система – це об’єкт, який найчастіше стає предметом дослідження термодинаміки. **Системою** називається тіло чи група тіл, які за тими чи іншими ознаками відокремлені від навколишнього середовища. **Ізольованими системами** називають такі системи, які не обмінюються з навколишнім середовищем масою, енергією і не змінюють свій об’єм. Ідеального прикладу ізольованої системи навести неможливо, але таке поняття використовується для спрощення ряду логічних та теоретичних досліджень. **Закритими системами** називають такі системи, які не обмінюються з навколишнім середовищем масою, а обмінюються енергією. Прикладів таких систем у природі і техніці багато, наприклад, якщо стальний балон з воднем герметичний, то його можна віднести до закритої системи. Якщо була б можливість ідеально ізолювати такий балон від теплообміну та іншого впливу навколишнього середовища, то таку систему можна було б віднести до ізольованої. **Відкритими системами** називають такі системи, які обмінюються з навколишнім середовищем масою і енергією. Прикладів відкритих систем можна навести безліч. Саме відкриті системі є найбільш інтересними об’ектами вивчення з погляду практики, але вони одночасно є і найбільш складними об’єктами для їх теоретичного опису.

**Задача N 3.**  **До якого класу систем (ізольованих, закритих чи відкритих) можна віднести запаяну скляну ампулу з рідиною? (відповідь – закритих)**

Подібна задача. Чи може закрита система поглинати чи вилучати енергію в навколишне середовище? За визначенням, закрита система - це така, що може обмінюватись всіма видами енергії з навколішним середовищем, але не обмінюється масою. (відповідь – може)

**Задача N4.** **До якого класу систем (гомогенних чи гетерогенних) слід віднести систему, що являє собою стакан з водою? (відповідь – гетерогенних)**

Подібна задача. До якого класу систем (гомогенних чи гетерогенних) слід віднести систему, що являє собою суміш льоду з водою? Системи залежно від їх будови поділяють на гомогенні (однорідні) та гетерогенні (неоднорідні). За визначенням, **гетерогенна система**- це така, в якій одна частина від іншої відділена межею розділу (поверхнею розділу), а самі частини відрізняються хімічними або фізичними властивостями. **Гетерогенні системи**  в своєму складі мають дві і більше фаз. **Фазою** називають таку частину системи, кожний елемент якої не відрізняється від інших своїми хімічними і фізичними властивостями. У найпростішому випадку одну окрему фазу системи можна відділити від іншої механічним шляхом, наприклад, витягти кусочки льоду з води. Лід і вода мають межу (поверхню) розділу та різні фізичні властивості. (відповідь – гетерогенних).

**Задача N5. Чи можна твердити, що система, яка має температуру 298,15 К, знаходиться за стандартних умов? (відповідь – ні)**

Подібна задача. За яких умов: стандартних чи нормальних температура системи більша? За визначенням, **стандартні умови -** це температура 25 оС (298,15 К) та тиск 1атм (1,013 x 105 Па), а **нормальні умови** - це атмосферний тиск та температура 0 оС (273,15 К) (відповідь – стандартних).

**Задача N6. Чи відрізняються між собою поняття: хімічний рівноважний процес і термодинамічно оборотний процес? (відповідь – відрізняються)**

Подібна задача. Суміші газів водню, азоту та аміаку стиснули від 1 атм до 10 атм (при цьому зміниться співвідношення концентрацій газів у суміші), а потім знову розширили цю суміш до тиску в 1атм (співвідношення концентрацій газів відновиться до початкового). Чи можна назвати такий процес хімічно оборотним і термодинамічно оборотним? **Термодинамічно оборотний процес -** це такий, в якому система змінює свої параметри і знову повертається в початковий стан, не спричиняючи змін у навколишньому середовищі (такий процес можна тільки уявити, а ідеально реалізувати його неможливо). Хімічно оборотні процеси часто мають місце в природі і техніці. (відповідь – хімічно рівноважний, але не термодинамічно оборотний).

**Задача N7. Чи має математичне обгрунтування перший закон термодинаміки? (відповідь – ні)**

Подібна задача. Чи можливо записати у вигляді рівняння перший закон термодинаміки? Перший закон термодинаміки – поодинокий випадок закону збереження енергії, що використовується для опису термічних явищ. Перший закон термодинаміки є постулатом, тобто таким твердженням, яке приймається без доказу. Формулювань першого закону термодинаміки існує декілька, наведемо деякі з них: 1. Різні форми енергії переходять з одної в іншу в точно еквівалентних співвідношеннях.

2. Запас енергії ізольованої системи незмінний.

3. Вічний двигун першого роду неможливий (це такий, що може виконувати роботу без витрати енергії).

Є також декілька математичних виразів написання першого закону термодинаміки. З ними поступово ознайомимося, а поки деякі з них: dQ = dU +dA, де dQ – кількість теплоти, яка підводиться до системи; dU – збільшення внутрішньої енергії системи; dA – робота, яку виконує система. Якщо теплообмін системи протікає при постійному тиску, то тоді кількість теплоти позначають dQp і в термодинаміці її називають зміною ентальпії системи та позначають dH. . Якщо теплообмін системи протікає при постійному об’ємі, то таку кількість теплоти позначають dQv і вона кількісно дорівнює dU (зміні внутрішньої енергії системи). Робота dA = рdV, де р-тиск, dV- зміна об’єму системи. Тому перший закон термодинаміки часто записують у вигляді рівняння H = U + pV. Якщо урахувати рівняння для ідеального газу pV = nRT, то можна записати pV = nRT, і тоді отримаємо ще один вираз першого закону термодинаміки H = U + nRT , який також будемо часто використовувати. В останньому рівнянні n – зміна числа молів газоподібних речовин у результаті реакції, R – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль . К), T – температура (К). (відповідь – можливо).

**Задача N8. Які процеси можуть протікати в закритій системі при підводі до неї енергії, наприклад, шляхом її нагрівання при постійному тиску в системі? (відповідь - внутрішня енергія системи буде зростати, а сама система буде виконувати роботу проти зовнішніх сил)**

Подібна задача. Як будуть змінюватись термодинамічні властивості закритої системи при поглинанні єю теплоти за умов, що об’єм системи остається незмінним? Наприклад, візьмемо систему, що складається з газу. Уявимо собі, що газ знаходиться в циліндрі з поршнем, який з силою Р тисне на нього (див. рисунок). Далі, для спрощення, будемо нехтувати теплом, що поглинається циліндром і поршнем, а також роботою тертя поршня і циліндра. Тобто, виділяємо в системі тільки газ і розглядаємо його як систему, що поглинає теплоту. При цьому розглянемо два випадки. Перший – газ нагрівається при сталому тиску, кількість теплоти, що він поглинає, позначимо Qp. Другий – газ нагрівається при сталому об’ємі, кількість теплоти, що поглинається при цьому, позначимо Qv. Якщо газ будемо нагрівати до однакової температури, то кількість теплоти, що поглинається в першому та другому випадках, буде різною. У першому випадку частина теплоти піде на зміну (збільшення) внутрішньої енергії газу (U) і на виконання роботи А проти сили Р переміщенням поршня на величину l (А = pV, де V - зміна об’єму газу). У другому випадку l = 0; V = 0; А = 0, а теплота буде витрачена тільки на зміну внутрішньої енергії газу (U). (Відповідь – А = 0, U >0)

**р**

**l**

**Q**  **ГАЗ**

**Задача N9. Як зміниться внутрішня енергія ізольованої системи при протіканні в ній будь-якого процесу? (відповідь – не зміниться)**

Подібна задача. Чи може виконати якусь роботу ізольована система проти зовнішніх сил? За визначенням, ізольована система **-** це така, що не обмінюється з навколишнім середовищем масою, енергією і не змінює свій об’єм (V). Виходячи з першого закону термодинаміки, що записаний у вигляді H = U + рV або dQ = dU +dA, dA = 0, бо V, а H = 0, за визначенням. (відповідь – не може).

**Задача N10. Чи може система виконати роботу без підведення енергії до системи? (відповідь – може, за рахунок зменшення її внутрішньої енергії)**

Подібна задача. Чи може система постійно виконувати роботу без підведення енергії до системи?

Будь - яка система не може тривало виконувати роботу без витрати енергії, що витікає з першого закону термодинаміки, який можна записати у вигляді: А= pV= H - U. Підведення енергії за умови задачі відсутнє, тобто H = 0, а за рахунок зменшення внутрішньоі енергії (-U) робота не може виконуватись постійно, тому що її запас обмежений. (відповідь – ні)

**Задача N11. Чи може система виконати будь-яку роботу, якщо її об’єм не змінюється? (відповідь – ні)**

Подібна задача. На що витрачається теплова енергія, яка підводиться до системи при незмінному її об’ємі? З першого закону термодинаміки у вигляді H = U + pV витікає, що при незмінному об’ємі системи, тобто V= 0, А=0 і H = U. З підведенням теплоти до системи H >0 (процес ендотермічний, система поглинає енергію) вся теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи (U > 0). З відведенням теплоти від системи H < 0 (процес екзотермічний, система виділяє енергію в навколишнє середовище) вся теплота виділяється в навколишнє середовище за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи (U < 0). (відповідь – на збільшення внутрішньої енергії системи)

**Задача N12. Чи може температура системи залишатися незмінною з підведенням до неї певної кількості енергії (теплоти)? (відповідь – може)**

Подібна задача. Які процеси відбуваються в системі за збільшенням її внутрішньої енергії**? Внутрішня енергія системи,**  за визначенням, складається з поступальної, обертальної та енергії коливань всіх частин системи, а також енергії зв’язку частин системи між собою. Таке визначення свідчить про те, що поняття внутрішньої енергії не просте, а тому потребує трохи пояснень. Частинами системи можуть бути великі і малі її частини, зокрема, окремі атоми, молекулярні групи і нуклони, які є складовими частинами ядер атомів. Якщо узяти за приклад системи шматок заліза за стандартних умов, то в кристалічній решітці кожний атом коливається з деякою амплітудою. Вона залежить від температури і з її підвищенням (нагріванням заліза) зростає. З нагріванням частина теплоти витрачається на коливання атомів у кристалічній решітці, а з охолодженням амплітуда коливань зменшується, і енергія коливань атомів передається в навколишнє середовище. Таким чином, теплота, яка підводиться до системи, може витрачатись на поступальні, коливальні таобертальні рухи частин системи, а також атомів чи їх угрупувань. Енергія зв’язку - це фактично енергія, яка вилучається при перекриванні електронних орбіталей електронів окремих атомів між собою, а також енергія зв’язку нуклонів в ядрі атомів. З утворенням цих зв’язків енергія вилучається в навколишнє середовище, і для того, щоб їх розірвати, потрібно таку ж кількість енергії витратити. Енергія зв’язку електронів - це рівень хімічних і низки фізичних процесів, а енергія зв’язку нуклонів - це рівень ядерних реакцій. Визначити весь комплекс складових внутрішньої енергії (U) неможливо, а тому в хімічній термодинаміці розраховують тільки зміну внутрішньої енергії системи (U). З тієї ж причини неможливо розрахувати абсолютне значення ентальпії системи, бо ентальпія і внутрішня енергія зв’язані між собою (див. перший закон термодинаміки), а тому визначають тільки її зміну (H). (відповідь – складний комплекс процесів, пояснення див. вище)

**Задача N13. За яких умов потрібно більше теплоти (при р = const чи v = const), щоб нагріти циліндр з газом від температури Т1 до температури Т2 ? (відповідь – при р = const)**

Подібна задача. За яких умов нагрівання газу буде супроводжуватись тільки зміною внутрішньої енергії системи? Відповідно до першого закону термодинаміки H = U + pV або Qp = Qv + V. Звідси виходить, що коли об’єм системи не змінюється (V = 0), то H = U або Qp = Qv. Тому вся теплота, що підведена до системи при незмінному об’ємі, витратиться тільки на збільшення внутрішньої енергії системи. (відповідь – при постійному об’ємі)

**Задача N14. Тепловий ефект якої з наведених нижче хімічних реакцій відповідає стандартній теплоті (ентальпії) утворення вуглекислого газу?**

1. Cалмаз + О2 = СО2

2. Сграфіт + О2  = СО2

3. 2СО + О2 = 2СО2

4. 1/2Сграфіт + ½ О2 = ½ СО2 (відповідь – другої)

Подібна задача. Яка кількість теплоти вилучається чи поглинається з утворенням 1 г води з кисню та водню за стандартних умов? Задачу можна розв’язати, використавши значення стандартної теплоти (ентальпії) утворення води**. Стандартною ентальпіею (теплотою) утворення хімічної сполуки називається така кількість теплоти, яка вилучається чи поглинається з утворенням одного моля речовини за стандартних умов з простих речовин, що взяті в стійкій формі.** Це одне з основних понять у термодинаміці. Значення стандартної ентальпії утворення наведені в довідниках з термодинамічних властивостей речовин, позначається вона Hо і має розмірність кДж/моль. Для простих речовин, що взяті в стійкій формі, Hо = 0.Так, стандартна ентальпія утворення складної речовини, наприклад, сірчаної кислоти (див. рекомендований довідник) має значення -813,99 кДж/моль. Це означає, що підчас протікання реакції Н2 + S + 2O2  = H2SO4, в результаті якої утворюється 1 моль (98г) сірчаної кислоти, вилучається (реакція екзотермічна Hо < 0) 813990 Дж теплоти. Термодинаміка завжди оперує поняттями початковий та кінцевий стан системи. Так, якщо система в початковому стані являла собою суміш простих речовин (Н2 + S + 2O2), то в кінцевому стані вона є хімічною сполукою (H2SO4). При цьому система вилучила в навколишнє середовище 813990 Дж теплоти. Виходячи з останнього прикладу, зрозуміло, що поняття стандартної ентальпії утворення є формалізованим, тому що наведена реакція за стандартних умов протікати не буде. Повертаючись до запитання в задачі, за допомогою довідника знайдемо, що Hо для рідкої води має значення -285,83 кДж/моль, тобто з утворенням 18 г води вилучається 285830 Дж теплоти, а з утворенням 1г вилучається 15879 Дж теплоти. (відповідь – вилучається 15879 Дж теплоти)

**Задача N15. Розрахуйте, яка кількість теплоти вилучається під час взаємодії 1 м3 метану з киснем за стандартних умов при р = const та v =const. (далі будемо писати скорочено “ст.ум.”, а коли умови не указані, то будемо визнавати їх стандартними). (відповідь - при р=const вилучається 2,22104, а при v=const - 2,20104 кДж теплоти)**

Подібна задача. Розрахуйте, яка кількість теплоти вилучається, якщо 1 кг оксиду алюмінію прореагує з сірчаним ангідридом при постійному об’ємі та температурі 298 К за реакцією:

Al2O3(кр) + 3SO3(г) = Al2(SO4)3(кр).

Відповідно до закону Гесса розрахуємо зміну ентальпії в результаті хімічної реакції (Hхр,298) (тепловий ефект реакції) як різницю між сумою стандартних ентальпій утворення продуктів реакціі (Hопр) та сумою стандартних ентальпій утворення вихідних речовин (Hоком). Запишемо це у вигляді рівняння для даної реакції, підставимо в нього значення стандартних ентальпій утворення продуктів та вихідних речовин, скориставшись довідником, та розрахуємо цю суму ентальпій

**Hхр,298 = (H0 Al2(SO4)3) - (H0 Al2O3 + 3H0 SO3 ) =**

**= (-3441,80) - (-1675,69 + 3(-395,85)) =**

**= -578,56 кДж/моль**

Перед розв’язанням задачі далі прокоментуємо одержаний результат. Значення зміни ентальпії в результаті реакції менше нуля (H<0), тобто це єкзотермічна хімічна реакція. А ще можна сказати так, що при взаємодії 1 молю Al2O3(кр) (342 г) з трьома молями SO3(г) (80 г) вилучиться в навколишне середовище 578,56 кДж теплоти. Така кількість теплоти вилучиться, якщо реакція буде протікати при постійному тиску (H = Qp ), а нам потрібно знайти Qv або зміну внутрішньої енергії в результаті цієї реакції (нагадаємо, що U = Qv ). Для цього використаємо такий вираз першого закону термодинаміки: H = U + nRT, де n – зміна числа молів газоподібних речовин в результаті реакції, R – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль . К), T – температура (К). Це рівняння установлює зв’язок між зміною внутрішньої енергії та зміною ентальпії в результаті хімічної реакції. У нашому випадку n = 0 – 3 = -3. Тепер є можливість розрахувати зміну внутрішньої енергії U = H - nRT = -578560 – (-3) 8,31 298 = = -571130 Дж/моль . Зверніть увагу на те, що коли реакція протікала б при постійному об’ємі, а не при постійному тиску, то кількість теплоти, яка вилучається, була б меншою на 7429 Дж. Таким чином, знайдено, що під час взаємодії 342 г оксиду алюмінію з сірчаним ангідридом при постійному об’ємі вилучається 571,130 кДж теплоти, а для 1 кг це значення буде 1669,97 кДж (відповідь – вилучиться 1669,97 кДж теплоти)

**Задача N16. Яка кількість теплоти вилучиться чи поглинеться з утворенням 1 м3 NO за ст.ум. відповідно до реакції N2 + O2 = 2NO ?**

**(відповідь - поглинеться 4,07103 кДж теплоти)**

Подібна задача. Див. приклад до задачі N15.

**Задача N17. Як співвідносяться між собою H і U для реакцій:**

**N2 + 3H2 = 2NH3 (відповідь - H < U)**

**N2 + O2 = 2NO (відповідь - H = U)**

**2N2 + O2 = 2N2O (відповідь - H > U)**

Подібна задача. Як співвідносяться між собою H і U для реакції 2C + O2 = 2CO ? Визначимо зміну числа молів газоподібних речовин для цієї реакції: n = 2 – 1 = 1 (зверніть увагу на те, що кількість молів вуглецю, який вступає в реакцію, не ураховується, бо це речовина кристалічна за ст.ум.). Підставимо значення n в перший закон термодинаміки H = U + nRT = U + RT. Звідси видно, що H > U . (відповідь - H > U )

**Задача N18. В якому випадку вилучиться більша кількість теплоти: під час взаємодії 1 кг водню чи 1 кг вуглецю з киснем за ст.ум.? (відповідь – водню)**

Подібна задача. Як розрахувати теплотворну здатність магнію в Дж/г за стандартною ентальпією утворення MgO? Теплотворна здатність - це така кількість теплоти, що вилучається під час горіння речовини в кисні в розрахунку на одиницю маси. Можна розрахувати зміну ентальпії в результаті реакції 2Mg + O2 = 2MgO (див. задачу N15), яка буде рівною -1202,98 кДж/моль, а виражаючи цю величину в кДж/г, одержимо значення -24753 Дж/г. Тобто під час горіння 1г магнію в кисні вилучиться 24753 Дж теплоти. Зверніть увагу на те, що коли йдеться про теплоту згоряння різних речовин, то в довідниках ці значення мають додатні, а не від’ємні значення. (відповідь - 24753 Дж/г)

**Задача N19. Нагрівання на 1 оС якої з речовин: 1г свинцю чи 1г вуглецю потребує більшої витрати теплоти? (відповідь–1г вуглецю)**

Подібна задача. Розрахувати наближено, скільки теплоти потрібно для нагрівання від температури 25 до 175 оС заліза масою 10г. Кількість теплоти, яка поглинається з нагріванням або вилучається з охолодженням будь - якої речовини, залежить від її теплоємності. **Теплоємність -** це така кількість теплоти, яку потрібно витратити на нагрівання 1 молю речовини на 1 К. Ця важлива характеристика речовин може бути розрахована теоретично, а частіше визначається експериментально. Її значення наводяться в довідниках поряд з іншими термодинамічними характеристиками речовин. У довідниках теплоємність наводиться за ст.ум., позначається Сор (ізобарна теплоємність) і має розмірність Дж/(моль.К). За умови цієї задачі маса заліза 10 г (n = 0,179 моля), а зміна температури Т = 175 - 25 = 150 оС. Зміну ентальпії при нагріванні 10г заліза від 25 до 175 оС, узявши з довідника Сор,Fe=Дж/(моль.К), розрахуємо за рівнянням H = nСор150 = 670 Дж. (відповідь - 670 Дж)

**Задача N20. Розрахувати теплоємність нікелю при 300 оС в Дж/(гК). (відповідь – 0,577 Дж/(гК))**

Подібна задача. Розрахувати теплоємність води при 80 оС.Теплоємність речовин залежить від температури і для кожної речовини ця залежність індивідуальна. Розрахувати ізобарну теплоємність речовини при будь - якій температурі (Ср,т) можна за допомогою рівняння Ср,т = a + bT + cT2 + c’T-2 . У цьому рівнянні коефіцієнти a, b, c і c’ - величини, які занесені в довідники поряд з теплоємністю речовин за ст.ум., Т – температура (К). Використаємо це рівняння для розрахунку теплоємності води при 80 оС:

**C p,H2O,353 = a + bT + cT2  +c’T-2  =**

**= 39,02 + 76,410-3353 + 03532 + 11,96105 353-2 =**

**= 75,57 Дж/(мольК)** (відповідь - 75,57 Дж/(мольК)

**Задача N21. Розрахуйте наближено (тобто нехтуючи залежністю Ср = f(T) та допускаючи, що Ср = const = Cop), яка кількість теплоти потрібна для нагрівання від температури 25 до 125 оС 1 м3 кисню при постійному об’ємі. (відповідь – 94 кДж)**

Подібна задача. За яких умов (ізохорних чи ізобарних) потрібна більша кількість теплоти для нагрівання газу? Для ідеальних газів величини теплоємності за ізобарних (Cp) та ізохорних (Cv) умов зв’язані між собою рівнянням Ср – Сv = R, яке часто без суттєвої похибки використовують для реальних газів при невеликому тиску. З цього рівняння видно, що теплоємність при нагріванні газу за ізобарних умов більше, ніж за ізохорних, на величину роботи (R), яку виконує газ при розширенні за ізобарних умов. (відповідь – за ізобарних умов)

**Задача N22. Яке значення зміни теплоємності (Ср.хр) в результаті протікання хімічної реакції Fe2O3 +3CO = 2Fe + 3CO2 за ст.ум.? (відповідь - Ср.хр = -29,73 Дж/(мольК))**

Подібна задача. Який знак можуть мати значення зміни теплоємності в результаті протікання хімічних реакцій (Ср,хр) ? У результаті протікання хімічних реакцій виникають нові речовини, які мають інші фізичні (термодинамічні) властивості, а тому змінюється теплоємність системи у цілому. Величина цієї зміни має суттєве значення для розрахунків теплових ефектів реакцій (це розглядається нижче). Зміну теплоємності в результаті хімічної реакції за ст.ум. розраховують як різницю між сумою теплоємностей продуктів реакції та сумою теплоємностей компонентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Ця різниця може мати будь - який знак, зокрема може дорівнювати нулеві, але останнє мало імовірне. (відповідь – значення зміни теплоємності в результаті хімічних реакцій можуть мати додатній та від’ємний знак)

**Задача N23. Розрахуйте наближено, яка кількість теплоти вилучається чи поглинається під час взаємодії 1кг оксиду заліза (3) з оксидом вуглецю (2) за реакцією Fe2O3 +3CO= 2Fe + 3CO2 при700 оС.**

**(відповідь – вилучається 293,4 кДж)**

Подібна задача. Розрахуйте наближено та точно значення теплового ефекту реакції

Na2CO3 + 2SiO2 = Na2Si2O5 + CO2 при температурі 700 К. Зміна ентальпії в результаті реакції (тепловий ефект реакції) при нестандартній температурі (Hхр,Т) буде відрізнятись від зміни ентальпії за ст. ум. (Hхр,298), тому що теплоємність окремих речовин (Ср), а також і зміна теплоємності в результаті реакції (Ср,хр) залежать від температури. Зв’язок між зміною ентальпії (Hхр), зміною теплоємності (Ср,хр) та температурою (Т) дає рівняння Кірхгофа, яке зараз виведемо та розглянемо, як використовують його для розрахунків теплових ефектів реакцій при нестандартних температурах. Теплоємність взагалі - це похідна зміни ентальпії по температурі (dH/dT = Cp, a dU/dT = Cv), а тому похідна зміни ентальпії хімічної реакції по температурі дорівнює зміні теплоємності в результаті реакції (dH/dT = Cp). Запишемо останнє рівняння так: dH = Cp dT; візьмемо визначений інтеграл від температури 298 до Т 298 Т dH = 298 Т CpdT і будемо мати рівняння Кірхгофа **HT = H298 + 298 ТCpdT**. Це рівняння ілюструє залежність зміни ентальпії в результаті хімічної реакції від температури (HT) і має дві складові частини. Одна з них - це тепловий ефект хімічної реакції за ст.ум. (H298), який визначаться за допомогою закону Гесса (див. задачу N 15), а друга являє собою інтеграл, який може бути взятий по-різному, залежно від умов, які задаються. Так, якщо зробити припущення, що Cp не залежить від температури і дорівнює Cp,298, то одержимо рівняння, за допомогою якого можна проводити наближені розрахунки HT: **HT = H298 + Cp,298Т – 298)**. Для того, щоб отримати формулу для точних розрахунків, потрібно урахувати залежність Ср від температури, яка має такий самий вигляд, як і залежність Ср від температури (див. задачу N20): Ср = a + bT + cT2 + c’T-2 , де a, b, c’ і c – різниці коефіцієнтів у рівнянні реакції. Нижче покажемо, як їх розрахувати, а поки що підставимо цю залежність під знак інтеграла і візьмемо цей інтеграл:

**HT = H298 + 298 Тa + bT + cT2 + c’T-2 dT =**

**= H298+a(T-298)+b/2 (T2-2982)+c/3 (T3 – 2983)+ c’/(-1) (T-1 – 298-1).**

 Тепер є можливість наближено та точно розрахувати тепловий ефект реакції, але для цього спочатку складемо таблицю, в яку внесемо всі потрібні дані з довідника відповідно до реакції

Na2CO3 + 2SiO2 = Na2Si2O5 + CO2

Речовина o, кДж/моль Сор, Дж/(моль К) а b103 c’10-5 c106

Na2Si2O5 - 2470,07 156,50 185,69 70,54 - 44,64 -

CO2 - 393,51 37,11 44,14 9,04 - 8,54 -

Na2CO3 - 1130,80 111,30 70,63 135,6 - -

2SiO2 - 1821,94 88,86 93,98 68,62 - 22,6 -

хр 89,16 -6,55 65,22 -124,64 -30,58 0,0

Підставимо значення зміни (хр) всіх термодинамічних параметрів у рівняння для наближеного та точного розрахунку теплового ефекту хімічної реакції при 700 К.

Наближений розрахунок:

H700 = H298 + Cp,298Т – 298) = 89160 + (- 6,55)(700 – 298) = 86527 Дж/моль ;

Точний розрахунок:

H700 = H298 + a(T-298) + b/2 (T2 - 2982) + c/3 (T3 – 2983)+ c’/(-1) (T-1 – 298-1) =

= 89160 + 65,22(700-298)+(-124,6410-3)/2 (7002 – 2982)+(0,010-6)/3(7003 -2983) + + (-30,58105)/(-1) (1/700 - 1/298) = 58244 Дж/моль ;

(відповідь - за наближеним розрахунком - 86,6 кДж/моль;

за точним розрахунком - 58,244 кДж/моль)

**Задача N24. Який знак має зміна теплоємності в результаті деякої хімічної реакції, якщо відомо, що зі збільшенням температури кількість теплоти, що вилучається в результаті реакції, зростає?**

**(відповідь - Cpхр < 0)**

Подібна задача. Як впливає знак зміни теплоємності в результаті хімічної реакції Cpхр) на зміну ентальпії в результаті хімічної реакції (HT)? Вплив Cpхр на HT можна легко пояснити за допомогою рівняння для наближених розрахунків залежності теплового ефекту реакцій від температури (HT = H298 + Cp,298Т – 298). Із цього рівняння видно, що коли зміна теплоємності менше нуля, то зміна ентальпії з підвищенням температури буде дедалі меншою (**кількість же теплоти, яка вилучається в результаті реакції, буде зростати** з підвищенням температури, або ще можна сказати, що реакція буде все більше й більше екзотермічною з підвищенням температури). Якщо Cp > 0, то все буде навпаки. У випадку,  коли Cp = 0, тепловий ефект реакції взагалі не буде залежати від температури, але такий випадок мало імовірний. (відповідь – при Cp > 0 HT зростає, а при Cp < 0 HT зменшується)

**Задача N25. За яких умов (при 1000 чи 1500 К) вилучиться більша кількість теплоти при згорянні вуглецю в кисні?**

**(відповідь – при 1500 К)** Подібна задача. Див. задачу N24.

**Задача N26. Чи може мати екстремум залежність теплового ефекту реакції від температури? (відповідь– так, може бути максимум та мінімум)**

Подібна задача. Див. задачу N24, а також потрібно урахувати, що Cp може змінювати знак зі зміною температури. Такий випадок ілюструє рисунок, що наведений нижче.

**Cp Cp продуктів**

**Cp компонентів**

**Cp**

**T1 T**

**Задача N27. Чи бувають хімічні процеси самодовільними і несамодовільними? (відповідь – так, бувають)**

Подібна задача. Чим відрізняються між собою самодовільні і несамодовільні процеси? **Самодовільні** **процеси** - це такі, що протікають у системі без зовнішнього впливу. Для протікання несамодовільного процесу у системі потрібно вплинути на систему тим чи іншим чином. Самодовільні процеси протікають у системі, яка прямує до стану рівноваги. Наприклад, маятник буде коливатись деякий час, з часом коливання погаснуть, і тоді наступить стан рівноваги. Щоб примусити маятник знову коливатись, потрібно відхилити його від стану рівноваги за рахунок якоїсь сили (несамодовільній процес), тобто **несамодовільній процес** протікає в напрямку від стану рівноваги за рахунок дії на систему сил із зовнішнього середовища. (відповідь – несамодовільні процеси протікають під дією зовнішньої сили і віддаляють систему від стану рівноваги, а протікання самодовільних процесів не супроводжується дією зовнішніх сил, такі процеси наближають систему до стану рівноваги)

**Задача N28. Чи може самодовільно зменшуватись ентропія в закритих та відкритих системах? (відповідь - може)**

Подібна задача. Чи може самодовільно зменшуватись ентропія в ізольованих системах? Щоб відповісти на це запитання, нагадаємо, що таке ентропія і розглянемо деякі питання відносно другого закону термодинаміки. Ентропія - це одна з важливих термодинамічних величин, а поняття про ентропію має загальноосвітнє значення, тому обов’язково потрібно самостійно ознайомитись з цим поняттям за підручником. Для розв’язання задач у нашому випадку буде достатньо такого визначення ентропії. **Ентропія -** це така термодинамічна функція, диференціал якої дорівнює відношенню нескінченно малого приросту теплоти, яка передається системі, до температури системи. Ентропію позначають літерою S , тоді відповідно до визначення ентропії dS = dQ/T , а розмірність її буде Дж/(мольК). У довідниках наведені абсолютні значення ентропії за ст.ум. So298 (зверніть увагу на те, що для ст.ум. у довідниках наводяться значення зміни стандартних ентальпій речовин (Hо298), а не абсолютні єнтальпії, і поясніть цю суттєву різницю). Другий закон термодинаміки, як і перший, також має багато формулювань, наведемо деякі з них:

1.Вічний двигун другого роду не можливий (мається на увазі те, що будь - який двигун(система) не може перетворити в роботу всю теплоту, що підведена до нього, а тому деяка частина цієї теплоти відповідно до другого закону обов’язково буде витрачена на збільшення ентропії в навколишньому середовищі)

2.Неможлива самодовільна передача теплоти від тіла менш нагрітого до тіла більш нагрітого З. Ентропія в **ізольованій** системі може тільки зростати або оставатися незмінною.

Зупинимось трохи детальніше на останньому формулюванні другого закону. З нього витікає математична форма запису другого закону. Якщо урахувати, що для ізольованих систем dQ=0 (згадаємо, що ізольована система не обмінюється теплотою з навколишнім середовищем), то за

визначенням ентропії (dS = dQ/T), можна записати **dS 0**. Остання формула є математичною формою запису другого закону термодинаміки. Словами це можна сформулювати і так, що зміна ентропії в ізольованих системах може бути тільки більшою нуля або рівною нулеві. Дуже важливо запам’ятати, що цей висновок **не відноситься до закритих та відкритих систем**, а є дійсним тільки для ізольованих. Також важливо зрозуміти і те, що в будь-якій системі без обміну енергією з зовнішнім середовищем самодовільно можуть протікати тільки ті процеси, які супроводжуються зростанням ентропії системи. (відповідь – не може)

**Задача N29. Розрахуйте абсолютне значення ентропії заліза при 0 оС. (відповідь – 24,96 Дж/(мольК)**

Подібна задача. Розрахуйте наближено зміну ентропії з нагріванням одного молю води від температури 25 до 50 оС. Ентропія речовин з їх нагріванням зростає. Формулу для розрахунку цієї зміни ентропії можна записати dS = dQ/T або при постійному тиску dS = dQр/T = (СрdТ)/T . Візьмемо визначений інтеграл від 298 до Т за останнім рівнянням:

 = 298 ТCpdT)/T; при цьому можна одержати формули для наближеного та точного розрахунку зміни ентропії. У наближеному розрахунку нехтуємо залежністю Ср від температури і одержимо рівняння S2 – S1 = S = Cp ln (T/298). Абсолютне значення ентропії речовини при будь -якій температурі (ST) буде дорівнювати сумі стандартного значення ентропії (So298) та значення зміни ентропії (S), що зв’язана з нагріванням чи охолодженням речовини. Це можна записати у вигляді рівняння ST = So298 + Cp ln (T/298). Бажаючі легко можуть одержати рівняння для точного розрахунку зміни ентропії від температури, підставивши під знак інтеграла вираз для залежності Ср від температури (Ср,т = a + bT + cT2 + c’T-2), як це було показано в задачі N17. Розрахуємо зміну теплоємності води з її нагріванням, взявши з довідника значення теплоємності рідкої води за ст. ум., за допомогою рівняння для наближеного розрахунку: S = Cp ln(T/298) = 75,3 ln(323/298) = 6,07 Дж/(мольК). (відповідь - 6,07 Дж/(мольК))

**Задача N30. Визначте знак та розрахуйте зміну ентропії ентропії одного молю нікелю при його переході з форми в форму  при температурі 633 К. (відповідь - +0,6 Дж/(мольК)**

Подібна задача. Розрахуйте зміну ентропії при переході 1 молю води з рідкого стану в кристалічний при температурі 0 оС. У задачі N29 з’ясовано, як змінюється ентропія речовини з її нагріванням, а тепер розглянемо, як змінюється ентропія речовини під час фазових перетворень (плавленні, кристалізації, випаровуванні, конденсації, сублімації, алотропних змінах та інших перетвореннях речовини, які протікають при сталих температурах). За визначенням, зміна ентропії dS = dQ /T, де dQ - елементарна кількість теплоти, яку поглинула або вилучила система. Якщо процес нагрівання або охолодження системи протікає при р = const, то dQp = dH, а при переході від нескінченно малих змін до кінцевих змін можемо записати S = /T, де - зміна ентальпії системи в результаті поглинання або вилучення єю теплоти. Тобто зміна ентропії при фазових переходах дорівнює зміні ентальпії системи, що поділена на значення температури фазового переходу. Зміну ентальпії при переході води в лід знайдемо як різницю між стандартною ентальпією утворення води в кристалічному стані та стандартною ентальпією утворення води в рідкому стані, взявши ці дані з довідника: = - 291,85 - (- 285,83) = -6,02 кДж/моль. Тепер знайдемо зміну ентропії S = /T= - 6020/273 = -22,05 Дж/(мольК) (відповідь - -22,05 Дж/(мольК)

**Задача N31. Розрахуйте зміну ентропії в результаті хімічної реакції N2 + + 3H2 = 2NH3 за ст. ум.? (відповідь - -152,44 Дж/(мольК))**

Подібна задача. Розрахуйте зміну ентропії в результаті реакції CaO(кр) + SO3(г) = CaSO4(кр) за ст. ум.. Зміна ентропії в результаті хімічної реакції розраховується як і відповідні зміни ентальпії і теплоємності в результаті хімічної реакції, а саме, ця зміна являє собою різницю між сумою стандартних ентропій продуктів реакції та сумою стандартних ентропій компонентів. У нашому випадку запишемо Sхр = SoCaSО4 - (SoCaO +SoSO3) = 106,7 – (39,7 +256,2) = = - 189 Дж/(мольК) (відповідь - - 189,0 Дж/(мольК)

**Задача N32. Розрахуйте наближено зміну ентропії в результаті хімічної реакції N2 + 3H2 = 2NH3 при температурі - 25 оС.**

**(відповідь - So298 = -196,74 Дж/(мольК))**

Подібна задача. Розрахуйте наближено зміну ентропії в результаті хімічної реакції

CaO(кр) + SO3(г) = CaSO4(кр) при 125 оС. Зміна ентропії в результаті хімічної реакції при деякій температурі (SТ) може бути розрахована наближено за рівнянням ST = So298 +

+ 298 ТCp dT)/T = So298 + Cp ln (T/298), яке може бути одержане аналогічно рівнянню для розрахунку абсолютного значення ентропії речовин (див. задачу N23). У цьому рівнянні So298 - зміна ентропії в результаті хімічної реакції за ст.ум.(див задачу N31); Cp – зміна теплоємності в результаті хімічної реакції за ст.ум. (див. задачу N 22). Для одержання рівняння для розрахунку точного значення зміни ентропії в результаті хімічної реакції потрібно урахувати залежність зміни теплоємності в результаті хімічної реакції від температури, як це було зроблено у випадку зміни ентальпії (див. задачу N20). Для розв’язання задачі знайдемо Cp = 99,66– (42,05 + +50,09) = 7,52 Дж/(мольК), візьмемо So298 = - 189,0 Дж/(мольК) із задачі N31 (подібна задача) та підставимо ці значення в рівняння для наближеного розрахунку зміни ентропії в результаті хімічної реакції: ST = So298 + Cp ln (T/298) = - 189,0 + 7,52 ln (398/298) = - 186,8 Дж/(мольК)

(відповідь - - 186,8 Дж/(мольК))

**Задача N33. Знак якої термодинамічної величини визначає можливість самодовільного протікання хімічної реакції за певних умов? (відповідь - знак зміни ізобарного (GT) чи ізохорного потенціалу (FT) в результаті реакції)**

Подібна задача. Як розрахувати термодинамічну можливість самодовільного протікання тих чи інших хімічних процесів? Визначити можливість протікання хімічних процесів за тих чи інших умов можна експериментально, але для цього потрібно проводити дослідження, що часто зв’язане з великими затратами часу та коштів. Цю задачу можна розв’язати шляхом термодинамічних розрахунків, а саме, знаходження знаку зміни ізохорно-ізотермічного (G) або ізобарно-ізотермічного (F) потенціалів. Надалі будемо називати їх просто ізобарним та ізохорним потенціалами, відповідно. Частіше хімічні процеси протікають при сталому тиску, а тому буде більш детально розглядається ізобарний потенціал, маючи на увазі те, що висновки відносно нього значною мірою стосуються й ізохорного. Зміна ізобарного потенціалу в результаті будь-якого процесу - це така термодинамічна функція, яка ураховує дві тенденції в самодовільному протіканні процесів у природі. **Одна з них - це самодовільне прямування систем до мінімального запасу енергії, а друга - самодовільне прямування систем до максимуму ентропії.** Це виражається в математичній формі **рівнянням Гіббса**

**G = H - TS,**  де H- зміна ентальпії, S - зміна ентропії в результаті процесу, T – температура, при якій він протікає. Рівняння Гіббса - одне з найважливіших у термодинаміці. Його обгрунтування, практичне використання в різних галузях знань має виключно велике значення, розв’язуючи, задачі користуємося тільки деякими його можливостями. Зміну ізобарного потенціалу ще називають енергією Гіббса, яка за фізичним змістом являє собою максимально корисну роботу (G = -Амакс.), яку може виконати система за рахунок H, а друга частина теплоти (TS) обов’язково буде розсіяна в навколишньому середовищі, збільшуючи його ентропію. Аналіз рівняння Гіббса дає можливість твердити, що в природі самодовільно протікають лише ті процеси, що супроводжуються зменшенням ізобарного потенціалу системи, тобто це такі, для яких G < 0. Всі ці, а також багато інших важливих моментів відносно ізобарного потенціалу на високому рівні описані в підручниках. Для розв’язування задач суттєво зрозуміти те, що для хімічних реакцій, які протікають самодовільно або ще можна сказати термодинамічно імовірні, знак зміни ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції менше нуля (Gхр < 0). Це важливе положення термодинаміки можна сформулювати й так. **Якщо Gхр < 0, то самодовільне протікання термодинамічного процесу імовірно в прямому напрямку (зліва – направо). Якщо Gхр > 0, то самодовільне протікання процесу термодинамічно неімовірно в прямому напрямку, але імовірно в зворотному.** Випадок, коли Gхр = 0, розглянемо далі в розділі “Хімічна рівновага”. (відповідь – потрібно визначити знак Gхр, якщо він < 0, то така хімічна реакція термодинамічно імовірна)

**Задача N34. Напишіть рівняння зв’язку між Gхр та Fхр. (відповідь - Gхр = Fхр + nRT)**

Подібна задача. Розрахуйте, наскільки відрізняються між собою Gхр та Fхрпри 25 оС для хімічної реакції С + 0,5 О2 = СО . Рівняння зміни ізобарного та ізохорного потенціалів у результаті хімічних реакцій мають вигляд:  **Gхр = Hхр - TSхр; Fхр = Uхр - TSхр** . А рівняння зв’язку між зміною ентальпії (Hхр) та внутрішньої енергії (Uхр) в результаті хімічної реакції таке: **Hхр = Uхр + nRT** (див. задачу N 15). Звідси виходить, що при протіканні хімічних реакцій без зміни об’єму, наприклад, у конденсованих фазах (рідких та кристалічних), коли практично об’єм не змінюється або коли нема зміни числа молів газу в результаті реакції (n = 0), Gхр = Fхр. Різницю між цими величинами можна записати та розрахувати за рівнянням, яке легко знайти з наведеного вище: Gхр - Fхр = nRT =

= 0,58,31298 = 1238 Дж/моль

(відповідь – відрізняються на 1238 Дж/моль)

**Задача N35. Розрахуйте можливість самодовільного протікання реакції Cl2 + 2O2 = 2ClO2 за ст. ум. (відповідь – самодовільно протікати не буде, тому що Gхр298 > 0, а саме 244,68 кДж/моль)**

Подібна задача. Розрахуйте зміну ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції N2 + 2O2 = 2N02 та зробіть висновок відносно самодовільного її протікання за ст.ум. Можна виконати розрахунки двома шляхами. Перший шлях – розрахуємо зміну ентальпії та ентропії в результаті цієї реакції, а потім знайдемо зміну ізобарного потенціалу за рівнянням Гіббса:

**H**хр298 = 2 N02 - (N2 + 2O2 ) = 234,19 - (0 + 20) = 68,38 кДж/моль

**S**хр298 = 2SN02 - (SN2 +2SO2 ) = Дж/(мольK)

**G**хр298 = **H**хр298 **S**хр298= 68380 – 298(-121,46) = 104575 Дж/моль

Другий шлях – зміну ізобарного потенціалу в результаті реакції розрахуємо як різницю між сумою стандартних ізобарних потенціалів продуктів реакції та сумою стандартних ізобарних потенціалів компонентів, узявши стандартні ізобарні потенціали речовин (Gу довіднику:

**G**хр298 **= 2G**N02 **- (G**N2**+ 2G**O2**)** = 252,99 - (0 + 20) = 105,98 кДж/моль

Можна дати відповідь на це запитання і без розрахунків. За даними довідника, стандартний ізобарний потенціал N02 - додатна величина, а стандартні ізобарні потенціали простих речовин(N2 та O2) дорівнюють нулеві, тому і зміна ізобарного потенціалу також величина додатна. (відповідь – реакція за ст. ум. протікати не буде)

**Задача N36. Чи може самодовільно протікати ендотермічна хімічна реакція при високій температурі, якщо в результаті цієї реакції зміна ентропії менше нуля? (відповідь – ні)**

Подібна задача. Збільшується чи зменшується зміна ізобарного потенціалу хімічної реакції з ростом температури? Рівняння, що виражає зміну ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції залежно від температури (GТ), при температурі, яка відмінна від стандартної, можемо записати через HттаSт (див. задачі N 23 та N 32).

GТ = Hт-ТSт = H298 + 298 ТCpdT. – Т(S298 + 298 ТCp dT)/T)

У це рівняння входять дві складові частини: ентальпійний (298 ТCpdT) та ентропійний (298 ТCp dT)/T) інтеграли, які можна взяти і точно, і наближено. Якщо нехтувати залежністю теплоємності від температури і взяти ці інтеграли, то одержимо рівняння для наближеного розрахунку зміни ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції залежно від температури. **GТ = H298 +Cp. – Т(S298 + Cp ln (T/298)).**

Це рівняння можна ще спростити, припустивши, що зміна ентальпії та ентропії в результаті реакції зовсім не залежать від температури (Cp = 0).Тоді отримаємо рівняння **GТ = H298 - – ТS298.** Із цього рівняння видно, що у випадку, коли S298 < 0, імовірність самодовільного протікання реакції зі збільшенням температури все меншає, бо GТ стає все більш додатною величиною. Тобто ентропійний фактор не сприяє протіканню реакції. А у випадку, коли реакція ендотермічна (H298 > 0), знак GТ взагалі не може бути від’ємним при будь-якій температурі, а значить така реакція неімовірна за будь-яких умов. Частіше реакції протікають самодовільно за рахунок ентальпійного фактора (H298 < 0), тобто екзотермічні реакції. Але часто бувають і такі випадки, коли ендотермічна реакція не протікає при низьких температурах (GТ > 0) та протікає самодовільно при високих за рахунок ентропійного фактора (S298 > 0). Такий же аналіз рівняння Гіббса можна здійснити за допомогою рисунків, які наведені нижче. Якщо припустити, що зміна ентальпії та ентропії в результаті хімічних реакцій не залежить від температури, то можна розглянути чотири варіанти зміни ізобарного потенціалу від температури і дати відповідний прогноз самодовільного протікання цих реакцій в залежності від температури.

Перший варіант: H298 < 0; S298 > 0 - хімічна реакція буде протікати самодовільно при будь-якій температурі, тому що при будь-якій температурі зміна ізобарного потенціалу в результаті реакції менше нуля (G< 0).

+ ТS

Т

H

- G

Другий варіант: H298 > 0; S298 < 0 - хімічна реакція не буде протікати самодовільно при будь-якій температурі, тому що при будь-якій температурі зміна ізобарного потенціалу в результаті реакції більше нуля (G> 0). Тобто самодовільне протікання таких хімічних реакцій є термодинамічно неімовірним.

+ G

H

Т

ТS

-

Третій варіант: H298 > 0; S298 > 0 - хімічна реакція не буде протікати самодовільно при низькій температурі, а при високій - протікає самодовільно. Тобто самодовільне протікання таких хімічних реакцій є термодинамічно неімовірним від 0 до деякої температури Тx (G> 0), а вище від температури Тx така реакція буде протікати самодовільно (G< 0).

+ ТS

H

Тx Т

- G

Четвертий варіант: H298 < 0; S298 < 0 - хімічна реакція не буде протікати самодовільно при високій температурі, а при низькій - протікає самодовільно. Тобто самодовільне протікання таких хімічних реакцій є термодинамічно імовірним від 0 до деякої температури Тx (G< 0), а вище від температури Тx така реакція не буде протікати самодовільно (G> 0).

+ G

Т

H

- Тx ТS

(відповідь – може зростати та зменшуватись залежно від знаку зміни ентропії в результаті реакції)

Потрібно застережити, що розглянуті вище чотири прикладі дуже спрощені. На практиці залежність зміни ентальпії, ентропії та ізобарного потенціалу в результаті хімічних реакцій від температури не є лінійними функціями, а тому такий аналіз може ускладнюватися. Деякою мірою більш складний приклад наведений в наступній задачі.

**Задача N37.****На рисунку наведена за-**

**лежність зміни термодинамічних +**

**параметрів деякої реакції від темпера- T**S

**тури. При якій температурі ця реакція** 

**термодинамічно імовірна? (відповідь-**

**при Т > Т1)**

**- T1 T**

Подібна задача. Який знак має зміна термодинамічних параметрів (H,SCp і G) в результаті хімічної реакції на інтервалах температури від 0 до Т1 і від Т1 та вище від неї відповідно до рисунку, що наведений в задачі N 40? (Відповідь – на інтервалі 0 - Т1 (H > 0,S > 0Cp > 0 і G > 0), а на інтервалі від Т1 та вище від неї (H > 0,S > 0Cp < 0 і G < 0).

**Задача N38. Розрахуйте наближено (припустивши, що зміна ентальпії та ентропії в результаті реакції не залежить від температури) температуру, вище від якої реакція CaCO3=CaO+ CO2 буде протікати самодовільно. (відповідь – 1114 K або 841 оС)**

Подібна задача. Розрахуйте наближено (Cp = Cp,298 = const), в якому інтервалі температури буде протікати самодовільно реакція Hg(р) + 0,5 O2(г) = HgO(кр). За вже відомим рівнянням розрахуємо зміну ентальпії (H298 = -151,2 кДж/моль), ентропії (S298 = -240,2 Дж/(мольК)) та теплоємності (Cp,298 = 10,3 Дж/(мольК)) в результаті цієї реакції і підставимо ці дані в рівняння для наближеного розрахунку (див. задачу N 33) GТ = H298 + Cp. – Т(S298 + Cp ln (T/298)). .Розрахуємо GТ для декількох температур і занесемо дані в таблицю, а для прикладу наведемо розрахунок при 500 К: G 500 = -150200 + . – 500(-204,2 + 10,3 Ln (500/298)) = -49684 Дж/моль;

T,oC 25 227 502 527 727

T, K 298 500 775 800 1000

GТ,кДж/моль -90,4 -49,7 0,0 9,2 47,8

Із даних таблиці, видно, що зі збільшенням температури GТ стає все менш від’ємною величиною і при температурі вище від 775 К реакція самодовільно протікати не буде в прямому напрямку, а, навпаки, буде самодовільно протікати зворотна реакція розпаду оксиду ртуті на кисень та ртуть. На цьому прикладі бачимо, що ентропійний фактор (S298 = -240,2 Дж/(мольК) < 0) не сприяє самодовільному протіканню реакції при високих температурах у прямому напрямку. (відповідь – реакція в інтервалі температури до 775 К буде протікати самодовільно, а при температурі вищій від 775 К (502 oC) самодовільно протікати не буде)

Таку саму задачу можна розв’язати простіше, але й з ще більшою похибкою, припустивши, що Cp = 0. Тоді за рівнянням Гіббса GТ = H298 – ТS298  можна розрахувати температуру, при якій GТ = 0, а вище від якої GТ >0. Тоді 0 = H298 – ТS298 = -150200 – Т(-240,2). Знайдене таким чином значення температури Т = 150200/240,2 = 625 K = 352 oC аж на 150 К відрізняється від попереднього результату.

## Хімічна рівновага

**Задача N39. Як відносяться між собою швидкість прямої (vпр) та швидкість зворотної(vзв) реакцій в стані рівноваги (відповідь-vпр= vзв)**

Подібна задача. Дати визначення та схематично пояснити стан хімічної рівноваги. **Хімічна рівновага** -це такий стан системи, коли швидкість прямої реакції (**vпр**)дорівнює швидкості зворотної (**vзв**)реакції. Хай протікає деяка хімічна реакція aA + bB = eE + fF

Спочатку, а саме, коли ще реакція не почалась, концентрації вихідних речовин А (СА) та В (СВ) будуть великими, а концентрації продуктів реакції Е (СE) та F (СF) - дорівнювати нулеві. Швидкості прямої та зворотної реакцій можна виразити, використавши закон діючих мас, так:

**vпр = K1СaАСbВ**; **vзв = K2СeEСfF ,** де **K1** та **K2**  - константи швидкості прямої та зворотної реакцій, відповідно. Звідси виходить, що на початку реакції швидкість прямої реакції буде мати якесь певне значення, відмінне від нуля, а швидкість зворотної реакції буде дорівнювати нулеві, бо концентрації речовин Е та F при цьому дорівнюють нулеві. З часом швидкість прямої реакції буде зменшуватись, бо зменшуються з протіканням реакції концентрації речовин А та В. Швидкість зворотної реакції зростає, тому що будуть збільшуватись концентрації Е та F. Стан рівноваги досягається тоді, коли швидкості прямої та зворотної реакцій стануть рівними. Зверніть увагу на те, що в стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакції не дорівнюють нулеві, це, так званий, динамічний стан рівноваги. Певному стану рівноваги відповідає певне співвідношення концентрацій вихідних речовин та продуктів реакції. Зміна будь-яких факторів, наприклад, температури або тиску, миттєво впливає на стан рівноваги і призводить з часом до якогось іншого співвідношення концентрацій вихідних речовин та продуктів реакції. Потрібно також пам’ятати, що тривалість досягнення стану рівноваги в різних хімічних реакціях може значно відрізнятись. Є такі хімічні реакції, в яких рівновага наступає миттєво, а є й такі, що прямують до цього стану мільйони років. Методи термодинаміки не дають можливості розрахувати час, що потрібний для досягнення системою стану рівноваги, але вони дозволяють знайти те місце, яке займе система в стані рівноваги на шляху від початкового до кінцевого стану, тобто знайти рівноважні концентрації її вихідних речовин та продуктів у стані рівноваги. За допомогою термодинаміки є можливість розрахувати ступінь перетворення вихідних речовин у продукти реакції за певних умов або розрахувати константи рівноваги Кр чи Кс. (відповідь - див. вищевикладений текст)

**Задача N40. В якому напрямку буде зміщуватись рівновага реакції S(кр) + O2(г) = SO2(г) зі збільшенням температури та тиску? (відповідь – з підвищенням температури - ліворуч, а тиск не буде впливати на стан рівноваги)**

Подібна задача. Як впливає температура та тиск на рівновагу реакції N2 + 3H2 = 2NH3 ? Вплив температури та тиску на рівновагу в хімічних системах визначає принцип Ле-Шательє, який можна сформулювати так. **Якщо на систему, яка перебуває в стані рівноваги, подіяти будь - яким фактором (змінити температуру або тиск), то рівновага в системі зміниться таким чином, що дія цього фактора зменшиться.** Для визначення впливу температури на стан рівноваги потрібно розрахувати зміну ентальпії в результаті реакції, тобто визначити екзо- чи ендотермічна ця реакція. Розрахунок (подібна задача N12) дає результат: H298 = - 91,9 кДж/моль, тобто ця реакція екзотермічна при протіканні її праворуч та ендотермічна - ліворуч. З підвищенням температури рівновага в системі зміститься ліворуч, у бік ендотермічної реакції, і таким чином частина підведеної теплоти поглинеться, що буде протидіяти зростанню температури в системі. Зменшення температури (охолодження) компонентів реакції призведе до зміщення рівноваги праворуч, тобто до зростання рівноважної концентрації аміаку. Вплив підвищення температури на стан рівноваги в ендотермічних реакціях (H298 > 0) буде протилежним. Зі збільшенням загального тиску в системі рівновага буде зміщуватись у той бік, де менше кількість молів газу, що буде сприяти йього зниженню в системі, тому що чим менше кількість молів газу в одиниці об’єму, тим менше тиск. У нашому випадку ліворуч 3 молі газу, а праворуч 2 (n = 2 – 3 = -1), тому підвищення загального тиску призведе до зміщення рівноваги праворуч, тобто до збільшення концентрації (парціального тиску) аміаку в цій газовій суміші. Для реакцій, в яких n > 0, збільшення тиску буде сприяти зміщенню рівноваги ліворуч, а при n = 0 він не буде впливати на стан рівноваги реакції. Принцип Ле-Шательє дає змогу якісно оцінити, яким чином впливає на стан рівноваги температура та тиск, тобто прогнозувати, за яких умов можна досягнути максимального виходу продуктів хімічної реакції. Так, наприклад, для досягнення високого виходу аміаку його синтез з водню та азоту слід проводити за умови великого тиску та низької температури. (відповідь – підвищення температури зміщує рівновагу реакції ліворуч, а підвищення тиску - праворуч)

**Задача N41. В якому напрямку буде зміщуватись рівновага реакції, для якої H298 = U298 < 0, зі зменшенням температури та тиску? (відповідь – зі зменшенням температури - праворуч, а тиск не буде впливати на стан рівноваги)** Подібна задача. Дів задачу N40.

**Задача N42. В якому напрямку буде зміщуватись рівновага реакції Fe2O3 + 3CO = 2Fe + 3CO2, якщо до системи додати один з компонентів реакції? (відповідь – додавання Fe2O3 та Fe не буде впливати на стан рівноваги, додавання COбуде сприяти зміщенню рівноваги в системі праворуч, а додавання CO2 - ліворуч)**

Подібна задача. Як буде впливати на стан рівноваги добавлення або відведення окремих компонентів у системі  **CaCO3(кр)= CaO(кр) + CO2(г)?** Уявимо, що ця система знаходиться в циліндрі з поршнем при незмінній температурі. Якщо натиснути на поршень, то це призведе до зменшення об’єму і збільшення тиску в системі, на що вона відреагує початком зворотної реакції утворення CaCO3 з CaO та CO2. У результаті цієї реакції кількість молів газоподібного CO2 буде зменшуватись, і тиск в системі також зменшиться. Процес буде продовжуватись до досягнення системою стану рівноваги, тобто до досягнення початкового тиску в системі, який повністю обумовлений тиском CO2, тому що це єдиний газ у системі, і загальний тиск у ній буде рівним парціальному тиску CO2. Якщо замість натиснення на поршень збільшити тиск у системі доданням CO2 з якоїсь іншої ємності, то реакція системи буде такою ж. Один моль газу займає об’єм приблизно в 1000 разів більший, ніж речовина в конденсованому (рідкому або кристалічному) стані, а тому додання до системи або утворення в результаті реакції в системі речовин у рідкому або кристалічному стані мало змінює об’єм системи і практично не впливає на стан рівноваги. (відповідь – додання або відведення CO2 буде впливати на стан рівноваги цієї системи, а зміна кількості молів кристалічних CaCO3 та CaO не буде впливати на стан рівноваги в системі)

**Задача N43. Які значення змін ізобарного та ізохорного потенціалів свідчать про те, що закрита система досягла стану рівноваги? (відповідь – при р = const G = 0, а при v = const F= 0)**

Подібна задача. Які умови повинні виконуватись для установлення стану рівноваги в закритих системах? Як було зазначено вище, принцип Ле-Шателье лиш якісно описує стан хімічної рівноваги, а для її кількісного опису потрібно вивчити низку важливих закономірностей та понять. Стан рівноваги в будь-яких системах, зокрема і хімічних, описують рівняння Гіббса-Гельмгольця. Ці рівняння є основою багатьох теоретичних викладок, що відносяться до стану рівноваги. Одне з них має вигляд dF = -SdT – pdV. Прокоментувати це рівняння стисло можна так: якщо в закритій системі v = const та Т = const (dV=0 та dT=0), то ніякі процеси в ній не можливі (dF = 0). Із цього рівняння також витікає, що самодовільний ізотермічний процес при постійному об’ємі протікає в напрямку зменшення ізохорного потенціалу. Система досягає стану рівноваги при якомусь мінімально можливому значенні ізохорного потенціалу (F). Умовою рівноваги є dF = 0. Самодовільні ізотермічні процеси при постійному тиску протікають у напрямку зменшення ізобарного потенціалу системи (G), що описує інше рівняння Гіббса-Гельмгольця dG = -SdT + vdP. Воно також свідчить про те, що при Р = const та Т = const (dР=0 та dT=0) закрита система знаходиться в стані рівноваги (dG=0). (Відповідь - незмінність об’єму, тиску і температури)

**Задача N44. Чи завжди система, прямуючи до стану рівноваги, обов’язково досягає кінцевого стану? (відповідь – ні, система може досягти стану рівноваги на шляху від початкового до кінцевого стану в деякому проміжному стані, якому відповідає нульове значення зміни ізобарного потенціалу (G = 0))**

Подібна задача. Які варіанти прямування систем до стану рівноваги можливі? Термодинаміка завжди оперує поняттями початковій (1) та кінцевий (2) стан системи, позначимо значення ізобарних потенціалів у цих станах системи через G1 та G2 , відповідно. Розглянемо схематично три можливих варіанти прямування систем до стану рівноваги.

Перший варіант. Ізобарний потенціал стану 1 G

більше ізобарного потенціалу стану 2 (G1 > G2), тоді

G2 - G1 = G < 0 - система самодовільно G1

буде прямувати до стану 2. Якщо це відноситься до

хімічних реакцій (систем), то висловлюються так – реакція

протікає до кінця або рівновага реакції зміщена праворуч.

G2

Стан 1 Стан 2

Другий варіант. Ізобарний потенціал стану 1 менше G G2

ізобарного потенціалу стану 2 (G1 < G2), тоді

G2 - G1 = G > 0 - система самодовільно

не буде прямувати до стану 2. Відносно хімічних реакцій

висловлюються так – реакція не протікає, або реакція

термодинамічно не можлива, або рівновага реакції G1

повністю зміщена ліворуч.

Стан 1 Стан 2

Третій варіант. На шляху переходу системи з G

стану 1 в стан 2 є мінімум ізобарного потенціалу,

який знаходиться десь на його середині. Система G1  G2

буде прямувати якраз до цього проміжного стану і,

досягнувши його, буде перебувати в стані рівноваги.

Відносно хімічних реакцій часто кажуть - реакція

прямує до стану рівноваги, маючи на увазі, що реакція

не протікає до кінця. Стан 1 Стан 2

**Задача N45. Чому дорівнює стандартний хімічний потенціал чистої речовини? (відповідь – стандартний хімічний потенціал чистої речовини дорівнює стандартному ізобарному потенціалу цієї речовини)**

Подібна задача. Який фізичний зміст поняття **хімічний потенціал** і які задачі розв’язуються за допомогою цієї термодинамічної функції? Ця термодинамічна функція потрібна для того, щоб з’явилась можливість термодинамічного опису не тільки ізольованих та закритих систем, але і систем відкритих. За допомогою цієї функції є можливість урахувати обмін системи масою (речовинами) з навколишнім середовищем. **Хімічний потенціал** – це термодинамічна функція, яка ураховує зміну ізобарного потенціалу системи при доданні до неї одного молю якогось із компонентів системи при р = const, Т = const та незмінності кількості молів всіх інших компонентів системи. У підручниках він часто позначається буквою  . За визначенням ,хімічний потенціал i-го компонента системи можна записати у вигляді рівняння i  = (dG/dni)**P,T**, n1,n2,….ni-1, де G – ізобарний потенціал системі, n i - кількість молів i-го компонента. Стандартний хімічний потенціал чистої речовини (оi) дорівнює стандартному ізобарному потенціалу цієї речовини (GOi). Значення хімічного потенціалу практично ніколи не розраховують, ця термодинамічна функція як проміжна використовується в різноманітних теоретичних міркуваннях для опису відкритих систем.

**Задача N46. Яка ознака стану рівноваги у відкритій системі? (відповідь - dp = dT = dn =0)**

Подібна задача. Які ознаки рівноваги в ізольованих, закритих та відкритих системах? **Для ізольованих систем** ознакою рівноваги є незмінність ентропії (dS =0). Для **закритих систем** при Р=const, як вже було обмірковано в задачі N 35, ознакою рівноваги є незмінність температури (Т = const), G = 0 . Для **відкритих систем** при р = const з теорії витікає рівняння умови рівноваги dG = -SdT + Vdp + idni = 0. Це розуміємо так, що для відкритих систем, крім сталої температури (dТ = 0) та тиску (dp = 0), потрібна незмінність кількості молів всіх компонентів системи (dni = 0), і тільки тоді система досягне стану рівноваги. (відповідь – для ізольованих – dS =0; для закритих – dp =dT = 0; для відкритих - dp = dT = dn = 0)

**Задача N47. Яка розмірність константи рівноваги для реакції CaCO3(кр)= CaO(кр) + CO2(г) в СІ (система інтернаціональна)?**

**(відповідь - [Па])**

Подібна задача. Який фізичний зміст константи рівноваги хімічних реакцій? **Хімічна рівновага** - це такий стан системи, коли швидкість прямої реакції (**vпр**)дорівнює швидкості зворотної (**vзв**)реакції. Пояснимо це на прикладі деякої хімічної реакції aA + bB = eE + fF

Швидкості прямої та зворотної реакцій, використавши закон діючих мас, можна виразити так

**vпр = K1СaАСbВ**; **vзв = K2СeEСfF ,** де **K1** та **K2**  - константи швидкості прямої та зворотної реакцій, відповідно, **СА ;СВ; СE** та **СF** - концентрації речовин A;B;E та F, відповідно. У стані рівноваги **vпр = vзв**, тоді можна записати **K1СaАСbВ = K2СeEСfF,**  звідки випливає, що

**K1/ K2 = (СeEСfF)/(СaАСbВ) = Kс.** Величину **Kс** називають **константою рівноваги, що виражена через рівноважні концентрації**, вона являє собою відношення констант швидкості прямої (**K1**) та зворотної (**K2**) реакцій. Фізичний зміст **K1** та **K2**  детальніше пояснимо в розділі “Хімічна кінетика”, а якщо стисло, то це коефіцієнти пропорційності в рівнянні закону діючих мас. Індекс **с** біля константи рівноваги означає, що константа виражена через рівноважні концентрації речовин. За аналогією можна одержати вираз **константи рівноваги, що виражена через рівноважні парціальні тиски компонентів реакції**, яку позначають літерою **Kр.**  **Kр = K1/ K2 = (РeEРfF)/(РaАРbВ).** Потрібно особливо підкреслити, що у вираз константи рівноваги **Kр** не входять парціальні тиски рідин та кристалічних речовин, а тільки - газоподібних речовин. Наприклад, напишемо вираз для константи рівноваги реакції H2(г) + J2(кр) = 2HJ(г): **Kр = PHJ /P**H2 **= Па /Па = Па;** її розмірність – **[Па]**, або **[атм]**, якщо рівноважні парціальні тиски виражати в атм.(відповідь – константа рівноваги являє собою відношення констант швидкості прямої та зворотної реакцій і визначається через значення рівноважних концентрацій (Кс) або рівноважних парціальних тисків компонентів реакції (Кр))

**Задача N48. Чи будуть рівними константи рівноваги Kр та Kс для реакції N2 + 2O2 = 2NO2 ? (відповідь – ні, Kр < Kс)**

Подібна задача. Який зв’язок між константами рівноваги хімічних реакцій, що виражені через рівноважні парціальні тиски (**Kр** ), та констант рівноваги, що виражені через рівноважні концентрації (**Kс**)? Із задачі N47 витікає , що **Kр = (РeEРfF)/(РaАРbВ),** а **Kс** **= (СeEСfF)/(СaАСbВ).** Із рівняння Менделеєва-Клапейрона pV = nRT витікає, що р= n/V(RT) = cRT, де **c** – концентрація (кількість молів газу в одиниці об’єму). Замінимо **р** на **с** у виразі для  **Kр** і одержимо

**Kр = (РeEРfF)/(РaАРbВ) = (СeEСfF)/(СaАСbВ) (RT) (e+ f – a - b) = Kс (RT)****n ,** де **n** - зміна кількості молів **газоподібних речовин** у результаті реакції. (відповідь – цей зв’язок ілюструє рівняння **Kр = Kс (RT)****n** )

**Задача N49. Написати рівняння зв’язку між зміною ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції (G) та константою рівноваги цієї реакції (Kp). (відповідь - G = - RT lnKp)**

Подібна задача. Як термодинамічним шляхом розрахувати константу рівноваги? Константа рівноваги за фізичним змістом являє собою відношення констант швидкостей прямої та зворотної реакцій (див. задачу N47). Вище визначили, а тепер розглянемо інші аспекти поняття - константа рівноваги. Візьмемо якийсь простий схематичний приклад, в якому з газу А утворюється газ В, що можна записати у вигляді хімічного рівняння А(г) = В(г). Запишемо константу рівноваги Кр через рівноважні парціальні тиски газів А (РА) та В (РВ): Кр = РВ / РА. Тим часом відзначимо, що для цього простого прикладу, який розглядається, загальний тиск (Р) у системі за будь-яких умов буде дорівнювати сумі парціальних тисків газів А та В, тому що з одного молю газоподібної вихідної речовини А утворюється один моль продукту реакції – газоподібної речовини В. Припустимо, що початковий парціальний тиск газу А дорівнював 1 атм і реакція пройшла повністю, тобто весь газ А перетворився в В. Тоді рівноважний парціальний тиск Рв = 1 атм, а рівноважний парціальний тиск РА = 0 атм. Вираз константи рівноваги для цього випадку потрібно записати Кр = 1/0, що з погляду математики не допустимо. Напевно, дуже мала, але якась кількість газу А в суміші залишилась (РА 0), тому константа рівноваги буде мати занадто велике значення, але < . Якщо реакція взагалі не протікає, то РА= 1атм, а РВ = 0 атм, тоді константа рівноваги Кр = 0/1 = 0, що також мало імовірно. Тому константа рівноваги може мати значення: 0 < Кр < . Припустимо, що значення константи рівноваги в нашому випадку буде, рівне наприклад, 1. Це означає, що 50% газу А перетворилось у газ В в стані рівноваги (РВ = 0,5 атм та РА = 0,5 атм), тобто константа рівноваги дає інформацію про те, який відрізок на шляху від початкового до кінцевого стану пройшла система, досягнувши стану рівноваги. Інакше кажучи, константа рівноваги дає кількісну характеристику ступеня перетворення початкових речовин у кінцеві в стані рівноваги. Це типова задача, яка розв’язується на практиці найчастіше. Забігаючи трохи вперед, зауважимо, що термодинамічним шляхом можливо розрахувати константу рівноваги при будь-якій температурі, а це дає можливість теоретичного прогнозу та розрахунку ступеню перетворення початкових речовин в ті чи інші продукти за тих чи інших умов. Можливість такого теоретичного розрахунку константи рівноваги хімічної реакції (Кр) через зміну ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції (G) дає **рівняння ізотерми**. Розглянемо рівняння ізотерми дещо в спрощеному вигляді без виводу, але зауважимо, що для його теоретичного обгрунтування використовуються такі поняття, як термодинамічні потенціали, рівняння Гіббса-Гельмгольця і хімічний потенціал. Найбільш прийнятною формою рівняння ізотерми для задач, які розв’язуються в цьому скороченому курсі, є рівняння вигляду **GT = - RT ln KpT.** Індекс Т біля Kp та G означає, що можна розрахувати константу рівноваги хімічної реакції при будь-якій температурі (Кр,т) за зміною ізобарного потенціалу в результаті хімічної реакції при тій самій температурі (GТ). Методика розрахунку GТ  розглядалась у задачі N38. (відповідь – за допомогою рівняння ізотерми)

**Задача N50. Розрахувати константу рівноваги реакції N2+3H2 = 2NH3 за ст. ум. (відповідь – 6,03105 атм-2)**

Подібна задача. Чи залежать значення і розмірність константи рівноваги хімічних реакцій від вигляду рівняння, що описує цей процес? Залежать, тому що розмірність визначається значенням і знаком n, а значення константи залежить від величини і знаку G. І взагалі, значення і розмірність константи рівноваги завжди наводяться в технічній літературі тільки поряд з рівнянням реакції, до якої константа відноситься. Це добре ілюструють такі два приклади.

**Перший приклад: 2SO2 + O2 = 2SO3 n = 2 – (2 + 1) = -1 [Kp] = атм-1**

**Kр = P**SO3 **/(P2**SO2 **P**O2**) = атм /(атм2атм) = атм-1;**

**G**хр298 = **2G**SO3 **-(2G**SO2 +**G**O2 **)=2(-371,17)–(2(-300,21)+0,0) = =- 141,92 кДж/моль; ln Kp**298 **= - G**298**/**RT = = -(-141920)**/**(8,31****298); **Kp**298= 7,75****1024 **атм-1;**

**Другий приклад: SO2 + 0,5 O2 = SO3, n = 1 – (1 + 0,5) = -0,5 [Kp] = атм-0,5**

**Kр = P**SO3 **/(P**SO2 **P0,5**O2**) = атм/(атматм0,5) = атм-0,5;**

**G**хр298 = **G**SO3 **- (G**SO2 + 0,5**G**O2 **) =**

**= (-371,17) – ((-300,21) + 0,5  0,0) = - 70,96 кДж/моль;**

**ln Kp**298**= - G**298**/**RT = -(-70960)**/**(8,31****298);

**Kp**298 = 2,78****1012 **атм-0,5;**

Із цих прикладів видно, що розмірність і значення константи рівноваги, хоч і записані для одного і того самого процесу, але залежать від вигляду рівняння. (відповідь – так, значення і розмірність константи рівноваги залежать від вигляду хімічного рівняння, яке описує цей процес)

**Задача N 51. Розрахувати наближено (за величинами H298 іS298), вище від якої температури СаСО3 буде самодовільно розпадатись на СаО та СО2 за реакцією СаСО3=СаО+СО2.(відповідь – 1114 K=841 оС)**

Подібна задача. Розрахувати наближено, який тиск буде в герметично закритій посудині з крейдою (СаСО3), якщо нагріти її до температури 900 оС. Якщо в цій посудині нема нічого, крім крейди, то тиск **(Р)** у ній буде повністю обумовлений рівноважним парціальним тиском вуглекислого газу **(Р= Р**СО2**)**, який є продуктом реакції дисоціації крейди на негашене вапно (СаО) та вуглекислий газ (СО2) за реакцією СаСО3 = СаО + СО2. Ураховуючи, що СаСО3 та СаО - кристалічні речовини, константа рівноваги для цієї реакції, що виражена через рівноважні парціальні тиски, може бути записана **Kp = Р**СО2. Тоді тиск при 900 оС (1173 К) можна виразити так **Р**СО2,1173 **= Kp,1173.** За допомогою рівняння ізотерми знайдемо константу рівноваги за значенням **G**1173 наближено, тобто не ураховуючи залежність **H**  та **S,** від температури та приймаючи їх рівними **H298** і**S298,**відповідно. Рівняння розрахунку зміни ізобарного потенціалу в результаті реакції буде мати вигляд **GT= H298 TS298.** Тоді**G1173= H298 – 1173S298 = 178230 - 1173 160,02 = -9473 Дж/моль** Підставимо ці дані в рівняння ізотерми **Ln Kp1173= - G1173/RT = = -(-9473) /(8,31 1173) = 3,83; Kp**1173 = **Р**СО2,1173 = **Р** = 45,8 атм.

(відповідь – тиск в посудині буде рівним наближено 45,8 атм при температурі 900 оС)

**Задача N52. Визначити за допомогою n, значення якої константи Kp чи Kc більше для реакції MgO + CO2 = MgCO3. (відповідь– Kc > Kp)**

Подібна задача. Розрахувати **Kp** та **Kc** в атм та Па за ст.ум.для реакції**MgO + CO2 = MgCO3.** Розрахунок проведемо за допомогою рівняння ізотерми, для чого спочатку знайдемо зміну ізобарного потенціалу в результаті цієї реакції**:G298 = GMgCO3 - (GMgO+ +GCO2 ) = -1012,15 – (-569,27 + (-394,37)) = -48,51 Дж/моль;**

**Ln Kp298 = -G298/RT = -(-48510)/(8,31298) = 19,59;**

**Kp298 = 3,2 108 атм-1.** Для розрахунку Кр в Па використаємо формулу, яка дає можливість перевести **Kp(атм)** в **Kp(Па)** і яку наводимо без виведення:

**Kp(Па)= Kp(атм)(1,013105) n= 3,2 108 (1,013105) = 3159 Па-1;**

Тепер використаємо рівняння зв’язку між Кр та Кс (див. задачу N48) для розрахунку Кс

**Kр = Kс (RT)****n , Kс = Kр/ (RT)****n = 3159/(8,31298)моль/м3)-1.**

(відповідь - **Kp(атм)= 3,2 108 атм-1 ;Kp(Па)=3159 Па-1;Kс(Па)= моль/м3)-1**)

**Задача N53. Розрахувати рівноважні парціальні тиски газів В та С для хімічної реакції А(кр) + В(г) = С(г), для якої за ст.ум. Kр = 30. (відповідь – РВ=0,033 атм, а РС = 0,967атм)**Подібна задача.Див. задачі NN 49 - 52.

**Задача N54. Розрахувати наближено, вище від якої температури CuO буде термодинамічно не стійким та почне дисоціювати на Cu та О2.(відповідь–вище від 1747 К=1474 оС)** Подібна задача. Див.задачі NN49 - 52.

**Задача N55. Розрахувати, при якій температурі рівноважний парціальний тиск кисню над CuO досягне 1 атм. (відповідь - 1747 К = 1474 оС)** Подібна задача. Див. задачі NN 49 - 52.

**Задача N56. Розрахувати за допомогою рівняння ізобари константу рівноваги деякої реакції при 100 оС, якщо Kp298 = 1, а H298= -50 кДж/моль. (відповідь – Kp373 = 1,7310-2 )**

Подібна задача. Які рівняння виражають зв’язок констант рівноваги хімічних реакцій Кр та Кс з температурою та тепловим ефектом реакції? Такий зв’язок описують рівняння ізобари та ізохори хімічних реакцій. Рівняння ізотерми, ізобари та ізохори хімічних реакцій описують вплив тиску та температури на стан рівноваги кількісно. Вплив тиску та температури на стан рівноваги розглянуто, виходячи з принципу Ле-Шательє (див. задачу N40). Але цей принцип дає можливість виявити тільки якісний вплив, а саме, в який бік буде зміщуватись рівновага реакцій зі зміною температури та тиску, а на скільки вона зміститься, з його допомогою визначити неможливо. Рівняння ізобари та ізохори мають вигляд: dlnKp/dT = H/(RT2) та dlnKс/dT = U/(RT2), де Kp - константа рівноваги, що виражена через рівноважні парціальні тиски компонентів реакції, Kс- константа рівноваги, що виражена через рівноважні концентрації компонентів реакції; H таU - зміна ентальпії та внутрішньої енергії в результаті хімічних реакцій, відповідно. Розглянемо деякі властивості рівняння ізобари, відмітивши, що ті самі властивості притаманні рівнянню ізохори. Для цього перейдемо від диференціальної форми рівняння до інтегральної, взявши невизначений інтеграл, а також зробимо припущення, що H не залежить від температури. Тоді будемо мати

dlnKp = H/R dT /T2; lnKp = - H/R****1/T + B, де B - константа інтегрування.

Останнє рівняння являє собою рівняння прямої лінії, що не проходить через початок координат:

**y = kx + b.** де **y =** lnKp, **k =** - H/R, **x =** 1/T . Той факт, що є можливість виразити як лінійну залежність константи рівноваги реакції (lnKp) від температури (1/T), має велике практичне значення. Так, якщо відомі тільки дві константи рівноваги при різних температурах, то, використовуючи цю залежність, можна знайти константи рівноваги при будь - яких інших температурах. Також можна знайти тепловий ефект хімічної реакції за двома значеннями констант рівноваги або за кутом нахилу (****) прямої в координатах

**lnKp = f(1/T), tg = k = - H/R**.

Залежність Kp **= f(**T**)** являє собою криву лінію, тоді як залежність LnKp **= f(**1/T**)** прямолінійна, причому tg ****має протилежні знаки для екзотермічних та ендотермічних реакцій, що ілюструють рисунки які наведені нижче.Коли узяти визначений інтеграл, то можна одержати рівняння ізобари в диференціальній формі, яке часто використовують на практиці: **lnKp,298****lnKp,T** dlnKp = H/R **298****T** dT /T2;

lnKp,**T** = lnKp,**298 +** H/R (1/298 - 1/T). Останнє рівняння наочно ілюструє вплив температури на константу рівноваги. Так, для екзотермічної хімічної реакції (H < 0) зростання температури призведе до зменшення константи рівноваги, а для ендотермічної (H > 0), навпаки, до її збільшення. Тобто рівновага для екзотермічних хімічних реакцій з підвищенням температури буде зміщуватись ліворуч, а ендотермічних - праворуч. Це установлює і принцип Ле-Шательє, але, як уже наголошувалось, тільки в якісному плані. (відповідь – рівняння ізобари та ізохори хімічних реакцій)

 KpH>0 lnKp

H < 0

H < 0 H > 0

T 1/T

**Задача N57. Як вплине підвищення температури на стан рівноваги і константу рівноваги реакції 2SO2 + O2 = 2SO3? (відповідь – рівновага реакції зміститься ліворуч, а константа рівноваги зменшиться)**

Подібна задача. Як вплине підвищення температури та тиску на стан рівноваги і константу рівноваги в системі **N2 + 3H2 = 2NH3** ? Ця реакція екзотермічна, а тому її рівновага буде зміщуватись ліворуч з підвищенням температури. З тієї ж причини константа рівноваги буде зменшуватись з підвищенням температури. Підвищення тиску призведе до зміщення рівноваги праворуч, у бік меншої кількості молів газу, а константа рівноваги не зміниться. **Загальний тиск або парціальний тиск** окремого компонента реакції **не впливає на константу рівноваги**. З підвищенням або зниженням тиску в подібних реакціях змінюється кількість молів окремих газів у газовій суміші, але так, що константа рівноваги залишається незмінною. (відповідь – підвищення температури призведе до зміщення рівноваги ліворуч і зменшення константи рівноваги, а підвищення тиску приведе до зміщення рівноваги праворуч, але на значення константи рівноваги не вплине)

**Задача N58. У скільки разів збільшиться чи зменшиться константа рівноваги реакції з підвищенням температури від 25 до 50 оС, якщо H298= 70 кДж/моль ? (відповідь - збільшиться у 8,9 раза)**

Подібна задача. Див. задачу N 56.

## Фазові рівноваги та вчення про розчини

**Задача N59. Назвіть найбільш поширені в практиці фазові переходи. (відповідь - випаровування, конденсація, плавлення, кристалізація, сублімація, алотропні перетворення)**

Подібна задача. Які питання вивчаються в розділі “Фазові рівноваги та вчення про розчини”? Величезна кількість добре відомих явищ, процесів, які відбуваються навколо нас у природі, на виробництві, супроводжується різними фазовими перетвореннями. Під час обслуговування цих процесів та удосконалення методів їх проведення виникає багато питань, що зв’язані з умовами виникнення нових фаз, їх термодинамічною імовірністю співіснування з іншими фазами, енергетичними витратами на переведення речовин з однієї фази в іншу, з розчинністю речовин у різних фазах та т.ін. За фазових перетворень, на відміну від хімічних, змінюються переважно фізичні властивості речовин, але фазові перетворення так тісно пов’язані з хімічними, що інколи не можна провести чіткої межі між цими процесами. Розробка нових технологічних процесів ще більше загострює ці питання, і в таких випадках суттєвою допомогою можуть бути знання загальних законів, які вивчаються в розділі “Фазові рівноваги та вчення про розчини”. (відповідь – закономірності переходу речовин з однієї фази в іншу)

**Задача N60. Записати правило фаз Гіббса та назвати величини, які до нього входять. (відповідь – С = K – Ф + 2, де C – число ступенів вільності системи, K – кількість компонентів, що складають систему, Ф – число фаз у системі)**

Подібна задача. Як можна сформулювати правило фаз Гіббса? У різних підручниках можна знайти дещо відмінні формулювання правила фаз Гіббса, прокоментуємо деякі з них. **У рівноважній термодинамічній системі, на яку із зовнішніх факторів впливає тільки температура та тиск, число термодинамічних ступенів вільності (С) дорівнює кількості компонентів (K) мінус число фаз (Ф) плюс два. Числом ступенів вільності** (С) називається число параметрів (температура, тиск, концентрація), які повністю визначають стан системи при її рівновазі, або ще можна сказати так, що це число параметрів, які можна змінювати в деяких межах без зміни числа і природи фаз у системі. За цим параметром системи умовно поділяють на безваріантні (С = 0), одноваріантні (С = 1), двоваріантні (С= 2) і т.ін.. Далі на конкретних прикладах ще буде пояснюватись фізична суть цього поняття – число ступенів вільності. **Кількість компонентів** **системи** **- це кількість складових частин, що входять у систему, за відрахуванням кількості хімічних рівнянь, які зв’язують речовини між собою.** Наприклад, система складається з водню, кисню та води, тоді складових частин у системі буде 3, але компонентів -2, тому що існує можливість переходу однієї складової частини системи в іншу за рахунок хімічної реакції: H2 (г) + ½ O2(г)  = H2O(г). Тобто можна скласти одне рівняння зв’язку між складовими частинами: **Kр = P**H2O **/(P**H2 **P0,5**O2**). Фазою** називають частини системи, які мають певний хімічний склад і термодинамічні властивості, а також відділені від інших частин поверхнею розділу. Ще визначають фазу як однорідну частину неоднорідної системи, яка може бути виділена з системи будь-яким механічним засобом. Правило фаз Гіббса використовується для вирішення багатьох питань, які виникають під час аналізу фазових рівноваг, з методикою вирішення деяких з цих питань буде ознайомлено далі. Правило фаз Гіббса використовується не тільки, коли на рівновагу в системі впливають два параметри (Т та Р), але воно дійсне і тоді, коли цих параметрів більше. Так наприклад, коли на рівновагу в системі впливає температура, тиск ще й магнітне поле, то рівняння фаз Гіббса записується так: **С = K – Ф + 3.** Коли процеси в системах протікають при сталому тиску або температурі, тоді рівняння буде мати вигляд **С = K – Ф + 1;**

**Задача N61. Розрахувати кількість компонентів у системі NH4Cl(кр) = NH3(г) + Cl2(г). (відповідь – 2)**

Подібна задача. Чи може залежати кількість компонентів у системі від способу її утворення? Це можна проілюструвати таким прикладом. Розглянемо два варіанти утворення системи

**CO(г) + Cl2(г) = COCl2(г)**. У першому варіанті для утворення COCl2 візьмемо точно по одному молю CO та Cl2, тоді буде справедливим рівняння **P**CO = **P**Cl2. Кількість компонентів у системі буде на два менше складових частин, тому що буде справедливим і інше рівняння, що виражає константу рівноваги цієї реакції **Kр = P**COCl2 **/(P**CO **P**Cl2**)**. Тоді К = 3 – 2 =1. У другому варіанті, якщо узяти неоднакові кількості молів CO та Cl2, то К = 3 – 1 =2.

(відповідь - число компонентів у системі може залежати від способу її утворення)

**Задача N62. Розрахувати число ступенів вільності (варіантність) системи (С), яка виникає з термічним розкладом СaCO3 за умови змінних температури та тиску. (відповідь – система одноваріантна (С= 1))**

Подібна задача. Розрахувати варіантність системи  **FeO(кр) + CO(г) = Fe(кр) + CO2(г)**

при р = const. Використаємо правило фаз Гіббса, яке для нашого випадку (р = const) запишемо у вигляді C = К – Ф + 1. Кількість складових частин у системі – 4. Рівняння зв’язку - 1, таким рівнянням зв’язку в даному випадку є вираз константи рівноваги для цієї реакції **Kр = P**CO2 **/P**CO, а тому кількість компонентів К = 4- 1 =3. Число фаз також три (Ф = 3): дві кристалічні фази (оксид заліза та залізо) і одна газоподібна фаза (гази практично завжди утворюють одну фазу, що являє собою розчин одного газу в іншому). Підставимо всі значення в рівняння Гіббса і одержимо C = К – Ф + 1 = 3 – 3 + 1 = 1. (відповідь - С = 1)

**Задача N 63. Розрахувати за допомогою правила фаз Гіббса максимально можливе число фаз, що знаходяться в стані рівноваги, в однокомпонентній системі за умови змінних температури та тиску.**

**(відповідь – три фази)**

Подібна задача. Розрахувати мінімальну кількість параметрів, потрібних для повного опису однокомпонентної системи за умови змінних температури та тиску. Число ступенів вільності (варіантність системи – С) можна трактувати (за Гіббсом) як мінімальну (мінімально можливу) кількість параметрів, що потрібні для повного опису системи. Виходячи з рівняння Гіббса C = К – - Ф + 2, Cmax буде тоді, коли число фаз буде найменшим. Найменше число фаз у системі (Фmin) не може бути меншим за 1, а тому Cmax = K – Фmin + 2 = 1 – 1 + 2 = 2. (відповідь – мінімальна кількість параметрів для повного опису однокомпонентної системи дорівнює двом - це температура та тиск).

**Задача N 64.Розрахувати всі можливі варіанти числа ступенів вільності на діаграмі стану води.(відповідь–можливі варіанти–0;1та2)**

Подібна задача. Назвати, які залежності ілюструють кожна з трьох ліній на діаграмі стану води. Одна з важливих цілей розділу “Фазові рівноваги” - навчити студентів “читати” елементарні діаграми, які у вигляді рисунків наочно ілюструють різноманітні властивості систем. Однією з таких простих діаграм є діаграма стану води. На діаграмі лінії АО, ВО та СО поділяють поле діаграми на три області існування води в кристалічному, рідкому та газоподібному стані залежно від температури та тиску. Лінія АО ілюструє залежність температури плавлення води від тиску. Так, наприклад, при тиску Р1 температура плавлення води буде Т2. З діаграми видно, що зі збільшенням тиску до Р2  температура плавлення води буде Т1. Зменшення температури плавлення води зі

збільшенням тиску обумовлено нахилом лінії залежності температури плавлення води від тиску (АО) ліворуч. Для дуже незначної кількості речовин зі збільшенням тиску температура плавлення зменшується, а для переважної кількості речовин ця лінія має нахил праворуч, **тому для більшості речовин зі збільшенням тиску температура плавлення зростає.** Про цю особливість

**P**  **A B**

#### 

**рідина**

**Р2**

#### Р1

#### 

**кристали**

#### O

**пара**

**C**

**Т1 Т2  Т3 Т4 Т**

води ще будемо говорити нижче. Лінія ВО ілюструє залежність тиску насиченої пари над рідкою водою від температури. Рідини киплять тоді, коли тиск їх насиченої пари досягне тиску в навколишньому середовищі (наприклад, атмосферного тиску), а тому температура кипіння води при значеннях тиску Р1 та Р2 буде, відповідно, Т3 та Т4. Виходячи з цього, крива ВО може ще трактуватися як залежність температури кипіння води від тиску. Лінія СО ілюструє залежність тиску насиченої пари води над кристалами води (льодом) від температури. Точка, де перетинаються всі три лінії, відповідає безваріантному стану системи (С = 0). За правилом Гіббса для речовини може бути тільки одна така точка. Це потрібно розуміти так, що в стані термодинамічної рівноваги всі три фази води: кристалічна, рідка та газоподібна можуть співіснувати тільки за певних умов. Цю точку часто називають потрійною точкою, і для води вона має значення: Р = 4,5 мм.рт.ст. та Т = 0,01 оС. На прикладі цієї точки можна проілюструвати поняття безваріантність системи (С = 0). Дійсно, не можна змінити ніяким чином ні температуру, ні тиск, щоб одна з фаз не зникла в стані рівноваги. У природі і на практиці часто можна бачити співіснування всіх трьох фаз води, але це тільки тому, що не наступив стан рівноваги в системі, до якого системи можуть прямувати тривалий час. Потрібно прорахувати для інших можливих точок діаграми варіантність і подумати над цим важливим висновком, що витікає з правила фаз Гіббса. (відповідь – дів. весь текст пояснення до задачі)

**Задача N 65. Розрахувати за допомогою рівняння Клапейрона - Клаузіуса температуру кипіння води при зовнішньому тиску 2 атм.**

**(відповідь – 120,7 оС)**

Подібна задача. Для яких цілей може бути використане рівняння Клапейрона-Клаузіуса? У задачі N64 розглянуто діаграму стану води. Подібні діаграми можна побудувати для багатьох речовин. За допомогою таких діаграм розвя’зують багато різноманітних задач, в яких розраховують параметри систем при фазових переходах. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса залежно від того, теплота якого фазового переходу в нього підставляється, в аналітичній формі описує всі три криві на діаграмах стану однокомпонентних систем. У практиці найбільш поширені два вигляди цього рівняння. Перший вигляд рівняння, яке використовується для опису рівноваги кристали – рідина, тобто це рівняння є математичним описом лінії АО (див. зад. N64), наведемо без доказу в такому вигляді **dP/dT = Hф.п./(Vф.п.Tф.п.),** де **P**- тиск, **T** – температура, **Hф.п.** – теплота плавлення, **Vф.п.**- зміна мольного об’єму при плавленні речовини, **Tф.п.**- температура плавлення. Для прикладу використання такого вигляду рівняння Клапейрона-Клаузіуса розв’яжемо задачу. Визначити, на скільки потрібно збільшити тиск, щоб температура плавлення льоду зменшилась на 1оС. Якщо перейти від нескінченно малих до кінцевих змін, то можна записати:**dP/dT = P/T = Hф.п./(Vф.п.Tф.п.),** звідси виходить **P = (Hф.п.T)/(Vф.п.Tф.п.).** Тепер розглянемо фізичний зміст кожного з членів цього рівняння і методику їх знаходження в довідниках: **Hф.п.**- теплота фазового переходу при плавленні кристалічної води може бути знайдена як різниця між значенням стандартної теплоти утворення води в рідкому та кристалічному стані, які візьмемо з довідника і запишемо **Hф.п. =H**H2O(p) - **H**H2O(кр) = **-285,83 – (- 291,85) = = 6,02 кДж/моль; T** - зміна температури плавлення води за умови задачі **T** **= - 1;**

**Vф.п.-** зміна мольного об’єму води являє собою різницю між об’ємом одного моля води в рідкому стані та об’ємом одного моля води в кристалічному стані, а останні значення можуть бути розраховані як частка від ділення молярної маси води на густину води у відповідному стані, отже запишемо **Vф.п. = M**H2O**/р M**H2O**/кр/0,9998 - 18/0,9168 =**

**= - 1,63 см3/моль = -1,63 10-6 м3/моль.** На останнє значення потрібно звернути увагу, а саме на те, що воно має від’ємний знак. Це означає, що об’єм одного моля води в кристалічному стані більше від об’єму одного моля води в рідкому стані, і в цьому виявляється особливість (унікальність) води як речовини. Завдяки цьому кристали води (лід) плавають на її поверхні на відміну від кристалів інших речовин, які при їх утворенні тонуть у рідинах. Ця ж властивість води обумовлює від’ємний нахил лінії АО - залежності температури плавлення води від тиску на діаграмі стану води (див. рисунок до задачі N64). Для переважної більшості речовин ця лінія має додатній нахил (праворуч), а це означає, що на відміну від води температура плавлення більшості речовин з підвищенням тиску зменшується; **Tф.п.** - температура, при якій плавиться лід за умови задачі ( у рівняння Клапейрона-Клаузіуса завжди входить тільки абсолютна температура), отже **Tф.п. = 273 K.** Тепер є можливість розрахувати значення зміни тиску, потрібне для того, щоб вода плавилась при –1оС, підставивши всі дані в рівняння Клапейрона-Клаузіуса,

**P = (Hф.п.T)/(Vф.п.Tф.п.) =(6020 (-1))/(273  (-1,6310-6)) =**

**= 1,35107 Н/м2 = 133 атм.**

Другий вигляд рівняння Клапейрона-Клаузіуса використовується для розрахунків параметрів процесів при випаровуванні і сублімації. Такі фазові переходи дуже змінюють об’єм систем (див. задачу N42), а тому можна записати: **Vф.п. = V(г) – V(кр)  V(г).** З рівняння Менделеєва-Клапейрона витікає **V(г)** **= (RT)/P(г) .** Опустимо всі індекси (ф.п., г) для скорочення записів і підставимо всі величини в рівняння Клапейрона-Клаузіуса

**dP/dT = Hф.п./(Vф.п.Tф.п.) = H/((RT)/PT).**

Перепишемо **dP/P = (HdT)/(RT2)** і , ураховуючи, що **dP/P = dlnP,** одержимо рівняння **dlnP = (HdT)/(RT2).** Ураховуючи широке використання цього рівняння для різних розрахунків параметрів процесів фазових переходів рідина-газ та кристали-газ, проведемо деякий його аналіз. Так, якщо припустити, що **H** не залежить від температури і взяти невизначений інтеграл **dlnP = H/R** **dT/T2,** то одержимо рівняння **dlnP = - H/R 1/T + b.** Це рівняння прямої, що не проходить через початок координат, а тому залежність логарифма тиску насиченої пари від температури є лінійною, що значно полегшує аналіз та розрахунки параметрів фазових переходів рідина - газ та кристали – газ. Далі, як і під час аналізу ізобари (див. задачу N56), легко показати, що теплота випаровування рідини (**H)** може бути знайдена за тангенсом кута нахилу (****) прямої **lnP = f(1/T)** і розрахована за рівнянням **H = - tgR.** Якщо взяти визначений інтеграл за двома значеннями температури Т1 та Т2 і, відповідно, за двома значеннями тиску насиченої пари Р1 та Р2 **LnP,T1****LnP,T2** **dlnP = H/R T1****T2 dT/T2,** то одержимо рівняння Клапейрона-Клаузіуса в інтегральній формі, яке зв’язує тиск насиченої пари рідини при двох значеннях температури з теплотою фазового переходу (випаровування чи конденсації)

**lnP,T2 = lnP,T1 + H/R (1/T1 – 1/T2).** (відповідь - для різноманітних розрахунків параметрів процесів, що протікають під час фазових переходів в однокомпонентних системах)

**Задача N 66. Розрахувати тиск насиченої пари води при температурі 150 оС. (відповідь – 5,36 атм)**

Подібна задача. Розрахувати температуру кипіння води на висоті над рівнем моря 6 км, де тиск 354 мм рт.ст. У довіднику знайдемо значення теплоти випаровування води як різницю між значеннями стандартної теплоти утворення води рідкої та газоподібної.

**H** випаровування води = **Hо** H2O(р) – **Hо** H2O(г) =  **-241,81 – (-285,83) = 44,02** кДж/моль. Урахуємо також, що при кипінні води при 100 оС (373 К) тиск насиченої пари води дорівнює атмосферному (1атм, 760 мм рт.ст. або 1,013 ****105 Па), підставимо всі ці дані в рівняння Клапейрона-Клаузіуса  **lnP,T2 = lnP,T1 + H/R (1/T1 – 1/T2)** і одержимо рівняння з одним невідомим **T1**:  **ln760= ln354+ 44020/8,31 (1/T1 – 1/373),** звідси знайдемо **T1= 354 К = 81 оС. (**відповідь – 81 оС)

**Задача N 67. Розрахувати, яке максимальне число фаз може існувати в стані рівноваги в двокомпонентній системі при постійному тиску. (відповідь – 3)**

Подібна задача. Розрахувати кількість параметрів, потрібних для повного опису двокомпонентної системи при Р const та Т const. Використаємо правило фаз Гіббса, як і під час розв’язання задач NN 60 – 62. Cmax = 2 – Фmin + 2 = 2 –1 + 2 = 3. Це означає, що графічне зображення властивостей двокомпонентної системи при Р const та Т const повинно бути у просторовій (об’ємній) системі координат типу Декартової, внаслідок того, що потрібно урахувати (крім температури та тиску) ще один параметр двокомпонентної системи, а саме, склад системи (концентрацію), який впливає на її властивості. Просторові зображення діаграм, де три змінні величини, часто використовують на практиці, але якщо є можливість зображати діаграми двокомпонентних систем не просторово, а в площині, то охоче цим користуються. Можливість графічно зображати властивості двокомпонентних систем у площині з’являється тоді, коли процеси протікають при Р = const, а переважна більшість технологічних процесів протікають саме при сталому тиску. У такому випадку Cmax = 2 – Фmin + 2 = 2 –1 + 1 = 2 і діаграму **властивість системи – склад системи** є можливість зображати в площині. (відповідь – може бути рівною 3 і 2 залежно від умов)

**Задача N 68. Чи може бути розчин твердим? Наведіть приклад. (відповідь – може, приклад - нержавіюча сталь марки Х17Н13М2Т)**

Подібна задача. Що називають розчином? Засоби графічного зображення складу розчинів. **Розчином** називають гомогенну суміш і з двох або більше компонентів, кожний елемент об’єму якої має однакові хімічні та термодинамічні властивості. Зверніть увагу на те, що у визначенні поняття “розчин” не має слова рідина, отже розчини можуть бути твердими (кристалічними), рідкими та газоподібними. Основною ознакою розчину є гомогенність системи (відсутність межі розділу), а також однаковість хімічних та термодинамічних властивостей будь-яких частин цієї системи. Дуже часто склад розчинів зображають у вигляді лінії, наприклад так:

# A 10 20 30 40 50 60 70 80 90 B

Цифри, які стоять напроти поділки на лінії складу системи, можуть позначати масові відсотки, мольні відсотки та ін. Літера А відповідає складу системи з одного компонента – 100 % А. Поділка напроти цифри 20, наприклад, відповідає складу системи: 20 % компонента В та 80 % компонента А. На практиці склад (концентрацію) двокомпонентної системи достатньо характеризувати вмістом одного компонента. Так, наприклад, якщо в системі міститься 70 % компонента В, то зрозуміло, що вміст компонента А складає 30 %. Якщо до лінії складу системи поставити перпендикуляр і уздовж нього відкласти якісь властивості системи (тиск насиченої пари, температуру плавлення і т.ін.), то це й буде називатися діаграмою стану двокомпонентної системи.

**Задача N 69. Розрахувати мольну частку хлориду калію у водному розчині концентрацією 10 мас. % KCl. (відповідь – NKCl = 0,026).**

Подібна задача. Які існують способи виразу концентрації (складу) двокомпонентних систем? Існує багато способів виразу концентрації, але відповідно до програми розглянемо тільки основні.

**Масова концентрація** показує, скільки грамів розчиненої речовини знаходиться в 100 г розчину. Часто її позначають мас.%. Оскільки в більшості випадків мають справу з водними розчинами, то частіше не указують, що розчинником є вода. А якщо розчинник не вода, а якийсь інший, то, як правило, указують і його назву. Наприклад, запис “розчин 10 мас.% NaCl” потрібно розуміти так, що в 100 г цього розчину міститься 10 г NaCl та 90 г H2O.

**Мольна частка** показує відношення кількості молів розчиненої речовини до сумарної кількості молів розчиненої речовини та молів розчинника в розчині. Позначається мольна частка літерою N. Якщо позначити літерою А розчинник, а В- розчинену речовину, то її мольна частка в розчині буде **NB = nB/( nB + nA).** Так наприклад, мольна частка хлориду натрію (**NNaCl** ) у воді з 10 мас.% NaCl **NNaCl = nNaCl/( nNaCl + nH2O) = (gNaCl/МNaCl)/(( gNaCl/МNaCl) + +(gH2O/МH2O)) = (10/58,5)/(( 10/58,5) + (90/18)) = 0,032.** Корисним буде засвоїти, наприклад, що **NNaCl + NH2O = 1** або те, що в розчині на 32 моля хлориду натрію припадає 968 молів води, тобто на кожний з іонів хлору та натрію припадає 968/(32 ****2)  15 молекул води. **Молярність** показує кількість молів речовини в 1 літрі розчину, позначається часто літерою с. Наприклад, якщо написано: “розчин HCl, c = 0,1”, то це означає, що в 1 літрі такого розчину міститься 0,1 моля HCl або 36,5 ****0,1 = 3,65 г HCl. Також можна сказати, що в одному літрі такого водного розчину міститься наближено (6,02 ****1023) **** 0,1 = 6,02 ****1022 іонів водню і така ж кількість іонів хлору.  **Нормальність** показує, скільки г-екв. pечовини в 1 літрі розчину, позначається літерою н. Наприклад, якщо написано: “розчин H2SO4, н = 0,5”, то це означає, що 1 літр розчину містить 0,5 г-еквівалента сірчаної кислоти або (98/2) ****0,5 = 24,5 г H2SO4. Також можна сказати, що в одному літрі такого розчину міститься наближено 3,1 ****1023 іонів водню, а молярність такого розчину с = 0,25. **Моляльність** показує, скільки молів речовини в 1 кг розчинника, позначається літерою m. Наприклад, одномоляльний розчин сірчаної кислоти (H2SO4, m = 1,0) складається з 98 г H2SO4 та 1000 г H2O.

Існує ще багато способів виразу концентрації (складу) розчинів, наприклад, **масова частка**, **об’ємна частка** та інші, які не важко зрозуміти, якщо засвоїти основні, що указані вище.

(відповідь – див. вище)

**Задача N 70. Розрахувати мольну частку розчину, що складається з 15 г сірчаної кислоти та 35 г води. (відповідь – NH2SO4 = 0,073)**

Подібна задача. Див. задачу N69.

**Задача N 71. Розрахувати наближено, скільки атомів заліза припадає на один атом вуглецю в чавуні, що містить 2 мас.% С.**

**(відповідь – 10,5 атома заліза на 1 атом вуглецю)**

Подібна задача. Розрахувати моляльність розчину сірки в залізі, якщо концентрація сірки в залізі виражається мас.% S = 1,0. Це означає, що в 100 г такого розчину міститься 1 г сірки та 99 г заліза, тоді за пропорцією легко знайти, що в 1000 г заліза-10,1 г сірки або 10,1/32,06 = 0,315 моля сірки. Отже моляльність розчину буде дорівнювати m = 0,315/1000 = 3,15 ****10-4 . (відповідь - m = 3,15 ****10-4 ).

**Задача N 72. Розрахувати нормальність(н), молярність(с) та моляльність(m) водного розчину 10 мас.% H2SO4.**

**(відповідь – н = 2,175; с = 1,088; m = 1,134)**

##### Подібна задача. Розрахувати, скільки грамів води та сірчаної кислоти в одному літрі розчину

##### 20 мас.% H2SO4. Потрібно знати загальну масу 1 л такого розчину, яку можна знайти за допомогою значень густини розчинів (довідник, стор. 19). Отже розчин 20 мас.% H2SO4 має густину 1,139 кг/м3, а 1 л такого розчину буде мати масу 1139 г. Маса сірчаної кислоти буде рівною 1139****0,2 = 227,8 г, а маса води - 1139 ****0,8 = 911,2 г.

##### (відповідь - H2SO4 – 227,8 г, H2O – 911,2 г)

**Задача N 73. Чи можна уважати, що гранично розбавлений розчин має властивості ідеального? (відповідь – тільки відносно розчинника, але не розчиненої речовини)**

Подібна задача. Яка класифікація розчинів існує? Будь-які розчини поділяють на ідеальні, гранично розбавлені та реальні. **Ідеальні розчини** - це такі, які при утворенні (змішуванні компонентів) не нагріваються і не охолоджуються, а їх об’єм дорівнює сумі об’ємів компонентів, що узяті для готування розчину. Характерною ознакою ідеальних розчинів є лінійна зміна властивостей розчину зі зміною їх складу. Наприклад, якщо змішати дві повністю розчинні одна в другій рідини А та В, що утворюють ідеальний розчин, то залежність тиску насиченої пари над розчином від його складу буде мати прямолінійну залежність, як це показано на рисунку нижче

**Р**

**РоА**

**Р Р**

**РоВ**

**А NA В**

Така прямолінійна залежність тиску насиченої пари від складу розчину характерна для ідеальних розчинів. Величини **РоА** та **РоВ**  - тиск насиченої пари над чистими компонентами А та В, відповідно. Тиск насиченої пари над розчином (**РР**), наприклад, складу **NA** (NA - мольна частка А), може бути розрахований за правилом адитивності **РР = РоА NA + РоВ NA.**  Це правило розрахунків властивостей розчину за властивостями окремих компонентів може бути використане тільки для ідеальних систем, але його часто використовують і для систем, які не дуже відхиляються від ідеальних. **Гранично розбавлені** розчини - це такі, в яких концентрація одного з компонентів двокомпонентної системи наближається до нуля. Такі розчини щодо розчинника практично є ідеальними, але відносно розчиненої речовини цього сказати не можна. **Реальні розчини** - це такі, утворення яких супроводжується тепловими ефектами і зміною об’єму. Реальні розчини - це системи, які найбільше зустрічаються в практиці. Для того, щоб пояснити суть процесів зміни ентальпії (**H**) і об’єму (**V**) в результаті утворення реальних розчинів, наведемо такий приклад. Якщо взяти 100 мл води та 100 мл сірчаної кислоти і їх змішати, то утвориться 180 мл розчину кислоти у воді. Це можна записати так **V = Vp – (Vв + Vк) = 180 – (100 + 100) = -20мл,** де **Vp, Vв** та **Vк** - об’єми розчину, води та кислоти, відповідно. У цьому випадку розчин займає менший об’єм, ніж об’єм його складових частин (**V < 0**), але для реальних розчинів відомо багато і таких випадків, коли **V > 0**. Добре відомо, що при змішуванні сірчаної кислоти з водою розчин дуже нагрівається, вилучається велика кількість теплоти в навколишнє середовище, процес екзотермічний (**H < 0**), тому змішування здійснюють дуже обережно, щоб запобігти нещасному випадку. Багато також прикладів, коли процес утворення розчину протікає з поглинанням теплоти з навколишнього середовища (температура розчину внаслідок процесу утворення стає меншою, ніж температура компонентів до їх змішування, **H > 0**). Якщо ендотермічний процес розчинення однієї речовини в другій приводить до утворення розчину, то можна сказати, що процес протікає самодовільно і зміна ізобарного потенціалу в результаті утворення розчину менше нуля (**G < 0**), утворення розчину протікає не завдяки ентальпійному, а за рахунок ентропійного фактора (**S > 0**), тому що **G =** **H - ТS < 0.** Вплив ентальпійного та ентропійного факторів на процеси, що протікають самодовільно, див. задачу N33.

Розглянемо тепер, який вигляд може мати діаграма тиск насиченої пари – склад системи для реальних розчинів на відміну від ідеальних. Для реальних розчинів залежність тиску насиченої пари від складу розчинів криволінійна, тобто спостерігаються додатні (+) або від’ємні (-) відхилення від прямолінійної залежності, яка характерна для ідеальних розчинів. Причому від’ємні відхилення супроводжуються стисканням систем (**V < 0**) і вилученням теплоти (**H < 0,** розчин нагрівається), а додатні - розширенням систем (**V > 0**) і поглинанням теплоти (**H > 0,** розчин охолоджується) з їх утворенням. Користуватися правилом адитивності для розрахунків властивостей реального

**Р**

**РоА**

**+**

**-**

**РоВ**

**А В**

розчину за властивостями його компонентів також потрібно обережно, тому що помилка обов’язково буде, а величина її буде тим меншою, чим менше даний розчин відхиляється від ідеального. Для того, щоб урахувати міру відхилення властивостей реальних розчинів від ідеальних, в теорії та практиці розрахунків властивостей розчинів часто використовується поняття **активності** (**a**). Активність зв’язана з концентрацією розчину (**N**) через коефіцієнт активності (****) рівнянням **a=N** **** **Активність** - це ніби ефективно діюча концентрація (уявна), тобто така, яка кількісно зв’язана з властивостями розчину, а N – аналітична концентрація (реальна). Фактично коефіцієнт активності є мірою відхилення властивостей реального розчину від ідеального. У більшості випадків коефіцієнт активності коливається між нулем та одиницею (0 < ****> 1), визначається експериментально і наводиться в довідниках для різних розчинів залежно від концентрації (наприклад, див. довідник стор. 130) . (відповідь – класифікують на ідеальні, гранично розбавлені та реальні розчини)

**Задача N 74. Як змінюється розчинність азоту в рідких металах зі збільшенням тиску та температури? (відповідь – розчинність азоту буде зростати пропорційно кореневі квадратному зі значення тиску азоту і також з підвищенням температури металу)**

Подібна задача. Які основні закономірності лежать в основі розчинності газів у рідинах? **Розчинністю** називається максимально можлива рівноважна концентрація речовини в розчиннику при певній температурі. Розчинність речовин ще недостатньо вивчена теоретично, а тому на практиці частіше керуються даними експерименту, які знаходять у довідниках. Одною з відомих закономірностей залежності розчинності газів від тиску є **закон Генрі,** відповідно до якого **розчинність газів пропорційна тиску газу над розчинником** **С = кР**, де С- розчинність газу, к – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи газу і розчинника, Р- тиск газу над розчином. Розчинення газів у воді завжди супроводжується вилученням теплоти (H < 0), а тому з підвищенням температури (як це витікає з принципу Ле-Шательє, див. задачу N40) розчинність газів у воді зменшується. Розчинність газів у рідких металах має суттєві відмінності від розчинності газів у воді. Газ розчиняється в рідкому металі не в молекулярній, а в атомарній формі. Так, наприклад, азот до того, як перейти в метал з газової фази, повинен дисоціювати на атомарний за рівнянням N2 = 2N. Така реакція протікає з витратами енергії (H > 0), а тому з підвищенням температури розчинність газів у рідких металах зростає. Крім того, розчинність газу в металі буде пропорційна тиску газу не в молекулярній, а в атомарній формі. Ураховуючи цю обставину, а також виражаючи константу рівноваги (**Кр**) через парціальні рівноважні тиски молекулярного (**РN 2**) та атомарного (**РN** ) азоту над рідким металом, далі запишемо **Кр** = **Р2N /РN 2.**  Звідси **РN =** , підставимо **РN** в рівняння Генрі **С = кРN** = =**к**= **K**. З останнього рівняння видно, що розчинність газу в рідких металах пропорційна кореневі квадратному зі значення тиску газу над металом, цю закономірність літературі часто називають законом Сівертса. (відповідь – закони Генрі і Сівертса)

**Задача N 75. Розрахувати, на скільки мм рт.ст. зменшиться тиск насиченої пари води при 100 оС, якщо в 90 г чистої води розчинити 10 г цукру. (молекулярна маса цукру – 342). (відповідь - на 4,5 мм рт.ст.)**

Подібна задача. Розрахувати наближено тиск насиченої пари води при 100 оС над розчином у ній деякої нелетючої речовини, мольна частка якої складає 0,1. Над водним розчином нелетючої речовини (це речовина, яка має температуру кипіння набагато вищу від температури кипіння води) тиск насиченої пари води тим нижче, чим вища концентрація розчиненої речовини. Сам факт зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином є причиною зміни багатьох властивостей розчинів, які, в свою чергу, суттєво впливають на явища, що мають місце в природі та техніці. Такі ж і подібні зміни спостерігаються і в неводних розчинах, але тут розглядаються тільки водні. Розгляд закономірностей зміни деяких властивостей розчинів у результаті збільшення концентрації розчинених речовин почнемо з закону Рауля. Закон Рауля установлює, що **відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини**. У математичній формі цей закон можна записати так: **(PoA - PA)/PoA = NB,**  де **PoA** – тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником, **PA** – тиск насиченої пари розчинника над розчином, **NB** - мольна частка розчиненої речовини. У загальному випадку закон Рауля справедливий для ідеальних та гранично розбавлених розчинів. Він постулює прямолінійну залежність тиску насиченої пари розчинника над розчином залежно від концентрації розчиненої речовини. У цьому легко переконатись, якщо переписати закон Рауля, урахувавши, що **NB + NА = 1.** Виразимо з цього рівняння **NB** через **NА** і, підставивши в закон Рауля, одержимо ще один його вираз **PA= PoA NА.**  Покажемо цю залежність у вигляді рисунка. На цьому рисунку лінія 2 ілюструє залежність тиску насиченої пари розчинника А від концентрації розчиненої речовини В для ідеальних або гранично розбавлених розчинів. Криві 1 та 3 ілюструють цю ж залежність для випадку реальних розчинів з додатними або від’ємними відхиленнями від закону Рауля. Є багато реальних розчинів, які дуже близькі до ідеальних, і залежність тиску насиченої пари обох компонентів на всьому діапазоні значень концентрації прямолінійна. І взагалі, залежн від того, наскільки можливий опис властивостей систем за допомогою закону Рауля (тобто лінійна або криволінійна залежність тиску насиченої пари компонентів розчину від складу системи), можна міркувати, якою мірою цей розчин відхиляється від ідеального. Часто за браком даних про той чи інший розчин припускають, що розчин є ідеальним, і розраховують якісь його властивості за допомогою закону Рауля, усвідомлюючи, що в цих розрахунках може бути суттєва похибка. От і наша задача може бути розв’язана з деякою похибкою, але наближено дозволяє оцінити, на скільки знизиться тиск насиченої пари води над розчином порівняно з тиском насиченої пари води над чистою водою,

який при 100 оС дорівнює 760 мм рт.ст. Для цього використаємо закон Рауля

PH2O= PoH2O  NH2O = 760 (1 - 0,1) = 684 мм рт.ст. (відповідь – 684 мм рт.ст.)

**P**

**PoA**

**1**

**2**

**3**

**NB**

**Задача N 76. Розрахувати температуру плавлення чавуну, який має в своєму складі 4,3 мас. % вуглецю. (відповідь – 1099 оС)**

Подібна задача. Розрахувати температуру кипіння водного розчину хлориду натрію концентрацією 5 мас % NaCl. Водний розчин буде кипіти тоді, коли тиск насиченої пари води досягне атмосферного тиску. Відомо, що тиск насиченої пари води над розчином менше, ніж над чистою водою, а тому такий розчин буде кипіти при температурі вищій, ніж чиста вода. Щоб у цьому розібратись, а також зрозуміти деякі інші властивості розчинів, почнемо з діаграми стану води, в якій розчинена деяка кількість нелетючої речовини.

**P A\* A B B\***

**Po**

**P**

**O**

**TзTкO\***

**T1 T2 T3 T4 T**

На цій діаграмі лінія ВО ілюструє залежність тиску насиченої пари чистої води від температури. Тому, якщо Ро- атмосферний тиск, то Т3-температура кипіння води при атмосферному тиску (100 оС). Лінія В\*О\* ілюструє залежність тиску насиченої пари води над розчином певної концентрації розчиненої речовини. Із рисунка видно, що тиск насиченої пари води над розчином при Т3 (100 оС) буде меншим на деяку величину P, а тому розчин при Т3 кипіти не буде. Для того, щоб розчин закипів, його потрібно нагріти до температури Т4, коли тиск насиченої пари води над розчином досягне атмосферного. Тобто, розчини киплять при вищій температурі, ніж чисті розчинники, на деяку величину Tк. Із рисунка видно, що розчин буде замерзати при нижчій температурі, ніж чистий розчинник на деяку величину Tз. Таким чином, розчини киплять при вищій, а кристалізуються при нижчій температурі, ніж чистий розчинник, тобто розчини мають більш широкий діапазон рідкого стану у порівнянні з чистими розчинниками. Ця обставина має великий вплив на природні явища і часто використовується в техніці, а тому розглянемо, як розраховується зміна температури кипіння та замерзання розчинів залежн від їх концентрації і природи розчинника. Формули, за якими можна розрахувати цю зміну температури, мають вигляд****Tк.= Е****m, Tз = K****m, де Е – ебуліоскопічна стала, К- кріоскопічна стала, m – концентрація розчиненої речовини (моляльність). Ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі залежать від природи розчинника і можуть бути розрахованідля кожного розчинника за його властивостями (див. у підручниках). Наведемо таблицю значень К та Е для деяких розчинників

Розчинник Е К

H2O 0,52 1,86

C6H6 (бензол) 2,61 5,1

ССl4 5,4 29,8

Fe(p) - 116,5

Для розв’язання задачі потрібно концентрацію у мас.% перевести в моляльність: 5 г NaCl припадає на 95 г води, а в 1000 г води буде (1000 ****5)/95 = 52,63 г або 52,63/ 58,5 = 0,8997 моля NaCl, тобто моляльність (див. задачу N 64) m = 0,8997. Потрібно урахувати ще одну обставину перед розрахунком Tк. Рівняння Tк.= Е****m правильне тільки для випадку, коли розчинена речовина не електроліт, тобто така, яка не дисоціює на іони. Підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання (кристалізації) називають колігативними властивостями, тобто такими, які залежать від кількості часток у розчині. Хлорид натрію - сильний електроліт і розпадається у водному розчині на катіон та аніон, тобто замість однієї частки в розчині утворюється дві (ізотонічний коефіцієнт i = 2). А наприклад, для FCl3 - i = 4. Тому формули для розрахунків збільшення температури кипіння (Tк) та зменшення температури кристалізації (замерзання) (Tз) розчинів електролітів будуть мати вигляд, відповідно, **Tк = Еmi**  та **Tз = Кmi** . Тепер розрахуємо зміну температури кипіння водного розчину хлориду натрію концентрацією 5 мас % NaCl: Tк.= Е****m****i = 0,52****0,8997****2 = 0,936 oC. А температура кипіння розчину буде 100 + 0,936 = 100,936 оС. (відповідь - наближено 101 оС).

**Задача N 77. Чи відрізняються між собою склад рідини і пари в стані рівноваги для ідеальних розчинів і якого компонента в парі більше, якщо в рідині їх мольні частки рівні? (відповідь – відрізняються, в парі буде більше того компонента, температура кипіння якого менша)**

Подібна задача. Чому дорівнює відношення мольних часток компонентів у парі в стані рівноваги для двокомпонентних ідеальних розчинів? Розглянемо рівняння, яке можна вивести за допомогою закону Рауля **N\*A/N\*B = (PoANA)/(PoBNB),** де **N\*A** - мольна частка компонента А в парі, **N\*B** - мольна частка компонента В в парі, **PoA** - тиск пари чистого компонента А, **PoB** - тиск пари чистого компонента В, **NA**- мольна частка компонента А в рідині, **NB**- мольна частка компонента В в рідині. З цього рівняння витікає, що **в парі більша мольна частка того компонента, температура кипіння якого менша**. Для того, хто не зрозумів, наведемо такий приклад. Візьмемо ідеальний розчин, для якого **NA = NB**. Тоді співвідношення **N\*A/N\*B** буде обов’язково або більше одиниці, або менше, тому що мало імовірне, щоб значення тиску насиченої пари двох різних рідин були однакові, тобто склад рідини і пари в стані рівноваги навіть для ідеальних розчинів буде відмінним. Крім цього, з даного прикладу видно, що в парі буде більше мольна частка того компонента, нормальна температура кипіння якого при атмосферному тиску менша, тому що тиск насиченої пари для такого компонента буде більшим (чим менша температура кипіння, тим більший тиск насиченої пари рідини або можна сказати, тим більш летюча така рідина). (відповідь – рівне відношенню добутків нормального тиску насиченої пари на мольну частку компонентів у розчині)

**Задача N 78. За рахунок яких властивостей двокомпонентної рідкої системи її можна розділити на окремі компоненти шляхом перегонки? (відповідь – розділення рідин шляхом перегонки можливе, тому що пара над розчином має інший склад, ніж склад самого розчину рідин)**

Подібна задача. Сформулювати та пояснити суть першого закону Коновалова. **Пара у порівняні з розчином збагачена тим компонентом, додання якого до розчину збільшує тиск насиченої пари та знижує температуру його кипіння**. Це можна сказати ще й так, що в пару переходить більше того компонента, температура кипіння якого менша. Краще це можна пояснити за допомогою діаграми рідина-пара двокомпонентної системи, що складається з рідини А та В.

**T O Т4**

**Т3**

**2**

**Т2**

**K L M T1**

**1**

**D**

**A N2 N3  N1 N4 N5 B**

Лінія 1 на діаграмі ілюструє залежність температури кипіння розчину від його складу. Так, наприклад, якщо склад розчину буде N1, то температура кипіння буде Т1. Лінія 2 ілюструє залежність складу пари від температури. Так наприклад, якщо розчин складу N1 нагріти до температури Т1, то рівноважний склад пари над цим розчином буде N2, тобто пара порівняно з розчином буде збагачена компонентом А, температура кипіння якого менша, отже тиск насиченої пари більше. Якраз про цю важливу властивість розчинів йдеться мова в першому законі Коновалова. (відповідь – пара порівняно з розчином збагачена більш летючим компонентом).

На цій же діаграмі буде зручно пояснити деякі інші можливості такого типу діаграм. Так, якщо розчин складу N1 нагріти при незмінному тиску до температури Т2, то в рівновазі будуть знаходитись дві фази: газоподібна (пара) складу - N3 і рідка (розчин) складу - N4. У таких умовах є можливість визначити за діаграмою співвідношення молів речовини, що перейшла в пару і молів речовини, яка залишилась у рідині. Це можна визначити за так званим правилом важеля,

відповідно до якого **nп/ nр = LM/KL,** де **nп** - кількість молів компонентів у парі, **nр** - кількість молів компонентів у рідині, **LM** та **KL** - довжина відрізків на діаграмі. Якщо продовжувати нагрівати цей же розчин до температури Т3, то він випарується, вся рідина

перейде в пару, яка буде мати склад N1. Якщо тепер почати охолоджувати пару складу N1 від температури Т4 до температури Т3, то в стані рівноваги знову виникнуть дві фази: рідина складу N5 та пара складу N3 . Тепер зробимо ще один важливий висновок відносно до того, які

залежності ілюструють криві 1 та 2 на діаграмі. Крива 1 ілюструє залежність складу рідкої фази (розчину) від температури при випаровуванні і конденсації в рівноважних умовах. Крива 2 ілюструє залежність складу пари від температури при випаровуванні та конденсації в рівноважних умовах. Підкреслюємо, що уміння “читати” діаграми полягає в тому, щоб розуміти, яку залежність ілюструє кожна з її ліній. Не зайвим буде, з метою повторення, розрахувати число ступенів вільності за Гіббсом у точках діаграми К, М, D та О, для яких С= 1, 1, 0 та 2 , відповідно.

**Задача N 79. Визначити за діаграмою стану системи H2O-CH3COOH мольну частку води в парі, якщо розчин складу 80 мол.% кислоти нагріти від 100 до 110 оС. (відповідь – NН2О наближено 32 %)**

**Температура, 0С**

**116**

**114**

**112**

**110**

**2108**

**106**

**104**

**102**

**100**

**Діаграма стану системи H2O-CH3COOH**

**10 20 30 40 50 60 70 80 90   
H2O CH3COOH  
 Склад, мол.%**

##### Подібна задача. Визначити за діаграмою, яка наведена вище, склад рідкої та газоподібної фаз у стані рівноваги, якщо розчин 45 мол.% H2O нагріти від 100 до 106 оС. (відповідь – склад рідини буде 40 мол.% H2O, а пари - 50 мол.% H2O)

**Задача N 80. Визначити за діаграмою, що наведена до задачі**

**N79, на які компоненти можна розділити розчин 50 мол. % CH3COOH за допомогою ректифікації, указавши при цьому, який компонент буде накопичуватись у нижній частині ректифікаційної колони. (відповідь – на воду та оцтову кислоту, внизу колони буде накопичуватись кислота)**

##### Подібна задача. Що таке ректифікація? Ректифікація - це процес поділу розчинів на компоненти, які складають цей розчин, за допомогою багаторазового випаровування та конденсації. Розглянемо схематично процес ректифікації двокомпонентної системи, яка складається з компонентів А та В. Ліворуч на рисунку наведена діаграма рідина-пара, а праворуч схематично зображена ректифікаційна колона. Якщо узяти розчин складу N1, розмістити його в нижній частині ректифікаційної колони та нагрівати при постійному тиску якимось джерелом теплоти Qp, то відповідно до діаграми цей розчин закипить при температурі Т1. Пара над ним буде мати склад N2 та температуру Т1. Якась кількість цієї пари конденсується, нагріваючи деталі колони, і буде поступово накопичуватися в стані рідини складу N2 з температурою Т2 на першій тарілці колони. Якщо кількість рідини перевищить рівень трубки на тарілці, вона буде стікати по ній донизу, як це показано стрілками. Процес переносу тепла за рахунок випаровування рідини в нижній частині колони і конденсації пари на першій тарілці буде продовжуватись доти, поки на ній накопичиться рідина і нагріється до температури Т2, при якій розпочнеться її кипіння відповідно до діаграми. У стані рівноваги на першій тарілці рідина буде мати температуру Т2 та склад N2. Важливою обставиною є те, що на першій тарілці рідина суттєво збагачена компонентом А (склад N2) у порівнянні з рідиною в нижній частині колони (склад N1). Над рідиною, яка сконденсована на першій тарілці, буде

**T T3**

**N4**

**T3**

**N3**

**T1 T2**

**N3**

**Т2**

#### Т2 N2

**T1**

**N2**

**T3**

**T1**

**T4 N1**

**А N4 N3 N2 N1 В Qp**

##### утворюватись пара з температурою Т2 та складом N3. Ця пара буде конденсуватися на другій тарілці зі складом N3 та температурою Т3. У свою чергу, над цією рідиною буде формуватися пара зі складом N4, як це видно з діаграми.

##### Це дуже спрощена схема колони, реально вона може нараховувати сотні тарілок, які також зображені схематично. Але основне те, що на найвищій тарілці буде конденсуватися практично чистий компонент А. На виробництві ректифікаційні колони - це складні та громіздкі агрегати, в котрих рідина, яку потрібно розділити на компоненти, частіше подається не знизу колони, а в її середню частину по висоті, а продукти ректифікації відбираються в верхній та нижній частинах, як це показано на схемі унизу.

**А**

**N1**

**В**

**Задача N 81. Визначити за двома наведеними нижче діаграмами, на які речовини можна розділити розчини складу N1,N2,N3 та N4, а також указати, в якій частині ректифікаційної колони будуть відбиратись ці речовини. (відповідь – наведена на рисунку, див. нижче)**

**T NA NA**

**N1 N2**

**A В**

**A N1 NA N2  B**

**T A B**

**N3 N4**

**NA  NA**

**A N3 NA  N4 B**

Подібна задача. Другий закон Коновалова. **Точкам максимуму та мінімуму на кривих залежності тиск насиченої пари – склад системи відповідають суміші, що мають однаковий склад рідини та пари.** У другому законі Коновалова йдеться про системи, які настільки відхиляються від ідеальних, що на діаграмах властивість – склад системи з’являються екстремуми. Причому потрібно розуміти, якщо в якійсь системі, наприклад, складу N1 (див. рисунки нижче), є мінімум на кривій залежності тиск насиченої пари – склад, то на кривій залежності температура кипіння – склад буде максимум, який припадає на той же склад N1. Якраз це ілюструють дві діаграми (тиск насиченої пари –склад та температура кипіння – склад), які наведені нижче для однієї і тієї ж системи компонентів А та В.

###### Р Т

**PoB**

**ToA**

**PoA**

###### ToB

**А N1 В А N1 В**

Такі точки називаються азеотропами, а розчини такого складу (як, наприклад, N1) називають азеотропними розчинами. Характерним для цих розчинів є те, що склад рівноважної пари над ними не відрізняється від складу рідини, а це означає, що такий розчин неможливо розділити на компоненти шляхом ректифікації. Візьмемо якусь діаграму рідина – пара з азеотропом і покажемо схематично, на які складові частини можна розділити розчини певного складу.

**T A B**

**ToB N1  N2**

**ToA**

**NA NA**

**A N1 NA N2 B**

Так, якщо розчин складу N1 розділяти за допомогою ректифікації, то він розділиться на дві складові частини: чистий компонент А, який буде відбиратися у верхній частині колони та азеотроп складу NА. При цьому азеотроп буде накопичуватися в нижній частині колони, тому що має температуру кипіння більшу, ніж компонент А. Така ж картина буде спостерігатися під час ректифікації розчину складу N2, тільки одержимо чистий компонент В.

**T,oC**

**100**

**98**

**96**

**94**

**92**

**90**

**88**

**86**

**84**

**82**

**80**

**78**

**76**

**74**

**H2O 10 20 30 40 50 60 70 80 90 C2H5OH**

**мас.%**

Для того, щоб було більш зрозуміло, візьмемо реальну систему з азеотропом вода – етиловий спирт, яка наведена вишче. Як видно з діаграми, азеотропна суміш припадає приблизно на склад: 96 мас.% спирту. На спиртових заводах за допомогою ректифікації виділяють спирт наближено

такого складу з розчинів, що містять приблизно 20 мас.% спирту. Якщо вести просту перегонку такої суміші, то, як це видно з діаграми, спочатку буде відганятись розчин що містить наближено 65 мас.% спирту при температурі 87 оС.Зі зменшенням вмісту спирту в суміші температура його кипіння буде поступово зростати, а концентрація спирту в конденсаті зменшуватись.

Одержання цільового продукту простою перегонкою з подібних систем невигідно насамперед тому, що таким чином не удається дістати чистий продукт та максимально здобути його з вихідного розчину.

**Задача N 82. При температурі більшій чи меншій 100 оС буде кипіти суміш (емульсія) води з маслом? (відповідь–меншій, ніж 100 оС)**

Подібна задача. Яка температура кипіння рідин, що не змішуються? Якщо узяти два якісь

#### P Рем РА

**РВ**

**Ратм**

**Р**

**Р**

**Тем. ТА ТВ Т**

компоненти А та В, що не розчинні або мало розчинні один в другому, то вони при змішуванні

утворюють емульсії. Температура кипіння емульсії буде меншою, ніж температура кипіння кожного з обох компонентів. Це можна пояснити за допомогою діаграми, на якій зображені залежності тиску насиченої пари обох компонентів від температури (**РА** та **РВ**). Лінією **Ратм** зображена ізобара атмосферного тиску. Як видно з діаграми, температура кипіння компонентів А та В дорівнює, відповідно, **ТА**  та **ТВ**. Тиск насиченої пари над емульсією (**Рем**.) - це сумарний тиск насиченої пари компонентів А та В, а тому температура кипіння емульсії **Тем. < ТА <ТВ**.Ця обставина в деяких випадках може мати дуже велике значення. Так наприклад, попадання води на розігріте масло призводить до миттєвого закипання сумішей масла з водою, їх спільного випаровування, перемішування з повітрям та спалаху. Якраз це явище є частою причиною пожеж та вибухів на виробництві і в побуті. А тушіння горючих рідин водою часто призводить ще до більшого розповсюдження полум’я. (відповідь – менша, ніж кожного з обох компонентів емульсії).

**Задача N83. Що являє собою суміш двох рідин, які обмежено змішуються? (відповідь – залежно від температури це або розчин, або дві фази, кожна з яких є розчином одного компонента в другому).**

Подібна задача. Як залежить фазовий склад рідин, які змішуються обмежено, від температури? Суміші рідин умовно можна розділити на три групи. Перша - це рідини, які **розчиняються одна в другій необмежено**, наприклад, такі системі як вода – етиловий спирт або вода - ацетон. Друга - це рідини, які **не розчинні одна в другій**, наприклад, вода - масло. Третя - це рідини, які **обмежено розчиняються одна в другій**, а їх взаємна розчинність залежить від температури. Деякі властивості останніх зручно пояснити за допомогою діаграми, яка наведена нижче.

Якщо узяти суміш складу N2  з двох рідин А та В, які розчиняються обмежено, то при температурі Т1  в стані рівноваги (точка K) буде дві фази. Тобто ця суміш буде гетерогенною

**T b**

**M Т4**

**T3**

**T2**

**L**

**T1**

**а К c**

**A N1 N2 N3 N4 B**

системою - емульсією, складовими частинами якої будуть дві рідини, між якими видно межу поділу. Одна з цих рідин являє собою розчин В в А складу N1, а друга - розчин А в В складу N4 (розчинником називають частіше ту речовину, концентрація якої більше). З нагріванням суміші цих двох розчинів до температури Т2 (точка L) в стані рівноваги також буде гетерогенна система з двох розчинів складу N2 та N3. Потрібно тільки зауважити, що розчину складу N3 залишається дуже мало і з нагріванням вище від температури Т2 він зникне, система стане гомогенною і являтиме собою розчин складу N2. Так, при температурі Т3 (точка М) це буде розчин складу N2, який з його охолодженням до температури Т2 знову перетвориться в гетерогенну систему, тому що при цій температурі з’явиться ще одна фаза - розчин складу N3. Температуру Т4 називають критичною. Це така температура, вище від якої компоненти А та В розчиняються один в другому необмежено. Криву abc називають кривою розшарування, всі точки, що лежать під нею і відповідають певному складу та температурі системи, відносяться до гетерогенних систем, а вище кривої - до гомогенних. До того ж, для повного розуміння діаграм потрібно знати, яку залежність ілюструють лінії на діаграмі. Можна сказати, наприклад, що відрізок ab кривої abc на цій діаграмі ілюструє залежність розчинності компонента В в А від температури, а bc - залежність розчинності компонента А в B від температури. (відповідь – температура впливає на фазовий склад та взаємну розчинність рідин, що обмежено змішуються)

**Задача N 84. У 100 т рідкого заліза розчинено 0,05 т (0,05 мас.%) фосфору. Який кінцевий вміст фосфору в залізі (мас.%) під час одно - або чотириразового його екстрагування (вилучення) 20-ма т шлаку? Коефіцієнт розподілу К=50. (відповідь – при одноразовому – 0,0045 мас.%; при чотириразовому - 0,00033 мас.%).**

Подібна задача. Який закон є теоретичною основою процесу екстракції? **Екстракція - це процес вилучення з розчину розчиненої речовини шляхом додання другого розчинника, який не змішується з першим**. Це дуже поширений технологічний прийом, за допомогою якого удається спростити одержання чистих речовин, вилучити з розчинів шкідливі речовини і т.ін. Наведемо приклад, який має більш історичне, ніж практичне значення, але дає можливість пояснити, що таке екстракція. Колись йод добували таким чином. Варили у великих чанах морські водорості, внаслідок чого йод з водоростів частково переходив у воду поряд з іншими численними розчиненими речовинами. Після охолодження до такого розчину додавали в невеликій кількості рідину, яка не розчиняється у воді, але йод в ній розчиняється в десятки разів краще, ніж у воді, наприклад, бензол. Після перемішування (щоб наступив наступив стан рівноваги) йод переходив у бензол, який відділяли від води та випаровували, а осад після випаровування являв собою достатньо чистий йод. Таку технологічну операцію називають екстрагуванням йоду з води за допомогою бензолу. Екстракцію описує закон Нернста – Шилова, який формулюється так. **Відношення концентрацій (активностей)** (про активність див. задачу N73) **третьої речовини в двох рідинах, що не змішуються, є величина стала при незмінній температурі і не залежить від кількості всіх трьох речовин**. У математичній формі цей закон можна записати так: **a1/a2 = const** або **N1/N2 = const,**. де **a** та **N** – активність та концентрація третьої речовини в двох нерозчинних рідинах. Опускаючи деякі викладки, можна записати рівняння для кількісних розрахунків екстракції, наприклад, для розв’язання задачі щодо екстракції фосфору шлаком **g = go(m1/(km2 + m1))n,** де **g** - маса фосфору, яка залишається в залізі після n-ї екстракції, **go** - вихідна маса фосфору в залізі, **m1**- маса заліза, **k**- коефіцієнт розподілу, **m2** - маса шлаку, яка береться для окремої екстракції , **n** - кількість екстракцій. (відповідь – теоретичною основою екстракції є закон Нернста – Шилова)

**Задача N 85. За діаграмою плавкості системи Al – Si, що наведена нижче, визначити, який склад рідкої та кристалічної фаз, а також яка буде маса кристалів, якщо 1 кг розплаву складу 30 мас.% Al охолодити від температури 1400 до 700 оС. (відповідь – склад рідкої фази наближено 22 мас.% Si, склад кристалічної фази – 100 мас.% Si; маса кристалів – 615 г)**

**Al 10 20 30 40 50 60 70 80 90 Si**

**Склад, мас.%**

**Температура, 0С**

**11400**

**1300**

**1200**

**1100**

**1000**

**900**

**800**

**700**

**600**

**Діаграма плавкості системи Al-Si**

**.**

**1**

**2**

**3**

**4 .**

**.**

**.**

Подібна задача. Які дані потрібні для побудови діаграм плавкості? У кожному з рекомендованих підручників ця тема добре висвітлена, нагадаємо тільки основні її тези. Для побудови діаграми плавкості потрібні криві охолодження. Що таке криві охолодження і як за їх допомогою будують діаграми плавкості, розглянемо на прикладі діаграми плавкості системи, що складається з компонентів А та В.

Уявимо собі, що діаграма, яка зображена на рисунку ліворуч, не побудована і її ще потрібно побудувати. Для цього візьмемо в пробірку деяку кількість компонента В, за допомогою якогось нагрівача розплавимо його до рідкого стану і в рідину уставимо термометр або термопару. Нагрівач виключимо і будемо записувати температуру через певні проміжки часу у міру того, як охолоджується і кристалізується речовина В в пробірці. За цими даними побудуємо **криву охолодження** для випадку, коли склад системи рівний 100 % компонента В, лінія abcd. Отже, крива охолодження являє собою залежність температури системи певного складу від часу. З часом температура рідини падає, на кривій охолодження цьому процесу відповідає відрізок ab. Коли температура досягне значення Т1, почнеться кристалізація компонента В, і теплота, яка вилучається

**a 100%B a N1 N3**

**T K T**

**c**

**L Т1 b**

**Т2 b**

**P M S U**

**Т3 d c d**

**R O S T4  f**

**A N3 N2  N1  B t**

в результаті утворення кристалів (теплота кристалізації), повністю компенсує теплоту, яку випромінює пробірка в навколишнє середовище, тому на кривій охолодження цьому процесу (утворення кристалів) відповідає горизонтальний відрізок bc. Після того, як компонент В повністю закристалізується, почнеться охолодження кристалів В , якому відповідає відрізок cd . За цими даними є можливість отримати першу точку для побудови діаграми. Це буде К, яка є результатом перетину продовженої лінії горизонтального відрізка на кривій охолодження та вертикальної лінії, що відповідає 100 % компонента В. Для побудови другої точки досліджуємо криву охолодження для складу N1 – лінія abcdf. Відрізок ab цієї кривої відповідає охолодженню рідини до температури Т2, при якій починається кристалізація з розплаву компонента В. При цій температурі темп охолодження знижується внаслідок вилучення теплоти кристалізації компонента В, про що свідчить менший нахил відрізка bc порівняно з нахилом відрізка ab. Перетин ізотерми Т2 та лінії складу N1 утворить точку L, і тепер маємо уже дві точки для побудови діаграми плавкості. Таким чином, можемо дослідити будь-яку кількість кривих охолодження і знайти за їх допомогою необхідну кількість точок для побудови діаграми плавкості.

Потрібно розглянути деякі властивості діаграм плавкості, а тому продовжимо коментувати процеси, які проходять у системі з охолодженням розплавів певного складу цієї системи. Вище було розглянуто, що з охолодженням розплаву складу N1 до температури Т2 з нього починають випадати (утворюватися) кристали В. При цьому потрібно відзначити одну важливу обставину, а саме, що з випаданням кристалів В склад розплаву (рідкої фази) змінюється в напрямку його збагачення компонентом А, а кількість кристалів В накопичується. Якщо температура досягне Т3, то склад розплаву буде N2, а з охолодженням до температури Т4 склад розплаву буде N3. Це так звана евтектична температура (Т4), нижче цієї температури система будь-якого складу повністю переходить у кристалічну фазу. Лінія ROS на діаграмі плавкості називається лінією **солідус**, а лінія POMLK - лінією **ліквідус**. Вище від лінії ліквідус у стані рівноваги не буває кристалічної фази, а нижче лінії солідус - рідкої фази за будь - якого складу системи. Таким чином, з нагріванням системи складу N1 вище від температури Т2 система складається з однієї фази - рідкої фази складу N1. Для цього стану можна розрахувати число ступенів вільності за правилом Гіббса

c = k – ф + 1 = 2 – 1 + 1 = 2. З досягненням температури Т2 з’явилась кристалічна фаза складу 100 % В і число ступенів вільності: c = 2 – 2 + 1 = 1. Охолодження до температури Т4 супроводжується накопиченням кристалів В і збагаченням рідкої фази компонентом А, цьому відповідає відрізок bc на кривій охолодження. Відповідно до точки с на кривій охолодження починається кристалізація **евтектики** - кристалічної маси складу N3, яка являє собою суміш кристалів А та В. Звернемо увагу на те, що компоненти А та В розчинні в рідкій фазі (утворюють гомогенну систему), а в кристалічній фазі вони не розчинні один в другому і утворюють гетерогенну систему. У точці О на діаграмі існують дві кристалічні (кристали А та кристали В) і одна рідка фази складу N3. Число ступенів вільності в точці О діаграми буде с = 2 – 3 + 1 = 0. Кристалізації евтектики на кривій охолодження відповідає відрізок cd. Відрізок df відповідає охолодженню кристалів. Евтектика кристалізується як чиста речовина з горизонтальним відрізком на кривій охолодження. Отже, якщо дослідити криву охолодження для складу N3 – евтектичного складу, то вона буде така, як і для чистої речовини. Правило важіля для діаграм плавкості можна також пояснити на прикладі охолодження розплаву складу N3. При температурі Т3 маса кристалів буде відноситись до маси рідини, як довжина відрізку MS до довжини відрізку SU. Таким чином, розглянуто побудову діаграми для випадку, коли компоненти А та В розчинні в рідкому і не розчинні в кристалічному стані. (відповідь – для побудови діаграми плавкості потрібно дослідити криві охолодження системи)

**Задача N 86. Які фази можливі в стані рівноваги в точках 1,2,3 та 4 на діаграмі Al – Si, що наведена до задачі N85 ? (відповідь - 1 – рідина (розплав (розчин кремнію в алюмінії, складу - 35 мас. % Si)), 2 – рідина складу 37 мас. % Si та кр. Si, 3 – рідина складу 4 мас % Si та кр. Al, 4 – кр.Al та кр.Si у співвідношенні за масою наближено 92/8)**

Подібна задача. Яку залежність ілюструють лінії солідус та ліквідус на діаграмі Al – Si, що наведена до задачі N85 ? Лінія ліквідус ілюструє залежність температури початку кристалізації від складу системи (так наприклад, якщо склад системи буде 70 мас.% Si, то температура, при якій з’являться перші кристали з охолодженням розплаву такого складу, буде наближено 1210 оС). Ще можна сказати, що лінія ліквідус ілюструє залежність кінця плавлення від складу системи (так наприклад, якщо нагрівати систему складу 95 мас.% Al, то останній кристал розплавиться при температурі приблизно 620 оС). Лінія ліквідус також ілюструє залежність складу рідкої фази від температури під час кристалізації та плавлення системи (так наприклад, якщо система має склад 40 мас.% Al, то як з її нагріванням з метою розплавлення, так і з її охолодженням з метою кристалізації рівноважний склад рідкої фази при температурі 900 оС буде приблизно 37 мас.% Si). Лінія солідуса ілюструє залежність температури початку плавлення з нагріванням системи і кінця кристалізації з охолодженням системи від її складу (якщо, наприклад, нагрівати кристали складу 50 мас.% Si, то рідина з’явиться при евтектичній температурі (приблизно 550 оС), склад її буде приблизно 10 мас.% Si, так само з охолодженням рідини будь - якого складу для цієї системи температура зникнення останньої краплі рідини буде такою ж і таким же буде її склад - евтектичний). Лінія солідусу на даній діаграмі являє собою ізотерму, яка збігається з евтектичною температурою, а взагалі, як буде видно далі, вона може мати більш складну форму. (відповідь – стисло сказати важко, див. вище)

**Задача N 87. Який буде склад рівноважних фаз з охолодженням**

**Діаграма плавкості системи Mg-Pb**

**900**

**850**

**800**

**750**

**700**

**650**

**600**

**550**

**500**

**Температура, 0С**

**Mg 10 20 30 40 50 60 70 80 90 Pb**

**Склад, мас.%**

**розплаву складу 70 мас.% Pb від 800 оС до 750 оС відповідно до**

**діаграми Mg – Pb? (відповідь – рідка фаза наближено складу 67 мас.% Pb, а тверда фаза являє собою кристали хімічної сполуки з формулою Mg2Pb)**

Подібна задача. Класифікація діаграм плавкості, діаграми з дистектикою. Найчастіше діаграми плавкості класифікують за розчинністю компонентів у кристалічному стані. Так наприклад

діаграма Al-Si, яку розглядали в задачі N85, відноситься до класу діаграм, коли компоненти повністю розчинні в рідкому стані і повністю не розчинні в кристалічному (уже аналізували таку діаграму і указували, що з переходом в кристалічний стан речовини Al та Si утворюють різні фази, компоненти не розчиняються один в другому і утворюють гетерогенну систему, яка складається з кристалів Al та Si). Є багато прикладів, коли компоненти можуть повністю або частково розчинятись і в твердому (кристалічному) стані. Діаграма Mg-Pb, яка наведена вище, відноситься до класу діаграм, коли компоненти повністю розчинні в рідкому стані, повністю не розчинні в кристалічному стані і утворюють хімічну сполуку (діаграма з дистектикою, максимум який є на діаграмі називається дистектикою). Дистектик може бути одна і більше, і відповідно до цього компоненти можуть утворювати відповідну кількість хімічних сполук. У нашому прикладі на діаграмі Mg-Pb максимум один, і він припадає на 81 мас.% Pb, а тому можна знайти відношення молів компонентів, використавши значення їх атомних мас: **gPb/MPb = 81/207,2 =0,3909; gMg/MMg = =19/24,32 = 0,7816.** Це означає, що на 0,3909 моля свинцю припадає 0,7816 моля магнію або на кожний атом свинцю - два атоми магнію (0,78/0,39 = 2). Тому склад хімічної сполуки можна записати як Mg2Pb. Якби склад системи був виражений не в мас.%, а моль.%, то дистектика припадала б на склад 0,333 мол.% Mg. Діаграми з дистектикою мають деякі особливості, які розглянемо на такому прикладі.

**a**

**T T AxBy N1**

**T1**

**b**

**T2**

**T4**

**c d**

**Т3**

**f**

**A N2 N1 AxBy N3 B t**

Ця діаграма з дистектикою має дві евтектики, а максимум припадає на склад якоїсь сполуки компонентів АxВy, де x та y - це цифри, які позначають , яка кількість атомів елементів А та В у формулі хімічної сполуки АxВy (А та В - це необов’язково елементарні речовини, вони можуть бути і складними сполуками). Криві охолодження і процеси, які протікають під час кристалізації розплавів з дистектикою, не відрізняються від таких на діаграмах з простою евтектикою, якщо тільки ураховувати, що хімічна сполука проявляє властивості окремого компонента. Тоді таку діаграму потрібно розглядати, як дві діаграми. У цьому прикладі це дві діаграми А – АxВy та АxВy - В. Розглянемо декілька кривих охолодження і прокоментуємо процеси, які відбуваються під час кристалізації розплава з дистектикою. Якщо узяти рідину, склад якої відповідає складу АxВy, то крива охолодження буде мати вигляд кривої охолодження окремого компонента, у цьому випадку вона буде мати горизонтальний відрізок при температурі Т1, при якій буде кристалізуватися хімічна сполука АxВy. Якщо узяти рідину складу N1, то при температурі Т2 також почне кристалізуватися сполука АxВy, і при цьому змінюватиметься склад рідкої фази, і на кривій охолодження це проявиться як сповільнення темпу охолодження (відрізок bc). Горизонтальний відрізок кривої охолодження cd буде відповідати кристалізації при температурі Т3 евтектики складу N2, яка являє собою суміш кристалів А та кристалів АxВy. На діаграмі є ще одна евтектика з температурою плавлення Т4 і складу N3, до якої входять кристали хімічної сполуки АxВy та кристали В.

**Задача N 88. Фази якої маси (в грамах) та складу будуть знаходитись у стані рівноваги, якщо 1 кг розплаву складу 70 мол.% CaF2 охолодити від температури 1200 до 700 оС відповідно до діаграми стану системи CaF2 – CaCl2, що наведена нижче? (відповідь – у стані рівноваги будуть знаходитись рідка фаза складу 70 мол.% CaCl2 та кристалічна фаза – хімічна сполука CaF2 CaCl2; маса кристалів– 571 г, а рідини – 429 г)**

**Діаграма стану системи CaF2-CaCl2**

**1300**

**1200**

**1100**

**1000**

**2900**

**800**

**700**

**600**

**500**

**Температура, 0С**

**CaF2 10 20 30 40 50 60 70 80 90 CaCl2 Склад, мол. %**

Подібна задача. Діаграми з прихованим максимумом. Цей тип діаграм відрізняється від діаграм з

**T3 Т а**

#### T Т4 b

**Т2 Т5 c d**

**Т1**

**Т6 e f**

**k**

А N1N2 В t

явно вираженою дистектикою тим, що сполука, яка утворюється між компонентами А та В, термічно не стійка і розкладається нижче своєї температури плавлення. Є деякі особливості кристалізації і перетворення фаз з охолодженням систем такого типу, які частково пояснимо за допомогою діаграми, що наведена вище.

На діаграмі складу N1 відповідає хімічна сполука AxBy, температура розкладу (Т1) якої нижче її температури плавлення (Т2). Тому з охолодженням розплаву (крива охолодження abcdefk) складу N2 від температури T3 до температури Т4 буде кристалізуватися речовина А, і лише при температурі Т5 буде кристалізуватися сполука складу AxBy. При температурі Т6 буде кристалізуватися евтектика, яка матиме в своєму складі кристали хімічної сполуки AxBy та компонент В. Такі системи називають системами з утворенням хімічних сполук, які плавляться інконгруентно (від латинського слова – inсongruentik – не збіжний). Склад рідини не збігається зі складом хімічної сполуки, з якої ця рідина утворилась. (відповідь – діаграми з прихованим максимумом – це діаграми систем з утворенням хімічних сполук, які плавляться інконгруентно).

**Задача N 89. Яка маса і склад фаз, що будуть знаходитись у стані рівноваги з охолодженням розплаву масою 10 кг зі складом 50 мас.% Au від температури 1030 до 1010 оС відповідно до діаграмі плавкості системи Ag - Au, яка наведена нижче? (відповідь – у стані рівноваги буде дві фази: рідкий розчин складу 43 мас.% Au та твердий розчин складу 55 мас.% Au; маса рідини – 4,2 кг, кристалів – 5,8 кг)**

**Ag 10 20 30 40 50 60 70 80 90 Au**

**Склад, мас.%**

**1060**

**1050**

**1040**

**1030**

**1020**

**1010**

**1000**

**990**

**980**

**970**

**960**

**Температура, 0С**

**Діаграма плавкості системи Ag-Au**

Подібна задача. Компоненти А та В безмежно розчинні в рідкому та твердому стані і не утворюють між собою хімічних сполук. Розглянемо деякі особливості таких діаграм. На діаграмі, яка наведена нижче, цифрою 1 позначена лінія ліквідус, 2 – солідус. З охолодженням розплаву складу N1 від температури Т1 до Т2  охолодження рідкої фази відбувається відповідно до відрізку ab кривої охолодження. При температурі Т2 починає кристалізуватися тверда фаза складу N5. Ця кристалічна фаза являє собою твердий розчин компонента В в А. В результаті утворення кристалів темп охолодження сповільнюється, що виражається меншим нахилом відрізку bc кривої охолодження. З охолодженням розплаву кожному значенню температури відповідає рівноважний склад твердої та рідкої фаз. При температурі Т3, наприклад, рівноважним складам кристалічної та рідкої фаз відповідають склади N2 та N3, відповідно. Потрібно звернути увагу на те, що порівняно з рівноважною кристалічною фазою рідина суттєво збагачена легкоплавким компонентом В. Це явище називають ліквацією. В результаті цього явища за реальних умов ливарного виробництва деталі можуть мати різні склад та механічні властивості в окремих частинах об’єму, що приводить до їх браку. За умов виробництва трудно досягти стану повної рівноваги між фазами з їх охолодженням, тому що для цього потрібна певна кількість часу внаслідок невеликої швидкості процесів дифузії компонентів між фазами. Цей дефект частково ліквідують шляхом тривалої витримки деталей при температурі, близькій до температури кінця кристалізації, яка, як видно з діаграми, залежить від початкового складу рідкої фази. Той факт, що порівняно з кристалічною фазою рідина має більшу концентрацію легкоплавкого компонента, використовують у багатьох технологіях для глибокої очистки речовин, наприклад, зонною плавкою або дробною кристалізацією.

#### T T

**1 T1 a**

**T2**

**b**

**T3**

**2 T4 c**

**d**

**A N5 N2  N1 N3 N4 B t**

**Задача N 90. Визначити число ступенів вільності, число та склад фаз для трьох значень температури: 225 оС, Те (евтектична) та 100 оС, якщо охолоджувати розплав складу 60 мас.% Pb відповідно до діаграми плавкості системи Bi – Pb, що наведена нижче.**

**(відповідь:**

1. **при температурі 225 оС – одна рідка фаза складу 60 мас.% Pb; число ступенів вільності – 2**
2. **при температурі Те - три фази: рідина складу 41 мас.% Pb; твердий розчин компонента В в А складу 10 мас.% Pb; твердий розчин компонента А в В складу 90 мас.% Pd; число ступенів вільності – 1**
3. **при температурі 100 оС - дві кристалічні фази: твердий розчин компонента В в А складу 8 мас.% Pb; твердий розчин компонента А в В складу 92 мас.% Pd; число ступенів вільності – 1)**

**Діаграма плавкості системи Bi - Pb**

**300**

**275**

**250**

**225**

**200**

**175**

**150**

**125**

**100**

**Температура, 0С**

#### Те

**Bi 10 20 30 40 50 60 70 80 90 Pb**

**Склад, мас.%**

Подібна задача. Компоненти системи повністю розчинні в рідкому стані, обмежено в кристалічному та не утворюють між собою хімічних сполук. Розглянемо такий тип діаграм та прокоментуємо деякі особливості фазових рівноваг при кристалізації.

**Т L Т N1 a**

**a b**

**K T1 N5**

**M b**

**T2 c**

**O T3 c d**

**N T4**

**T5**

**d**

**T6 f**

**P R**

**A N6N3 N2 N1 N4N5 B t**

На діаграмі крива KML –ліквідус, крива KNMOL – солідус, а крива PNMOR ілюструє залежність взаємної розчинності компонентів А та В в кристалічних фазах від температури (див. задачу N83 про обмежену розчинність компонентів у рідких фазах). З охолодженням розплаву складу N1 при температурі Т2 почнеться кристалізація твердого розчину - відрізок bc кривої охолодження. При температурі Т4 почнеться та закінчиться кристалізація евтектики. При цьому в стані рівноваги буде три фази: рідина складу N2 і дві тверді фази, які являють собою тверді розчини складу N3 та N4. Число ступенів вільності в точці М можна розрахувати за рівнянням Гіббса: с = к – f + 1 = = 2 – 3 + 1 = 0. Рівноважні склади твердих фаз – твердих розчинів будуть змінюватися зі зменшенням температури відповідно до кривих залежності розчинності від температури PN та OR. Кристалізація розплаву складу N5 почнеться при температурі Т1 та закінчиться при Т3, і нижче цієї температури в стані рівноваги буде одна фаза складу N5. При температурі Т6, крім твердого розчину складу N5, з’явиться ще один твердий розчин складу N6.

**Задача N 91. Визначити за наведеною нижче діаграмою плавкості системи А – В, які та якого складу фази будуть існувати в стані рівноваги, якщо розплав 40 мас.% В охолодити від температури 450 до 200 оС. (відповідь – рідина складу 27 моль% В та дві кристалічні фази: розчин хімічної сполуки АxВy в А складу 13 мас.% В та розчин А в АxВy складу 38 мас.% В)**

Подібна задача. Визначити за діаграмою, що наведена нижче, число фаз та наближено їх склад, якщо розплав складу 90 мас.% В охолодити від температури 450 до температури 200 оС. Діаграма відноситься до типу, коли компоненти необмежено розчинні в рідкому стані, обмежено в кристалічному і утворюють хімічну сполуку. Максимум на діаграмі свідчить про те, що компоненти А та В утворюють хімічну сполуку АxВy. Як уже відомо (див. задачу N87), у цьому разі діаграму потрібно розглядати як дві більш прості діаграми для систем А – АxВy та В – АxВy, а тому розв’язання цієї задачі аналогічне розв’язанню задачі N90. Якщо розплав складу 90 мас.% В охолодити від температури 450 до температури 200 оС, то в стані рівноваги будуть знаходитись дві кристалічні фази, що являють собою два тверді розчини: В в АxВy складу 57 мас.% В та АxВy в В складу 93 мас.% В

**Температура, 0С**

**A 10 20 30 40 50 60 70 80 90 B**

**Склад, мас.%**

**500**

**450**

**400**

**350**

**300**

**250**

**200**

**150**

**100**

**Діаграма плавкості системи A-B**

**Задача N 92. Визначити за діаграмою плавкості системи Mn - Cu, що наведена нижче, які фази будуть знаходитись в стані рівноваги, якщо розплав складу 40 мас. % Cu охолодити від температури 1100 до 900 оС. (відповідь – одна фаза, твердий розчин Mn в хімічній сполуці MnxCuy )**

Подібна задача. Який склад рідини буде в стані рівноваги над кристалічними фазами 40 мас.% Cu та 63 мас% Cu відповідно до діаграми плавкості Mn - Cu, що наведена нижче, якщо їх нагріти тільки до появи мінімальної кількості рідини (температури початку плавлення)? Ця діаграма може бути віднесена до типу, коли компоненти повністю розчинні в твердому та рідкому стані і утворюють хімічну сполуку. Хімічні сполуки типу АxВy, на які указує екстремум на діаграмі плавкості, не завжди мають кратні значення величин x та y, але фазові рівноваги під час їх кристалізації чи плавлення мають свої особливості. Такого типу діаграми дуже подібні у цьому відношенні до діаграм рідина – пара, де має місце утворення азеотропів (див. задачу N81). Над азеотропами, як і над чистими речовинами, склад пари не відрізняється від складу рідини. У нашому випадку з нагріванням твердої фази складу 63 мас.% Cu при температурі 870 оС з’явиться рідина, яка має той самий склад. З нагріванням твердої фази 40 мас.% Cu при температурі наближено 950 оС з’явиться рідина, яка має склад, відмінний від складу кристалів і наближено рівний 55 мас.% Cu. Таке явище може мати принципове значення для розробки різноманітних технологічних процесів. Так наприклад, сплав 63 мас.% Cu неможливо

**T,oC**

**1300**

**1244o**

**1100 1083o**

**900**

**870o**

**700**

**Mn 20 40 60 80 Cu**

**мас.% Cu**

розділити на компоненти дробною кристалізацією. (відповідь – над кристалами 40 мас.% Cu склад рідини – 55 мас.% Cu, а над кристалами 63 мас.% Cu склад рідини буде таким самим)

На цьому закінчуємо розгляд діаграм плавкості двокомпонентних систем, але потрібно мати на увазі те, що були розглянуті прості системи з метою виявлення принципів класифікації діаграм плавкості. Сама класифікація діаграм плавкості в різних підручниках також відрізняється, і кожний автор підкреслює такі їх особливості, які вважає найважливішими. Реальні діаграми частіше є сумішшю різних типів діаграм і можуть включати декілька елементарних типів.

**Задача N 93. Визначити склад трикомпонентної системи в точках 1, 2 та 3, що задана за допомогою трикутника Гіббса, де склад системи заданий в мольних частках компонентів А, В та С. (відповідь - у точці 1: NA = 0,8; NB = 0,2; NC = 0,0;**

**в точці 2: NA = 0,0; NB = 1,0; NC = 0,0;**

**в точці 3: NA = 0,2; NB = 0,6; NC = 0,2;)**

Подібна задача. Як відобразити графічно властивості трикомпонентної системи за допомогою метода Гіббса? У задачі N67 за допомогою правила фаз Гіббса було показано, що у випадку навіть двокомпонентних систем при змінних Р та Т була потреба в переході до просторових діаграм, але при Р = const є можливість будувати діаграми в площині. Завдяки спеціальним прийомам діаграми трикомпонентних систем також будують у площині, але розгляд цих методів виходить за рамки цього курсу. Покажемо тільки, як за методом трикутника Гіббса удається задати склад трикомпонентної системи. Так, точкою 5 на рисунку, який наведений вище, відображається склад системи, якщо виражати його, наприклад, у мольних частках: NA = 0,2; NB = 0,2 . Указувати вміст третього компонента необов’язково, тому що NA + NB  + NC = 1. Аналогічно для точки 4 склад трикомпонентної системи буде дорівнювати: NA = 0,3; NВ = 0,6.

**B**

**2**

**0,2 0,8 3**

**0,4 0,6 4**

**1 0,6 0,4 5**

**0,8 0,2**

**A C**

**0,2 0,4 0,6 0,8**

## Хімічна кінетика

**Задача N94. Які питання розглядаються в розділі “Хімічна кінетика”? (відповідь – в розділі “Хімічна кінетика” розглядаються питання впливу різних факторів на швидкість хімічних реакцій та їх механізми)**

Подібна задача. Що являється рушійною силою протікання хімічних реакцій і що розуміють під поняттям – механізм хімічних реакцій? Рушійною силою протікання хімічних реакцій є самодовільне прямування систем до стану рівноваги. Як уже відомо з розділу “Хімічна термодинаміка”, мірою відхилення систем від стану рівноваги є зміна ізобарного потенціалу в результаті реакції (G). Так наприклад, в результаті хімічної реакції H2 + 1/2O2 = H2O G = - 229 кДж/моль і це свідчить про те, що така суміш водню та кисню через деякий час обов’язково перетвориться у воду, але коли це відбудеться - на таке питання хімічна термодинаміка відповіді не дає. Процес перетворення суміші кисню та водню у воду за певних умов може тривати дуже довго, наприклад, за ст.ум. реакція практично не протікає, а за деякої зміни цих умов реакція може протікати настільки швидко, що має характер вибуху. Які причини різних швидкостей прямування систем до стану рівноваги і який механізм перетворення одних речовин в інші розглядається в розділі “Хімічна кінетика”. Під **механізмом хімічних реакцій** часто розуміють послідовність та спосіб взаємодії окремих часток речовин між собою в процесі хімічної реакції.

**Задача N95. Чи може бути миттєва швидкість хімічної реакції більшою або меншою середньої швидкості хімічної реакції? (відповідь – так, миттєва швидкість хімічної реакції може бути більшою, меншою, а також рівною середній швидкості хімічної реакції)**

Подібна задача. Що називається швидкістю хімічної реакції, яка її розмірність**? Швидкістю хімічної реакції** називають зміну концентрації речовини, що реагує, за одиницю часу. Якщо узяти схематичну реакцію перетворення речовини А в В, яку можна записати у вигляді А = В, то концентрації А (СА) та В (СВ) від часу (t) будуть змінюватись так.

Криві лінії СА = f(t) та СВ = f(t) називають кінетичними кривими, а дані залежності будь-якого компонента реакції від часу – кінетичними даними. Із рисунка видно, що концентрація вихідної речовини (СА) з часом зменшується, а концентрація продукту реакції (СВ) зростає. При цьому tg кута нахилу (****) дотичної, яка проведена до кривої СА = f (t) у точці її перетину відповідно до часу tX, являє собою похідну dCA/dt, що зі знаком “-” за фізичним змістом є **миттєвою швидкістю реакції** (V) в момент часу tX. Якщо виразити швидкість V через концентрацію продукту реакції, то одержимо такі самі абсолютні значення, але протилежні за знаком. У загальному випадку можна записати, що миттєва швидкість V = (dC/dt). Існує поняття **середньої швидкості** (Vc), яку можна записати: Vc = (C1 – C2)/(t2 – t1). Вона також буде визначатись

інтервалом часу, який обрано, і мати знак (“+” або “-”) залежно від того, концентрація якого із компонентів: вихідної речовини чи продукту реакції, взяті для розрахунку. Розмірність швидкості реакції, виходячи з її визначення буде: моль/(л****сек.)  або в СІ  моль/(м3****с).

**С CB**

**C1**

****

****

****

**C2 CA**

**t1  tX t2 t**

**Задача N96. Виразити швидкість деякої хімічної реакції**

**2А + 3В = 3Е + F через зміну концентрації кожного з компонентів реакції.(відповідь – V = -1/2 dCA/dt = -1/3 dCB/dt = 1/3 dCE/dt = dCF/dt)**

Подібна задача. Виразити швидкість реакції CO + ½ O2 = CO2  через зміну концентрації кожного з компонентів реакції. Швидкість хімічної реакції не залежно від того, через зміну концентрації якого з компонентів реакції вона виражається (вихідних речовин або продуктів реакції), повинна мати однакове абсолютне значення та знак. Тому, як ще було розглянуто в попередній задачі, похідній, яка виражена через зміну концентрації вихідних речовин, приписуємо знак “-”. При цьому потрібно ураховувати значення стехіометричних коефіцієнтів реакції біля окремих компонентів хімічної реакції. Так наприклад, під час взаємодії СО з О2 за певний проміжок часу реагує 1 моль СО та 0,5 моля О2, а тому швидкість хімічної реакції, що виражена через зміну концентрації СО, буде удвічі більше, ніж швидкість, що виражена через зміну концентрації О2.

(відповідь - **V = - dCCO/dt = - 2dCO2/dt = dCCO2/dt.** )

**Задача N97(92). Які основні фактори впливають на швидкість хімічних реакцій? (відповідь - 1. природа вихідних речовин; 2. концентрація або тиск (у випадку газових реакцій); 3. температура; 4. наявність каталізатора)**

Подібна задача. Які фактори, крім основних, можуть впливати на швидкість хімічних реакцій? Вплив різноманітних факторів на швидкість хімічних реакцій буває дуже складним, тому розглядаються тільки три фактори, а саме: вплив концентрації (тиску), температури та каталізатора. Відомі і інші фактори, вплив яких буде розглядатись частково, Це такі як, величина електричного поля, інтенсивність та довжина хвилі опромінювання вихідних речовин, швидкість перемішування реагентів, ступінь дисперсності реагентів та деякі інші.

**Задача N98. Для яких хімічних реакцій використання закону діючих мас правомірне? (відповідь – для простих, тобто таких, які протікають в одну стадію)**

Подібна задача. Сформулювати закон діючих мас та указати межі його використання. Відповідно до **закону діючих мас** швидкість хімічної реакції прямо пропорційна концентраціям вихідних речовин у степіні, рівної їх стехіометричним коефіцієнтам. У математичній формі закон діючих мас можна записати для деякої простої реакції аА + bВ = …… так **V=kCaACbB.** де v – швидкість хімічної реакції; k – коефіцієнт пропорційності, який називається константою швидкості хімічної реакції; **CaA** та **CbB** - концентрації вихідних речовин А та В степіні рівної нях їх стехіометричним коефіцієнтам а та b, відповідно. **Константа швидкості хімічної реакції** (**k**) за фізичним змістом являє собою швидкість реакції, коли концентрації вихідних речовин дорівнюють одиниці (при **CaA** = **CbB** = 1 **V** = **k**). На константу швидкості впливають такі самі фактори, як і на швидкість хімічної реакції (природа, температура та каталізатор), за винятком часу і концентрації. Швидкість прямих реакцій з часом зменшується, тому що зменшуються концентрації вихідних речовин, а константа швидкості хімічної реакції не залежить від часу її протікання. Закон діючих мас справедливий тільки для тих реакцій, які протікають в одну стадію, такі реакції ще називають простими. З цієї причини закон діючих мас можна використовувати не завжди, тому що переважна більшість хімічних реакцій є складними і протікають у дві та більше стадій. Розглянемо якийсь приклад, щоб прояснити поняття про прості та складні хімічні реакції. Хімічна реакція 2СО + О2 = 2СО2 являється складною. Хімічна взаємодія вихідних речовин протікає завдяки зіткненню їх часток (молекул або атомів) між собою. У нашому випадку можна припустити, що зіткнення двох молекул СО з однією молекулою О2 в якійсь точці простору призведе до утворення двох молекул СО2. Але з теорії Максвела-Больцмана виходить, що зіткнення трьох часток в одній точці простору рідке явище і більш імовірним механізмом протікання реакції буде таким, який протікатиме не в одну, а у дві стадії. Тобто реакція протікає не через потрійні, а подвійні зіткнення часток. На першій стадії молекула кисню розпадається на атоми кисню за реакцією О2 = 2О. Друга стадія: СО + О = СО2. (відповідь – закон діючих мас можна використовувати тільки для опису простих хімічних реакцій, а саме таких, які протікають в одну стадію)

**Задача N99. За допомогою якого рівняння можна зв’язати швидкість складних хімічних реакцій з концентрацією вихідних речовин? (відповідь – за допомогою кінетичного рівняння)**

Подібна задача. Що таке кінетичне рівняння, порядок реакції і для чого ці поняття уведені в хімічну кінетику? Якщо деяка хімічна реакція аА + bВ = …… складна і не описується законом діючих мас, то для таких реакцій використовується так зване **кінетичне рівняння**, яке можна записати так **V=kCpACqB,** де всі літери мають такі самі найменування, що і в законі діючих мас, а **p** та **q** називають порядком реакції за компонентами А та В, відповідно. Суму цих величин **p** + **q** = **n** називають загальним порядком реакції або просто **порядком** реакції. Порядок реакції **n**  може бути цілим, дробовим числом і навіть нулем. Порядок реакції визначають тільки експериментальним шляхом і методами, які будуть розглянуті нижче. Якщо швидкість деякої хімічної реакції описується законом діючих мас, то це означає, що така реакція проста. Частіше всього реакції бувають першого порядку (n = 1), рідше другого (n = 2) і дуже рідко третього (n = 3), а також бувають реакції й нульового порядку (n = 0). Хімічні реакції класифікують також за молекулярністю. **Молекулярність реакції** визначається числом молекул, які приймають участь в одному елементарному акті реакції. За цим признаком реакції ділять на мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні. Молекулярність реакції відображає її механізм на відміну від порядку реакції, який є формальною ознакою і не несе інформації про механізм реакції. Якщо молекулярність реакції співпадає з порядком реакції, наприклад, реакція другого порядку і бімолекулярна, то це свідчить, що така реакція проста. Реакції різних порядків мають відмінні кінетичні рівняння, а знання порядку реакції потрібно тільки для того, щоб визначити, яке з цих рівнянь використати для опису певної складної реакції. (відповідь – кінетичне рівняння описує зв’язок між концентрацією та швидкістю складних хімічних реакцій певного порядку, а порядок реакції дає інформацію про те, яке з кінетичних рівнянь потрібно використати для опису даної реакції)

**Задача N100. Розрахувати, за скільки годин реакція першого порядку пройде на 99 %, якщо відомо, що період її напівперетворення дорівнює 30 хвилинам? (відповідь – 3 години 19 хвилин)**

Подібна задача. Розрахувати, через скільки років зменшиться в 100 разів забруднення місцевості радіоактивним цезієм (**Cs137**), якщо відомо, що період його напіврозпаду дорівнює 33 роки? Реакції радіоактивного розпаду не є хімічними реакціями, але їх протікання підлягає дії законів кінетики, тому для розрахунків їх параметрів можна використати кінетичне рівняння реакції першого порядку. Для реакції першого порядку (n = 1) можна записати **V = kCn = kC.** А з другого боку, швидкість хімічної реакції можна виразити через концентрацію вихідної речовини **V = - dC/dt.** Прирівнюючи обидва рівняння, одержимо **-dC/dt** = **kC**; розділимо змінні **– dC/C** = **kdt;**  візьмемо визначений інтеграл у межах Со та С - початкова та кінцева концентрації вихідних речовин, to та t – початковий та кінцевий час = **k**; візьмемо інтеграли, урахувавши, що to = 0 , одержимо **-(lnC – lnCo) = k(t –to),** звідси **k = 1/t ln(Co /C).** Останнє рівняння називається **кінетичним рівнянням реакції першого** порядку. З рівняння видно, що розмірність константи швидкості реакції першого порядку буде с-1, хв-1  , год-1, діб -1 і т.ін. Важливим поняттям у кінетиці є **період напівперетворення або період напіврозпаду** – це такий час (позначається **t½**), за який початкова концентрація  **Co** зменшується удвічі, тобто за час **t½** поточна концентрація **C** буде дорівнювати **Co/2** . Підставимо ці позначення в рівняння реакції першого порядку і одержимо **вираз для періоду напівперетворення** для реакції першого порядку **t½ = 1/ k ln(Co/(Co/2))** або **t½ = 1/ k ln2.** Тепер маємо всі формули для розв’язання задачі. Cпочатку знайдемо константу швидкості розпаду радіоактивного цезію за його періодом напіврозпаду  **k = 1/ t½ Ln2 = 1/33 Ln2 = 2,110-2 рік-1.** Далі за кінетичним рівнянням реакції першого порядку знайдемо час, за який поточна концентрація **C** = **Co/100** або це такий час, за який концентрація радіоактивного цезію зменшиться в100 разів

**t = 1/k ln(Co/C) = 1/(2,110-2)ln(Co/( Co/100)) = 219,3 роки C**

**1,0**

**0,5**

**0,25**

**0,125**

**0,0625**

**t½ 2t½ 3t½ 4t½ t**

(відповідь – забруднення місцевості радіоактивним цезієм зменшиться в 100 разів через 219,3 роки). Для реакцій першого порядку є дві характерні особливості. Перша - в розмірність константи швидкості хімічної реакції не входить концентрація, а друга - за однакові проміжки часу концентрація вихідних речовини зменшується удвічі, і ці проміжки часу називаються періодом напівперетворення. Рисунок, який наведений нижче, ілюструє залежність концентрації вихідної речовини від часу для реакцій першого порядку.

**Задача N101. Розрахувати, скільки відсотків вихідної речовини розкладеться за 0,5 години, якщо константа швидкості реакції**

**k = 50-2 хв-1. (відповідь - 77,7 %)**

Подібна задача. Концентрація деякої шкідливої речовини у воді складає 0,1 моль/л. Константа швидкості її розпаду 7,1 діб-1. Скільки грамів цієї речовини було до початку реакції та залишиться в 100 літрах води через 1 добу, якщо її молекулярна маса дорівнює 60? До початку реакції було 0,1****60****100 = 600 г. Виходячи з розмірності константи швидкості хімічної реакції, ця реакція першого порядку, а тому за кінетичним рівнянням реакції першого порядку знайдемо поточну концентрацію (С), підставивши в нього відомі дані з умови задачі.

**k = 1/tln(Co/C); 7,1 = 1/1 ln(0,1/C); 7,1 = ln0,1 - lnC; lnC = -9,403;**

**C = 8,2510-5 моль/л,**  тобто в кожному літрі розчину залишиться **8,2510-560 =**

**=4,9510-3 г,** а в 100 літрах буде **4,9510-3100 = 0,495 г**  шкідливої речовини.

(відповідь – до початку реакції було 600 г, а через 1 добу залишилося 0,495 г шкідливої речовини)

**Задача N102. Вивести кінетичне рівняння реакції другого порядку, рівняння для періоду напівперетворення і розмірнісь константи швидкості. (відповідь – k = 1/t (1/C – 1/Co); t½ = 1/(kCo); розмірність - t1C1,л/(мольс), в СІ м3/(мольс))**

Подібна задача. Вивести кінетичне рівняння реакції третього порядку, рівняння для періоду напівперетворення і розмірність константи швидкості. Виведення рівняння здійснюємо, як і в задачі N100, але ураховуючи, що для реакцій третього порядку n = 3. Тоді можемо записати

**V = kCn = kC3.**  З другого боку, швидкість хімічної реакції можна виразити через концентрацію вихідної речовини **V = - dC/dt.** Прирівнюючи обидва рівняння, одержимо

**-dC/dt** = **kC3** ; розділимо змінні **- dC/C3** = **kdt;**  візьмемо визначений інтеграл у межах

Со та С, де Со та С - початкова та кінцева концентрації вихідних речовин, а to та t – початковий та кінцевий час = **k**. Урахувавши, що to = 0 , одержимо кінетичне рівняння реакцій третього порядку  **k = 1/t (1/C2 – 1/Co2).** Аналогічно, як і для реакції першого порядку, знайдемо, що **t½ = 3/(2 k Co2)**. Розмірність константи швидкості реакції третього порядку визначимо за допомогою самого кінетичного рівняння третього порядку, підставивши розмірності часу та концентрації відповідно до обраної системи одиниць. Такий же результат одержимо, якщо скористаємося рівнянням **k = V /Cn** . Так , для реакції третього порядку можна записати в системі СІ **k =**  **(моль/(м3с))/(моль/м3)3** **= =****м6/(моль2с)****.**(відповідь - k = 1/t (1/C2 – 1/Co2);

**t½** = 3/(2 k Co2); розмірність - м6/(моль2с))

**Задача N103. За кінетичними даними для деякої хімічної реакції, які наведені нижче в таблиці, визначити порядок реакції, розмірність константи швидкості та концентрацію вихідних речовин для того часу, для якого вони не указані в таблиці.**

**t, хв. 5 7 9 12**

**C, моль/л 1,00 ? 0,0769 0,0455**

**(відповідь – порядок 2, С7 хв. = 0,143; розмірність константи швидкості – [л/(мольс)], в СІ [м3/(мольс)] )**

Подібна задача. . За кінетичними даними для деякої хімічної реакції, які наведені нижче в таблиці, визначити порядок реакції, розмірність константи швидкості та концентрацію вихідних речовин для того часу, для якого вони не указані в таблиці. t, хв. 0 5 10 15 20 25

C, моль/л ? 1,00 0,500 ? 0,125 0,0625

Як уже було сказано вище, константу швидкості хімічної реакції можна визначити тільки експериментально. Це означає, що реакцію потрібно дослідити, тобто поставити експеримент та визначити, як змінюється концентрація одного з компонентів реакції з часом. Результатом такого дослідження, як правило, є таблиця, в якій наведена залежність концентрації однієї з вихідних речовин або продуктів реакції від часу. Ці дані називаються **кінетичними даними**. Часто кінетичні дані являють собою зміну якоїсь фізичної властивості вихідних речовин або продуктів реакції у міру протікання реакції, наприклад, зміна кольору або об’єму компонентів реакції. Існує декілька методів обробки кінетичних даних з метою визначення порядку хімічної реакції. Розглянемо тільки один метод, який називається **методом підстановки**. Суть його полягає в тому, що кінетичні дані підставляються в те чи інше кінетичне рівняння і підбирається таке рівняння (першого, другого чи третього порядку), для якого константа швидкості реакції не залежить від часу для декількох значень часу та поточної концентрації. При цьому доцільно починати з рівняння реакції першого порядку, тому що реакції першого порядку бувають частіше, ніж другого, а тим більше третього. Тому для розв’язання задачі скористаємося рівнянням реакції першого порядку k = 1/t ln(Co/C) і розрахуємо декілька констант, кожний раз приймаючи за Со одну з поточних концентрацій, При цьому уважно стежимо за відповідністю часу до поточної концентрації, яку приймаємо за Со:

K1 = 1/5 Ln(1/0,5) = 0,1386

K2 = 1/15 Ln(1/0,125) = 0,1386

K3 = 1/20 Ln(1/0,0625) = 0,1386

K4 = 1/10 Ln(0,5/0,125) = 0,1386

K5 = 1/15 Ln(0,5/0,0625) = 0,1386

K6 = 1/5 Ln(0,125/0,0625) = 0,1386

Як видно K1 = K2 = ….= K6 , що дає змогу дійти висновку, що ця реакція першого порядку (n = 1). Кінетичні дані цієї задачі для наочності явно ідеалізовані. На практиці значення констант іноді відрізняються суттєво, але якщо кінетичне рівняння, яке узяте для розрахунку, зовсім не відповідає порядку реакції, то розбіжність констант буде явною. У разі значних розбіжностей доходимо висновку, що ця реакція не першого порядку і підставляємо кінетичні дані в кінетичне рівняння реакції другого чи третього порядку. У нашому випадку і без цих розрахунків було видно, що ця реакція першого порядку, тому що за однакові проміжки часу концентрація зменшується удвічі, а це характерно тільки для реакцій першого порядку. Якщо відома константа швидкості і будь-яке значення поточної концентрації, то можливо розрахувати іншу поточну концентрацію за уже відомим кінетичним рівнянням. Наприклад, концентрація вихідної речовини до початку реакції має значення 0,1386 = 1/5 Ln (Co/1) , звідси Со = 1, 999  2.(відповідь – порядок 1, Со = 2; С15 хв. = 0,225; розмірність константи швидкості – с-1)

**Задача N104. Які бувають типи складних хімічних реакцій?**

**(відповідь – паралельні, послідовні, оборотні та супряжені)**

Подібна задача. Які кінетичні особливості протікання складних хімічних реакцій? **Складними хімічними реакціями** називають такі хімічні реакції, яких у системі протікає декілька (мінімум – 2) за участю одних і тих самих вихідних речовин. В основі кінетики складних хімічних реакцій лежить так званий принцип незалежності, який полягає в тому, що кожна з реакцій протікає незалежно від іншої відповідно до свого кінетичного рівняння.

**Задача N105. Які хімічні реакції називають паралельними? (відповідь – паралельними називають такі хімічні реакції, в яких з одних і тих самих вихідних речовин утворюються різні продукти реакції)**

Подібна задача. Які кінетичні особливості паралельних реакцій? Якщо позначити літерою А вихідну речовину, а літерами В та С - продукти паралельної реакції, то схематично це можна записати так:

**V1 V2  B**

**A**

**V3 C**

Для такої реакції швидкість розпаду А (V1) буде дорівнювати сумі швидкостей утворення В(V2) та С(V3), тобто V1 = V2 + V3. При цьому V2 не залежить від V3, тобто можна прискорювати одну з паралельних реакцій (наприклад, за допомогою каталізатора), не впливаючи на іншу. (відповідь – незалежність швидкості паралельних реакцій однієї від іншої)

**Задача N106. Якою із стадій визначається швидкість послідовної хімічної реакції? (відповідь – швидкість послідовної хімічної реакції визначається швидкістю тією із тих її стадій, яка є самою повільною)**

Подібна задача. Які хімічні реакції називають послідовними, які кінетичні особливості їх протікання? **Послідовними хімічними реакціями** називаються такі реакції, в яких утворення кінцевих продуктів із вихідних речовин протікає через одну або декілька проміжних стадій. Зобразимо таку реакцію у вигляді схеми

**V1 V2**

#### A B C

V3

Вихідна речовина А буде перетворюватись у кінцевий продукт С через проміжну речовину В. Швидкість V3 = V1 , коли V1 < V2, і V3 = V2 , коли V1 > V2 , тобто швидкість перетворення вихідної речовини в кінцевий продукт буде визначатись швидкістю самої повільної стадії. Зміну концентрації всіх учасників послідовної реакції (СА, СВ та СС) від часу (t) ілюструє рисунок, який наведений нижче.

**C CA CB  CC**

#### t

**Задача N107. Чому дорівнює швидкість оборотної хімічної реакції? (відповідь – швидкість оборотної реакції дорівнює різниці між швидкістю прямої та зворотної реакцій)**

Подібна задача. Які кінетичні особливості оборотних реакцій? **Оборотними**  називаються такі хімічні реакції, які можуть протікати як у прямому, так і зворотному напрямках. Можна будь - яку хімічну реакцію розглядати як оборотну, але оборотними реакціями частіше називають такі, стан рівноваги якіх не зміщений до кінця праворуч або ліворуч. Тобто це такі реакції, які не протікають до кінця завдяки тому, що із зростанням концентрації продукту реакції збільшується швидкість його перетворення у вихідну речовину. Схематично оборотну реакцію можна зобразити

так **k1**

**A B**

**k2**

Якщо через k1 та k2 позначити константи швидкості прямої та зворотної реакцій, то їх відношення (див. задачу N48) визначає величину константи рівноваги (Kс), тобто k1/ k2 = Kс. Запишемо швидкості прямої (V1) та зворотної (V2) реакцій V1 = k1CA та V2 = k2 CB , а також пригадаємо, що стан рівноваги - це коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної, тоді можемо записати k1CA = k2 CB або k1/ k2 = CB /CA = Kc. Швидкість оборотної реакції (V) дорівнює різниці між швидкістю прямої та зворотної реакцій V = V1 - V2. Нижче на рисунку зображена зміна швидкостей прямої і зворотної реакцій з часом (t) і наближення системи, в якій протікає оборотна реакція, до стану рівноваги.

**V**

**V1**

**V2**

**T**

(відповідь – основною особливістю оборотних реакцій є те, що вони протікають тільки до стану рівноваги)

**Задача N108. Які хімічні реакції називаються супряженими? (відповідь – супряженими хімічними реакціями називаються такі реакції, які протікають тільки за наявності іншої реакції)**

Подібна задача. У чому суть явища, яке називають хімічною індукцією? Суть явища хімічної індукції полягає в тому, що завдяки протіканню однієї хімічної реакції стає можливим протікання другої реакції, яка неможлива з позицій термодинаміки, тобто для якоїG > 0. Так, якщо є дві реакції

1. А + В = М G1 > 0

2. А + С = N G2 < 0,

то, як виходить із термодинаміки, перша реакція неможлива (G1 > 0), а друга може протікати самодовільно (G2 < 0). Можливі такі реакції, які ініціюють інші за умови, що сума зміни ізобарних потенціалів у результаті обох реакцій буде менше нуля (G1 + G2 < 0). (відповідь – суть хімічної індукції полягає в протіканні однієї хімічної реакції за рахунок зменшення ізобарного потенціалу всієї системи у цілому)

**Задача N109. У скільки разів наближено збільшиться швидкість хімічної реакції, якщо її проводити не при 25, а при 45 оС? (відповідь - у 9 разів)**

Подібна задача. Розрахувати приблизно, яка буде швидкість хімічної реакції при температурі 10 оС, якщо відомо, що при температурі 35 оС вона дорівнює 120 моль/(м3с). Для з’ясування впливу температури на швидкість хімічних реакцій переважно будуть розглядатися системи, в яких вихідні речовини є газоподібними, що також спрощує нашу задачу. Швидкість хімічних реакцій зростає з підвищенням температури переважно завдяки більшій швидкості руху часток вихідних речовин, що взаємодіють між собою, та відповідно більшій кількості їх зіткнень. Теорія Максвела-Больцмана дає змогу розрахувати збільшення кількості зіткнень часток з ростом температури газових систем, але повної кореляції між збільшенням зіткнень часток та ростом швидкості хімічних реакцій немає. Механізм впливу температури на швидкість хімічних реакцій вивчається давно, і однією з відомих закономірностей такого впливу є **правило Вант-Гоффа**, яке можна сформулювати так. **З підвищенням температури на 10 о швидкість більшості хімічних реакцій збільшується в 2 – 4 рази.** У підручниках можна знайти декілька математичних форм запису цього правила:

# VТ2 = V Т1  (T2-T1)/10; kТ2= k Т1  (T2-T1)/10,

де **V**  та **k** – швидкість та константа швидкості хімічної реакції при певній температурі, відповідно; **Т** – температура (Т2 > Т1); температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції, який за Вант-Гоффом для різних реакцій може приймати значення від 2 до 4, а в середньому – 3. **Температурний коефіцієнт швидкості показує, у скільки разів зростає швидкість даної реакції зі збільшенням температури на 10 о**. Це важлива характеристика хімічної реакції, до якої далі будемо звертатися багаторазово. Тепер у нас є можливість роз’вязати задачу, що була поставлена.

# VT1 = VT2/( (T2-T1)/10) = 120/( (35-10)/10) = 7,7 моль/(м3c);

(відповідь – 7,7 моль/(м3с))

**Задача N110. Розрахувати температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції, якщо відомо, що її швидкість при температурі 50 та 25 оС відрізняється в 8,5 раза. (відповідь – 2,35)**

Подібна задача. Див. задачу N104.

**Задача N111. Розрахувати, при якій температурі хімічна реакція закінчиться в 5 разів скоріше (** **= 3), ніж при 20 оС, якщо відомо, що при температурі 20 оС вона закінчується за 30 хв. (відповідь – 34,6 оС)**

Подібна задача. Див. задачу N109, урахувавши ще й ту обставину, що чим більша швидкість хімічної реакції, тим скоріше вона закінчиться, тобто тривалість реакції обернено пропорційна швидкості її протікання.

**Задача N112. Які дані потрібні для розрахунку енергії активації хімічної реакції? (відповідь – значення констант швидкості хімічної реакції при двох температурах)**

Подібна задача. Теорія Арреніуса, рівняння Арреніуса, енергія активації. Теорія Арреніуса розкриває механізм впливу температури на швидкість хімічних реакцій. Вона базується на трьох основних тезах. 1. Хімічна взаємодія між речовинами стає можливою тільки завдяки зіткненню часток вихідних речовин. 2. Не кожне зіткнення часток приводить до утворення продукту реакції. Ефективними є зіткнення тільки між активними частками. 3. Активні частки утворюються із звичайних часток внаслідок поглинання деякої кількості енергії. У процесі розвитку своєї теорії Сванте Арреніус вивів декілька рівнянь, які називаються рівняннями Арреніуса. Одне з них - це рівняння, яке було одержане на основі експериментальних досліджень:

**lnk = A/T + B,** де k – константа швидкості хімічної реакції, Т – температура, А та В – константи, які є характерними для якоїсь конкретної реакції. Друге рівняння виведене на основі рівняння ізобари (див. задачу N57):

**dlnk/dT = EA/(RT2),** де k – константа швидкості хімічної реакції, Т – температура, R – універсальна газова стала, ЕА – енергія активації хімічної реакції. Поняття енергії активації є одним з центральних понять в теорії Арреніуса, а взагалі це поняття є ключовим для розуміння різноманітних теорій і явищ, які мають місце в природі і техніці. Вивчаючи розділ “Кінетика хімічних реакцій”, дамо декілька визначень поняттю – енергія активації, а поки що одне з них. **Енергією активації називається кількість енергії, яку потрібно витратити для перетворення одного молю часток** (6,02 ****1023 шт.**) із неактивної їх форми в активну**. Енергія активації має розмірність теплового ефекту реакції [кДж/моль], але на відміну від нього вона завжди більше нуля. Якщо з другого рівняння Арреніуса, яке написане вище в диференціальній формі, узяти невизначений інтеграл (аналогію див. у задачі N 57), то одержимо інтегральну форму цього рівняння:

**lnk = - EA/(RT) + const = - EA/R 1/T + const ,**  яке практично ідентичне першому рівнянню Арреніуса, де А = - ЕА/R. Обидва ці рівняння являють собою рівняння прямої, що не проходить через початок координат. Залежність lnk від оберненої температури (1/T) ілюструє рисунок, який наведений нижче. Як видно з цього рисунка, енергію активації можна розрахувати за кутом нахилу прямої залежності константи швидкості (або швидкості) хімічної реакції від температури. Крім того, енергію активації можна розрахувати за двома значеннями константи швидкості хімічної реакції при двох температурах із рівняння, яке можна одержати, взявши визначені інтеграли в другому рівнянні Арреніуса: **ln(kT2/kT1) = EA/R(1/T1 – 1/T2)**

**lnk**

**A= tgtg- EA/R**

**B**

****

**1/T**

Останнє рівняння одержане, припускаючи, що ЕА не залежить від температури, і вона дійсно мало залежить від температури. Аналізуючи рівняння Арреніуса, бачимо, що чим більше енергія активації хімічної реакції, тим більшою мірою швидкість такої реакції залежить від температури і тим більший її температурний коефіцієнт швидкості.

**Задача N113. Розрахувати енергію активації хімічної реакції, для якої температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 3,5 в інтервалі температур 25 – 50 оС. (відповідь – 95,6 кДж/моль)**

Подібна задача. Розрахувати енергію активації хімічної реакції, якщо відомо, що при температурах 25 та 45 оС константи швидкості дорівнюють 15 та 148 с-1, відповідно. З рівняння Арреніуса витікає

**EA= (ln(kT2/kT1) R)/(1/T1 – 1/T2)=(ln(148/15) )/(1/298 – 1/318)=**

**= 90130 Дж/моль.** (відповідь – 90,13 кДж/моль)

**Задача N114. Який зв’язок між енергією активації прямої реакції (ЕАпр.) і енергією активації зворотної реакції (ЕАзв.)? (відповідь – ці дві величини зв’язані між собою через тепловий ефект реакції (**Hхр**) рівнянням** Hхр = **ЕАпр. - ЕАзв.)**

Подібна задача. Теорія активних зіткнень, теорія перехідного стану, зміна енергії часток, що реагують під час реакції. Число зіткнень молекул газу залежить від розмірів молекул, їх маси і температури газу. Чим більше температура, тим вища швидкість руху часток газу і тим більша їх енергія. Енергія молекули газу (Е) зв’язана з масою молекули (m) і швидкістю її руху (v) рівнянням E = (mv2)/2. Активні частки від неактивних відрізняються більшим запасом енергії, тобто більшою швидкістю. Поки що розглянемо такий спрощений варіант активної частки, який обумовлений тільки більшою швидкістю руху частки, а взагалі механізм активації часток може бути і іншим, наприклад, за рахунок збудженого стану електронної структури молекули чи атому і т. ін. За теорією активних зіткнень активною часткою є та частка, яка має запас енергії рівний або більший енергії активації. Відношення кількості активних часток (Nакт.) до загальної кількості часток (N) можна розрахувати за теорією Максвела-Больцмана за допомогою рівняння **Nакт./N = e –EA/RT.** Так наприклад, реакція H2 + J2 = 2HJ при 700 К протікає швидко, енергія активації цієї реакції дорівнює 185 кДж/моль. Розрахуємо відношення кількості активних часток до кількості неактивних: **Nакт./N = e –185000/8,31700 = 1,5 10-14.** Метою такого розрахунку було показати, що доля активних часток навіть у тому разі, коли реакція протікає швидко, дуже мала. За теорією Арреніуса хімічна реакція протікає тільки за рахунок цих активних часток, тільки ті частки, які мають рівень енергії рівний або більший енергії активації, здатні вступити в хімічний зв’язок. За допомогою рівняння Арреніуса можна розрахувати, що ця реакція при 700 К протікає на 50 % за декілька хвилин, в той же час при температурі 373 К для цього потрібно 30000000 років. Надалі теорія Аррениуса розвивалася багатьма ученими. Так, за теорією **перехідного стану** або **активованого комплексу** частки вступають в хімічний зв’язок за типом послідовної реакції, де проміжним продуктом являється активований комплекс. Активований комплекс - це такий стан часток, що взаємодіють коли старі зв’язки у вихідних речовинах ще не повністю зруйновані, а нові зв’язки в продуктах реакції ще не повністю створені. Пояснимо це положення теорії перехідного стану схемою, яка ілюструє взаємодію газоподібних водню та йоду з утворенням йодиду водню.

**H J H J H J**

**+ +**

**H J H J H J**

Частки, які мають енергію меншу, ніж енергія активації, під час зіткнень не можуть утворити активований комплекс, тому що їх енергії не достатньо для руйнування існуючих зв’язків між атомами в молекулах водню (H2) та йоду (J2) і утворення нових зв’язків між атомами водню та йоду в HJ. У зв’язку з цим є можливість дати ще одне визначення енергії активації. **Енергія активації - це така кількість енергії, яка потрібна для утворення одного молю активованого комплексу.** У часток, які мають енергію рівну або більшу енергії активації, імовірність утворення такого комплексу під час зіткнень різко зростає. Така реакція розглядається як послідовна і зворотна, кожна з яких (пряма і зворотна реакції) має свою енергію активації (ЕАпр. та ЕАзв.). Наочно ці тези ілюструють так звані енергетичні діаграми, в яких на ординаті відкладають енергію часток (Е), а на абсцисі - етапи реакції утворення активованого комплексу і продуктів реакції з вихідних речовин. На такій енергетичній діаграмі, яка зображена нижче, показані етапи послідовної реакції утворення йодиду водню.

**E 2 (H….J)**

**Епр.**

**H2 + J2  Езв.** Hхр = **Епр. - Езв. < 0**

Hхр

**2HJ**

**етапи реакції**

Також буде корисно для подальшого вивчення питань розглянути на графіку відносну кількість активних часток, виходячи із закону розподілу часток за енергією Максвела-Больцмана та уявлення про енергію активації. Відношення площі (S1), що заштрихована під кривою Т1, до загальної площі під цією кривою є та доля часток, які мають енергію рівну або більшу енергії активації. З метою наочності площа, що заштрихована на рисунку, явно збільшена, тому що цю долю часток уже розраховано і відомо, що вона дуже мала, порядку 10-14 (див. задачу N 113). Важко навіть уявити такий рисунок, на якому можна це зобразити в реальному масштабі, але всі ці класичні теорії перевірені на практиці, тепер дуже розширені та доповнені, і дають багато корисного для розуміння численних явищ, які мають місце в природі. Вплив температури проявляється збільшенням відносної долі часток, які можуть подолати енергетичний бар’єр. Це також видно з цього рисунку. При температурі Т2 площа S2, яка лежить під кривою Т2 , більша, ніж S1.

**T1 T2**

**1/NdN/dE Т2 > T1**

**S1 S2**

**EA E**

**Задача N115. Які хімічні реакції називають ланцюговими? (відповідь – ланцюговими називають такі реакції, які протікають за участю вільних атомів або радикалів)**

Подібна задача. Які причини виникнення ланцюгових реакцій, механізм їх протікання та особливості кінетики? Ланцюгові реакції протікають за участю вільних атомів або радикалів. Радикали - це такі частки, які мають неспарений електрон, а тому й високу реакційну здатність. Радикали часто позначають точкою біля атома або якоїсь молекулярної групи атомів, наприклад, R\*. Механізмів виникнення радикалів є декілька, наприклад, внаслідок термічного розпаду деяких сполук (Pb(CH3)4 = Pb + 4 CH3\*), під дією електричного розряду (H2O = H\* + OH\*), в результаті опромінювання (H2 = 2H\*) та інші. Ланцюгові реакції поділяють на три етапи протікання, які розглянемо на прикладі утворення хлориду водню із водню та хлору.

Перший – утворення радикалу за одним з механізмів

**H2 2H\***

Другий - розвиток ланцюга

**H\* + Cl2 HCl + Cl\***

**H2 + Cl\* HCl + H\***

**Cl2 + H\* HCl + Cl\*.**

Такий ланцюг може розвиватись довго, поки за якоїсь причині він не обірветься.

Третій - обрив ланцюга внаслідок різних механізмів, наприклад, в результаті зіткнення з іншим радикалом і якоюсь молекулою (М)

**М + Cl\* + Сl\* Cl2 + М\***

або в результаті зіткнення радикала зі стінкою (S) реактора

**2H\* + S H2 + S**

Такий механізм розвитку ланцюга називається нерозгалуженим, кожний елементарний акт веде до утворення тільки одного радикалу і при його зникненні (це явище часто називають анігіляцією радикалів) обривається ланцюг, а новий ланцюг може виникнути тільки з появою нового радикалу. За допомогою механізму ланцюгових реакцій удалося пояснити деякі експериментальні факти. Так наприклад, відомо, що швидкість реакцій у циліндричному реакторі повільніша, ніж у сферичному при однакових їх об’ємах. За таких умов площа стінок реактора циліндричної форми більша, ніж реактора сферичної форми, а тому імовірніше зіткнення радикала зі стінкою реактора циліндричної формі, а відповідно, і більш імовірна анігіляція радикалу на стінці та обрив ланцюга. Існує і інший механізм розвитку ланцюгової реакції, а саме, з розгалуженням ланцюга. За цим механізмом в результаті одного елементарного акту взаємодії виникає не один, а більша кількість радикалів, і такі реакції мають, як правило, вибухоподібний характер. Прикладом такого розвитку ланцюгової реакції може бути взаємодія водню з киснем, яка протікає в декілька стадій:

**1. H2 + O2 = 2OH\***

**2. OH\* + H2 = H2O + H\***

**3. H\* + O2  = OH\* + O\***

**4. O\* + H2 = OH\* + H\***

З цієї схеми видно, що в результаті елементарного акту взаємодії одного радикала з молекулою може виникати два радикали і так розвиватися ланцюгова реакція за розгалуженим механізмом. Для таких реакцій є характерним те, що за незначною зміною умов реакція спонтанно починає протікати вибухоподібно. Так наприклад, суміш водню і кисню залежно від температури та тиску може мати області умов, за яких починається самозаймання суміші, що ілюструє рисунок, який наведений нижче. За умов точки А реакція протікає повільно, а зі збільшенням температури суміші газів на 30 о вона набуває вибухоподібного характеру. Зі зменшенням тиску також потрапляємо в область самозаймання, а з подальшим зменшенням тиску знову різко знижується швидкість реакції. Така залежність швидкості ланцюгової реакції (V) від тиску (P) при незмінній температурі зображена на рисунку, який наводиться нижче. Цей рисунок ілюструє кінетичну особливість залежності швидкості розгалужених ланцюгових реакцій від тиску (концентрації) газової суміші вихідних речовин. У зоні (1) (малої концентрації) малих значень тиску імовірність зіткнення радикалів зі стінкою реактора велика, а тому значна імовірність знищення радикалів на стінці реактора, і реакція протікає в цій зоні без самозаймання суміші газів. У другій зоні (2) спрацьовує механізм розгалуження радикалів, і реакція має вибухоподібний характер. У зоні 3 внаслідок росту концентрації збільшується імовірність зіткнення радикалів між собою та їх взаємознищення, що й призводить до зменшення швидкості реакції.

**P,**

**мм.рт.ст.**

**60**

**А**

**40 \* область**

**самозаймання**

**20**

**460 480 500 520 540 Т, оС**

**в**

**V и**

**б**

**у**

**х**

**1 2 3**

**P**

**Задача N116. Які хімічні реакції називаються фотохімічними?**

**(відповідь – це такі хімічні реакції, які протікають під дією світла)**

Подібна задача. Як впливають параметри опромінювання на швидкість фотохімічних реакцій? Існує два закони фотохімії. Перший закон фотохімії установлює, що **фотохімічно активним є тільки те світло, яке поглинається вихідними речовинами**. Фотохімічні реакції поділяють на дві групи. Перша група - це реакції, для яких світло може являтися тільки поштовхом, далі така реакція протікає за ланцюговим механізмом, наприклад, як у попередній задачі. Друга група - це такі реакції, які термодинамічно не спроможні протікати самодовільно, а протікають за рахунок енергії світла. Для останньої групи реакцій Ейнштейн відкрив фотохімічний закон еквівалентності, який є другим законом фотохімії. **Кожний поглинутий речовиною квант енергії викликає зміну тільки однієї молекули.** Енергію світла (Е), що поглинута речовиною, можна записати у вигляді рівняння **Е = nh** де **n** - кількість квантів енергії, яку поглинула речовина; **h**- константа Планка (6,6****10-34 Дж****с); **** - частота коливань світлової хвилі. У фотохімії є поняття квантовий вихід (), яке являє собою відношення кількості молекул, які прореагували під дією світла (N), до кількості поглинутих квантів енергії (n): ** N n.**  Для фотохімічних реакцій першої групи - ланцюгових реакцій - **>> 1** , для фотохімічних реакцій другої групи - **1** (квантовий вихід досягає 100 %) та **< 1**, коли квантовий вихід < 100 %, що буває значно частіше за рахунок побічних реакцій. Енергія одного кванта становить **Е = h**, де частота коливання зв’язана з довжиною світлової хвилі рівнянням **/** Із останніх двох рівнянь видно, що енергія кванта буде тим більшою, чим більше частота і менше довжина світлової хвилі. У цьому відношенні енергія квантів різних частин спектру опромінювання може дуже відрізнятися. Так, відомо, що довжина хвиль видимого світла лежить у діапазоні від 10-5 до 10-4 см, а тому можна сказати, що один квант енергії фіолетових променів (10-4 см) має на порядок вищу енергію, ніж квант енергії червоних променів (10-5см). Ще більшу енергію має кожний квант ультрафіолетового діапазону (УФ), довжина хвилі якого лежить у межах 10-5 - 10-6 см. Тому фотохімічно активніше є промені УФ діапазону, під їх дією збуджуються електронні оболонки атомів, збільшується енергія обертань та коливань атомів і атомних груп. Енергія червоного та інфрачервоного (ІЧ) діапазону випромінювання не достатня для збудження електронних оболонок атомів, а тому ІЧ світло не викликає хімічних реакцій. Взагалі, процес поглинання світла речовиною розділяють на дві основні стадії: первинний та вторинній фотохімічний процес. Первинний процес полягає в поглинанні світла та утворенні часток у збудженому стані:

AB + h AB\*

і триває наближено від 10-9 до 10-8 секунд, а далі йде вторинний процес звільнення часток від збудженого стану, який може протікати, переважно, двома шляхами. Перший шлях - це випромінювання речовиною енергії у вигляді світла, такий процес називається **флюоресценцією** і протікає за схемою:

AB\* = AB + h.

Перший шлях є чисто фізичним процесом і ніяких хімічних змін речовини не викликає. Другий шлях -це розпад речовини на простіші продукти під дією світла, такий процес називається **фотолізом і** протікає за схемою

**AB\* = A + B.**

Типовим прикладом фотолізу є розпад броміду срібла під дією світла в фотопластинці в процесі фотографування:  **AgBr + h = Ag + Br.**

Можливий і третій шлях звільнення часток від збудженого стану – їх взаємодія з іншими молекулами, тобто хімічна взаємодія. Така хімічна взаємодія може взагалі не відбуватися без опромінювання реакційного середовища або протікати дуже повільно за його відсутності. Схематично це можна записати, наприклад, так

**AB\* + CD = АС + BD.**

(відповідь – чим більший світловий потік і менша довжина хвилі світла, тим інтенсивніше протікають фотохімічні реакції).

**Задача N117. Які процеси називають радіаційнохімічними? (відповідь – радіаційнохімічними називають такі процеси, які протікають під дією рентгенівського (x) і - випромінювання)**

Подібна задача. Які хімічні наслідки впливу на речовину променів з великою енергією? Промені УФ діапазону викликають розпад - фотоліз багатьох хімічних сполук, особливо сполук, що є структурними елементами біологічних об’єктів. Рентгенівський (x ) та  - діапазон - це такі випромінювання, кожний квант яких має енергію на декілька порядків більшу, ніж квант УФ діапазону. Довжина хвилі рентгенівського випромінювання лежить у межах від 10-6 до 10-9, а  – променів - від 10-9 до 10-12 см. Кванти з такою енергією викликають розпад – **радіоліз** навіть таких хімічно стійких речовин, як вода. Вода під дією такого опромінювання може розпадатись за схемою

H2O + h = OH\* + H\*;

**2OH\* = H2O2;**

**2OH\* = H2O + O\*.**

Як видно із цієї схеми, в результаті радіолізу можуть виникати радикали атомарного водню, який є сильним відновником, та атомарного кисню – сильного окислювача. Поява таких часток, наприклад, у біологічних об’єктах, з великим вмістом води приводить до взаємодії цих радикалів з іншими сполуками і, як наслідок, до зміни їх хімічного складу та властивостей об’єктів у цілому. Радіоліз, як хімічний метод перетворення речовин, може бути використаний для знезаражування води, синтезу різних сполук, одержання полімерів із заданим рівнем полімеризації та інше. (відповідь – радіоліз, який може бути використаний у різних хімічних технологіях)

**Задача N118. Які хімічні процеси називаються гетерогенними? (відповідь – це такі процеси, в яких вихідні речовини знаходяться в різних фазах)**

Подібна задача. Назвіть основні стадії гетерогенного хімічного процесу. Гетерогенний процес включає три основні стадії: 1. Підвід (перенос) вихідних речовин до поверхні розділу фаз.

1. 2. Хімічна реакція, яка протікає на межі розділу фаз.

3. Відведення (перенос) продуктів реакції від реакційної зони.

Для прикладу візьмемо реакцію взаємодії водного розчину соляної кислоти з цинком:

**Zn + 2H+ + 2Cl- = Zn2+ + 2Cl- + H2.**

Або в іонному скороченому вигляді

**Zn + 2H+ = Zn2+ + H2.**

Із цієї схеми видно, що реагентами є фактично цинк та іони водню, що розчинені у воді, а продуктами – іони цинку, що розчинені у воді, та газоподібний водень. Представимо взаємодію компонентів за допомогою рисунку.

**H2**

**Zn H+ розчин HCl у воді**

**Zn2+**

На рисунку видно, що для протікання реакції потрібен безперервний підвід іонів водню до поверхні розділу метал – розчин, концентрація яких на межі розділу буде нижчою, ніж у його об’ємі, внаслідок їх відновлення та перетворення в газоподібний водень. Тобто на межі розділу створюється деякий локальний об’єм розчину, в якому концентрація іонів водню буде меншою, ніж в інших об’ємах розчину. Це призведе до виникнення градієнта концентрації іонів водню в розчині і, як наслідок, виникненню процесу дифузії (переносу) іонів водню до реакційної зони. **Дифузією називається самодовільний процес вирівнювання концентрації часток в об’ємі** (у даному разі іонів водню в об’ємі розчину соляної кислоти). Реакція на межі розділу фаз, дифузія іонів цинку та газоподібного водню від поверхні розділу – все це етапи (стадії) взаємодії соляної кислоти з цинком. Важливих моментів, на які треба звернути увагу, при цьому два. По – перше, реакція –тристадійна і швидкість такої реакції дорівнює швидкості самої повільної стадії,а по - друге, потрібно розібратись, яка з цих стадій (дифузії чи власне хімічної реакції на поверхні розділу) будуть впливати на швидкість процесу у цілому. (відповідь – стадії переносу реагентів до реакційної зони, власне хімічної реакції і переносу продуктів реакції від реакційної зони)

**Задача N119. Які зі стадій гетерогенних хімічних процесів є найчастіше самими повільними? (відповідь – стадії переносу: дифузія вихідних речовин до поверхні розділу і відведення продуктів реакції від неї)**

Подібна задача. Вплив температури та градієнта концентрації на швидкість гетерогенних реакцій, дифузія, закон Фіка. Рушійною силою дифузії є наявність градієнта концентрації в об’ємі, наприклад, в розчині. Якщо узяти кристали цукру та покласти їх у воду, то навіть візуально над кристалами буде спостерігатися тонкий шар насиченого розчину цукру. Цукор - речовина, яка добре розчиняється у воді, але якщо не перемішувати кристали цукру з водою, то процес його розчинення буде тривати довго. Такий простий дослід свідчить, що процес дифузії цукру із зони з його високою концентрацією в зону з низькою концентрацією дуже повільний. Розглянемо процес розчинення цукру у воді за допомогою рисунку, який наведений нижче.

Якщо через x позначимо відстань від поверхні кристала цукру усередину розчину цукру у воді, то на самій поверхні кристала буде насичений розчин цукру (Сц.нас.), а в середині розчину - якась концентрація цукру (Сц.). Поки є надлишок цукру, вона буде з часом зростати доти, поки весь розчин не стане насиченим. Поки весь розчин не став насиченим, доти завжди буде існувати градієнт концентрації (dC/dx) і дифузійний шар завтовшки - . Останні два параметри залежать від цілої низки факторів, таких як природа розчиненої речовини, розчинника, температури, але зараз суттєвим є те, що обидва ці параметри можна значно змінювати перемішуванням розчину. При цьому дуже зменшується товщина дифузійного шару і відповідно зростає градієнт концентрації,

**С**

**Сц.нас.**

**Дифузія**

**К Ц**

**Р У**

**И К Cц.**

**С Р**

**Т У**

**А dC/dx**

**Л**

* **x**

що такою ж мірою прискорює процес розчинення цукру. Без перемішування швидкість процесу розчинення цукру і інших речовин підлягає дії закону Фіка, який запишемо у вигляді: **dm = -DSdC/dxdt,** де **dm** - маса речовини, яка переноситься за рахунок дифузії, **D** - коефіцієнт дифузії, **S** – площа поверхні розділу, через яку переноситься речовина, **dC/dx** - градієнт концентрації, **dt** - тривалість дифузії. Закон Фіка можна сформулювати і так. **Кількість речовини, яка переноситься за рахунок дифузії, пропорційна площі поверхні розділу, градієнту концентрації та тривалості дифузії.** Коефіцієнт дифузії - це фактично коефіцієнт пропорційності, розмірність якого можна визначити із виразу закону Фіка:

**[D] = (dmdx)/(SdCdt) = (мольсм см3)/(см2мольс) = [см2/c],** у СІ **[м2/c].**  Коефіцієнт дифузії має дуже відмінні значення, якщо порівняти їх для різних середовищ: газів 1 - 10-1 см2/с

рідин 10-5 см2/с

кристалів 10-8 - 10-12 см2/с.

У даному разі особливо інтересна залежність швидкості дифузії (коефіцієнта дифузії) від температури і порівняння температурного коефіцієнта дифузії (****) з температурним коефіцієнтом швидкості хімічної реакції (****) (див. задачу N109). Ці два коефіцієнта дуже відрізняються один від одного: **,1…1,5,**  а **** Це означає, що з підвищенням температури на 10о швидкість дифузії збільшується тільки в 1,3 раза, тоді як швидкість хімічної реакції зростає в 3 рази. Енергії активації дифузії і хімічної реакції, яка протікає в кінетичній зоні, також, природно, суттєво відрізняються. Енергія активації дифузії складає 5 - 20, а хімічної реакції - 50 - 200 кДж/моль. (відповідь - з підвищенням температури та градієнта концентрації швидкість гетерогенних реакцій зростає, але в багато меншій мірі чим гомогенних).

**Задача N120. Які фактори впливають на швидкість гетерогенних хімічних реакцій? (відповідь – температура, концентрація, ступінь дисперсності та інтенсивність перемішування фаз)**

Подібна задача. У чому полягає відмінність впливу деяких факторів на швидкість гетерогенних хімічних реакцій, якщо порівнювати їх з гомогенними? Як з’ясовано вище, гетерогенна хімічна реакція складається, як мінімум, із трьох стадій, при чому стадія дифузії є частіше всього визначальною (лімітуючою). Тому швидкість дифузії і буде визначати швидкість гетерогенної хімічної реакції. Це дає можливість виразити загальну швидкість такої реакції (V) через швидкість дифузії (dm/dt) рівнянням  **V = dm/dt = DSdC/dx.**  Із цього рівняння видно, що чим більше буде коефіцієнт дифузії (D), тим більше швидкість гетерогенної реакції. Але вплив температури на коефіцієнт дифузії значно менший, чим вплив температури на швидкість гомогенних хімічних реакцій. Ця відмінність впливу температури на швидкість гетерогенних та гомогенних хімічних реакцій є дуже суттєвою з погляду технології. Чим більше площа контакту (S) (поверхня розділу) між речовинами, що реагують, тим більша буде швидкість реакції. Інакше кажучи, чим вищою буде ступінь дисперсності (подрібнення) фаз, тим більша швидкість гетерогенної реакції. Швидкість гетерогенної реакції залежить від концентрації речовин в окремих фазах (як наприклад, концентрації соляної кислоти у воді під час взаємодії кислоти з цинком), але суттєвим є вплив на швидкість реакції градієнта концентрації. Градієнт концентрації можна збільшувати, перемішуючи з різною інтенсивністю речовини і тим самим впливати на швидкість реакції. Із усього вищесказаного витікає, що вплив дисперсності та швидкості перемішування на загальну швидкість гетерогенної реакції є специфічним для гетерогенних реакцій та зовсім не характерним для гомогенних. Е такі хімічні реакції, які залежно від температури можуть протікати в кінетичній та дифузійній температурній зоні, тобто механізм

Lnk

**<**

**дифузійна кінетична**

**зона зона**

****

**1/T**

протікання реакції залежить від температури, а відповідно, і ступінь впливу деяких факторів на швидкість такої реакції може суттєво змінюватись. Визначити, в якій зоні протікає така реакція (дифузійній або кінетичній) можна по залежності константи швидкості реакції від температури в координатах lnk = f(1/T) (див. рисунок, що наведений вище). (відповідь – порівняно з гетерогенними на швидкість гомогенної хімічної реакції в значно більшій ступені впливає підвищення температури, а ступінь дисперсності і перемішування вихідних речовин взагалі не впливає).

**Задача N121. Які хімічні реакції називають твердофазними? (відповідь – це такі гетерогенні реакції, в яких серед вихідних речовин та продуктів реакції є хоча б одній тверда речовина)**

Подібна задача. Які кінетичні особливості твердофазних реакцій? Що називають ступенем перетворення? Твердофазні реакції дуже поширені, наведемо декілька прикладів таких реакцій.

FeO(кр) + CO(г)  = Fe(кр) + CO2

**CaCO3(кр) = CaО(кр)  + CO2(г)**

**2KMnO4(кр) = K2MnO4(кр)  + MnO2(кр) + O2(г).**

Для всіх твердофазних реакцій характерним є те, що реакція розвивається на межі розділу двох твердих фаз, а такі умови протікання реакцій мають свої особливості. Так наприклад, реакція

перетворення карбонату кальцію в оксид кальцію та вуглекислий газ повинна протікати за участю поверхні кристалів CaO, яких з початку реакції просто не існує в реакційному об’ємі. Такі реакції часто двостадійні. Перша стадія – утворення зародків ядер кристалів продуктів реакції. Цей процес протікає дуже повільно. Він зв’язаний з появою нової міжфазної поверхні і протікає, цілком імовірно, там, де є дефекти кристалічної решітки і менша енергія активації виникнення нової кристалічної структури. Друга стадія – зростання ядер продуктів реакції. Кінетиці

**V,**

****

****

**V**

**T**

твердофазних реакцій в спеціальній літературі приділяють багато уваги, тому розглянемо тільки деякі деталі. Твердофазні хімічні реакції характеризують **ступенем перетворення (), що являє собою відношення кількості речовини, яка прореагувала (x), до початкової її кількості (а):**** = x /a. Швидкістю твердофазних реакцій (v) називають зміну ступеню перетворення (d) за час** **(dt):**  **v = d dt.** На рисунку, що наведений вище показано, як змінюються ступінь перетворення та швидкість реакції CaCO3 = CaO + СО2 з часом.

**Задача N122. Які речовини називають каталізаторами? (відповідь – каталізаторами називають речовини, які вступають у хімічну реакцію, прискорюючи її, але в результаті реакції залишаються незмінними)**

Подібна задача. У чому полягає механізм дії каталізаторів на швидкість хімічних реакцій? До того, як перейти до відповіді на запитання запитання, відмітимо деякі основні властивості каталізаторів.

1. Каталізатори не впливають на константу рівноваги хімічної реакції, а однаковою мірою збільшують константу швидкості прямої та зворотної реакцій.
2. Каталізатори використовують тільки для того, щоб прискорити прямування системи до стану рівноваги (каталізатори не впливають на рівноважний вихід продукту реакції).
3. Каталізатори мають властивість вибірності (селективності), тобто вони можуть прискорювати одну з паралельних реакцій, не впливаючи на швидкість інших. Селективність каталізаторів пояснимо прикладом, в якому з етилового спирту одержують відмінні продукти реакції за рахунок використання різних каталізаторів та умов проведення реакцій.

**Cu (225 oC) C2H4O + H2**

**(альдегід)**

**CH3CH2OH Al2O3 (250 oC) (C2H5)2O + H2O**

**(етиловий спирт) діетиловий ефір)**

**Al2O3 (300 oC) C2H4 + H2O**

**(етилен)**

Каталіз буває гомогенний та гетерогенний. Гомогенний каталіз - це такий , коли вихідні речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі (реакція протікає в усьому об’ємі). У гетерогенному каталізі каталізатор являє собою окрему фазу, і реакція протікає на поверхні розділу фаз. Наука про каталіз включає багато понять, теорій, зупинимося тільки на найголовніших. Так ,є поняття мікрокаталізу, ферментативного каталізу, автокаталізу тощо. Наприклад, ферментативний каталіз - це каталіз під дією ферментів – каталізаторів живої природи. **Але є загальна властивість для всіх каталізаторів - вони прискорюють швидкість протікання хімічних реакцій за рахунок зменшення енергії активації хімічних реакцій.** Розглянемо детальніше механізм дії каталізаторів у випадку гомогенного каталізу, щоб пояснити цю основну їх властивість. Так наприклад, хімічна реакція А + В = С протікає повільно, тобто система дуже довго йде до стану рівноваги, тому що в реакційному об’ємі мала доля часток з достатньою енергією для утворення активованого комплексу А****В, що може розпадатись з утворенням продукту С . У такому разі використовують каталізатор К, який прискорює реакцію. Схематично це можна записати А+В+К= А****В****К = С+ К, тобто такий процес можна розглядати як послідовну хімічну реакцію, де комплекс А****В****К є проміжним продуктом реакції – активованим комплексом, який розпадається на продукт реакції та каталізатор. Як видно із цієї схеми, каталізатор вступає в хімічну реакцію, прискорюючи її, але в результаті реакції остається незмінним. Механізм дії каталізатора полягає в тому, що він знижує енергію активації і збільшує, таким чином, долю часток, спроможних вступити в хімічну реакцію. Пояснимо це ще й за допомогою енергетичної діаграми, яка представлена нижче. Завдяки використанню каталізатора утворення активованого комплексу

**AB**

**E**

АBK E

**A + B + K Ek**

**C + K**

**етапи реакції**

А****В****К зв’язано зі значно меншою енергією активації (ЕА), ніж утворення активованого комплексу А****В без каталізатора (Е).Механізм прискорення швидкості хімічних реакцій за допомогою підвищення температури (це питання вже розглянуто в задачі N114) зв’язаний з підвищенням долі часток, які мають достатню енергію для утворення активованого комплексу. З дією каталізатора також зростає доля часток, здатних подолати енергетичний бар’єр, але це відбувається не за рахунок підвищення температури речовин, а завдяки зниженню енергії активації , що ілюструє рисунок, який наведений нижче. Площа S2 під кривою, яка відповідає рівню енергії активації ЕА,к у присутності каталізатора, більша площі S1, яка відповідає рівню енергії активації без каталізатора ЕА, і відповідно, більша доля часток, здатних подолати енергетичний бар’єр у присутності каталізатора. Як каталізатор часто використовують дорогоцінні матеріали, наприклад, метали платинової групи, але це економічно вигідно, тому що інколи просто неможливо здійснити процес без каталізатора. Це пов’язано, переважно, з двома причинами. По – перше, проведення реакцій при високих температурах часто потребує великих витрат енергії, а по – друге, при високих температурах можуть протікати паралельні реакції, які дуже зменшують вихід основного продукту реакції. (відповідь – механізм дії каталізаторів полягає в тому, що в присутності каталізатора зменшується рівень енергії активації і за рахунок цього зростає доля часток, здатних вступити в хімічний зв’язок).

**1/NdN/dE**

**S2 S1**

**E A,k  EA E**

**Розчини електролітів, електрохімія**

**Задача N123. Чи може повністю дисоціювати на іони слабкий електроліт? (відповідь – може, якщо розчин цього електроліту сильно розведений)**

Подібна задача. Як класифікують електроліти залежно від їх здатності дисоціювати на іони? Електролітами називають речовини, які проводять електричний струм за рахунок направленого руху іонів в електричному полі. Електроліти належать до провідників електричного струму **другого роду**. Провідники **першого роду -** це такі провідники, які переносять струм за рахунок направленого руху електронів, це частіше всього метали. Є й ще один клас провідників – **напівпровідники**, в яких електричний струм переноситься електронами та дірками. Електроліти – це найчастіше рідині: розчини неорганічних та органічних сполук або розплави солей. Бувають і тверді електроліти, в яких електричний струм повністю або частково переноситься іонами. Іони можуть переносити електричний струм і в газовій фазі або в складі високотемпературної плазми, але електролітами такі речовини не називають. Будемо розглядати розчини, а точніше, водні розчини електролітів. Багато властивостей водних розчинів електролітів притаманні і іншим видам розчинів електролітів, наприклад, неводним, а також розплавам. Електроліти класифікують на слабкі та сильні. **Сильні електроліти -** це такі речовини, які в розчинах при будь - якій концентрації повністю дисоціюють на іони. **Слабкими електролітами** називають такі, які частково дисоціюють на іони. Критерієм сили електроліту є ступінь дисоціації, який позначається літерою “” . **Ступенем дисоціації називають відношення кількості часток електроліту, які розпались на іони (n), до початкової кількості часток електроліту в розчині (N)**, тобто = n/ N, тому, за визначенням, для сильних електролітів = 1, а для слабких  < 1. Якщо розглянути класи неорганічних сполук, то в зв’язку з класифікацією електролітів на сильні та слабкі можна помітити деякі закономірності. Так, гідроксиди, розчинні у воді (луги – гідроксиди лужних та лужно-земельних металів), є сильними електролітами. Також всі розчини солей – сильні електроліти. До сильних електролітів належать розчини багатьох кислот: H2SO4, HNO3, HJ, HBr, HCl та деякі інші. Але більшість кислот - це слабкі електроліти, наприклад, HF, H3PO4, H2S і багато інших неорганічних кислот та практично всі органічні кислоти. Електроліти ще класифікують на бінарні, тернарні і т.ін. Бінарним називають електроліт, який розпадається на два іони, наприклад, NaCl = Na+ + Cl-; тернарний – на три іони: Na2SO4 = 2Na+ + SO42-. (відповідь – на слабкі та сильні)

**Задача N124. Яка ступінь дисоціації електроліту, якщо відомо, що дисоціація електроліту пройшла на 1%? (відповідь - **

Подібна задача. Див задачу N 123.

**Задача N125. Розрахувати наближено, скільки відсотків молекул оцтової кислоти продисоціювало у водному розчині при концентрації кислоти 0,01 моль/літр. (відповідь – наближено 4,2 %)**

Подібна задача. Який зв’язок між ступенем дисоціації слабкого електроліту та його концентрацією? Процес електролітичної дисоціації слабкого електроліту оборотний, тобто до нього можна застосувати всі закони рівноважного стану. Константа електролітичної дисоціації слабкого електроліту може бути записана, як і для будь - якого рівноважного процесу: **KA = K+ + A- .**

Якщо позначимо початкову (аналітичну) концентрацію електроліту через **С**, рівноважну концентрацію електроліту, що не дисоціював, через **СКА**, а концентрації катіону та аніону через **CK** та **CA** , відповідно, то можемо виразити концентрації всіх часток через ступінь дисоціації електроліту ****: **CK** **=**  **CA = С; СКА = С - С= С(1 - ).** Запишемо вираз константи електролітичної дисоціації (**Кд**) через рівноважні концентрації всіх часток і підставимо їх значення, що виражені через аналітичну концентрацію та ступінь дисоціації,

**Кд = (CK** **CA)/СКА =( С С)/( С(1 - )) = (С)/(1 - ).**  Останне рівняння називається законом розведення Оствальда. Воно дає зв’язок між константою дисоціації електроліту, аналітичною концентрацією електроліту та його ступенем дисоціації. Особливо потрібно звернути увагу на те, що константа дисоціації електроліту, як і будь - яка константа рівноваги, не залежить від його концентрації в розчині, а залежить тільки від температури і природи електроліта і розчинника. Константи електролітичної дисоціації слабких електролітів наведені в довідниках для певних температур. Поняття константи дисоціації сильного електроліту не існує, тому що концентрація недисоційованої форми сильного електроліту дорівнює нулеві. У випадку, коли ступінь дисоціації електроліту малий (1-   1), то для наближених розрахунків використовують ще одну форму запису закону розведення Оствальда: **Кд = С**. Незмінність константи електролітичної дисоціації при концентруванні або розведенні слабкого електроліту обумовлена тим, що зі зміною його концентрації змінюється і ступінь дисоціації електроліту. Характер залежності ступеня дисоціації слабкого електроліту від концентрації ілюструє рисунок, який наведений нижче.

****

**1,0**

**C**

(відповідь – зв’язок між ступенем дисоціації слабкого електроліту та його концентрацією описується законом розведення Оствальда)

**Задача N126. Розрахувати наближено константу дисоціації слабкої кислоти концентрацією 0,1 моль/л , якщо відомо, що на іони у водному розчині розпалось 4,2 % молекул цієї кислоти. (відповідь – 1,7710-4)** Подібна задача. Див. задачу N 125.

**Задача N127. Розрахувати наближено ступінь дисоціації оцтової кислоти (Кд = 1,80-5) концентрацією 0,48 мас.%. (відповідь - **Подібна задача. Див. задачу N 120, а також задачу N 64, де розглянуто зв’язок між масовою і молярною концентраціями.

**Задача N128. Розрахувати рН 0,01 мас.% водного розчину соляної кислоти. (відповідь – рН = 2,59)**

Подібна задача. Розрахувати рН 0,01 мас.% водного розчину сірчаної кислоти. Вода - слабкий електроліт, дисоціює на іони водню та гідроксилу за рівнянням H2O = H+ + OH-, згідно з яким запишемо вираз константи електролітичної дисоціації води Kд = ([H+][OH-])/[H2O]. Експериментально знайдено, що константа води (Кв) при 25 оС дорівнює 10-14, тобто

Кв = Kд[H2O] = [H+][OH-] = 10-14. Якщо добавляти у воду кислоту чи луг у будь - якій кількості при 25 оС константа води (Кв) не зміниться, тобто добуток концентрації іонів водню на концентрацію іонів гідроксилу буде рівний 10-14. Так наприклад, для кислого середовища при концентрації іонів водню 10-3 концентрація іонів гідроксилу буде рівною 10-11. Для умов нейтрального середовища - [H+] = [OH-] = 10-7. Кількісною характеристикою кислотності розчинів є показник рН. рН = -lg[H+]. Використовують також поняття рОН. рОН = -lg[OH-]. Виходячи з віщесказаного, неважко показати, що рН + рОН = 14 для випадку, коли температура водного розчину дорівнює 25 оС. Всі ці рівняння вірогідні для сильно розведених розчинів, а для концентрованих розчинів замість концентрації іонів використовують поняття активності іонів (а). Потреба уведення поняття активності зв’язана з тим, що зі збільшенням концентрації іонів, зменшенням відстані між ними в розчині починає проявлятись взаємний вплив іонів один на одного таким чином, що їх концентрація здається меншою. Тобто ефективно діюча концентрація, яку називають активністю (а), та аналітична концентрація (m – моляльність [моль/кг], див. задачу N 69) відрізняються між собою. Зв’язок між активністю та концентрацією визначається рівнянням **a=m** де ****- середній коефіцієнт активності. Питання, що пов’язані з активністю електролітів, активністю іонів, коефіцієнтами активності окремих іонів та середнім коефіцієнтом активності електролітів, є предметом тривалих і непростих досліджень на експериментальному та теоретичному рівні і виходять за рамки програми цього курсу. Середній коефіцієнт активності розглядається як показник, який ураховує сумарну активність окремих іонів в електроліті. Середній коефіцієнт активності визначається здебільшого експериментально і наведений в довідниках у вигляді таблиць для різних електролітів залежно від їх концентрації. Загальний характер зміни середнього коефіцієнта активності від концентрації ілюструє рисунок, що наведений нижче.

****

**1,0**

**m**

Ураховуючи вищесказане, виходить, що для розрахунку властивостей розчинів потрібно користуватися значеннями активності, а не концентрації. Тому, наприклад, рН розчину сильного електроліту розраховується за формулою **pH = -lg(аН+) = -lg(mH+ ).**

Для слабких електролітів концентрації іонів малі, тому **** До того ж для слабких електролітів концентрація іонів водню (**mH+**) зв’язана з концентрацією слабкої кислоти (**m**) рівнянням **mH+= m** (див. задачу N 125), а тому формула для розрахунку рН слабкої кислоти буде мати вигляд **pH = -lg(mH+) = -lg(m).** Тепер виконаємо розрахунок показника рН розчину 0,01 мас.% H2SO4. На 99,99 г припадає 0,01 г H2SO4, а на 1000 г (див. задачу N69) , виходячи з пропорції, (1000****0,01)/99,99 = 0,1 (г кислоти)/(кг води) або **m = 0,1/98 = 1,0210-3** моль/кг, через те, що кислота двоосновна, буде **mH+ = m** **1,0210-3 2,0410-3**  г-екв/кг. Середній коефіцієнт активності (****) (див. довідник ст. 131) для розчину сірчаної кислоти концентрацією 0,001 моль/кг буде рівним 0,830. Розрахуємо рН розчину, використавши формулу розрахунку для сильної кислоти.

**pH = -lg(mH+ ) = -lg(2,0410-3) = 2,77.** (відповідь – рН = 2,77)

**Задача N129. Розрахувати рН водного розчину оцтової кислоти з мольною часткою кислоти N = 0,001. (відповідь – рН = 2,97)**

Подібна задача. Див. задачу N128, а також задачу N69 для розрахунку моляльної концентрації за мольною часткою.

**Задача N130. Розрахувати іонну силу водного розчину FeCl3  концентрацією 0,2 моль/л. (відповідь – 1,2)**

Подібна задача. Розрахувати іонну силу водного розчину Al2(SO4)3 концентрацією 0,1 моль/л.

**Іонна сила** дорівнює напівсумі добутків концентрацій іонів на їх заряди в квадраті. Це правило це в математичній формі можна записати так **I = 1/2,**  де c – концентрація іонів, Z – заряд іона. Знайдемо іонну силу 0,1 М водного розчину Al2(SO4)3. Ця сіль розчинна у воді і повністю дисоціює за рівнянням Al2(SO4)3 = 2Al3+ + 3SO42- . З останнього рівняння видно, що концентрація іона алюмінію буде удвічі більшою, ніж концентрація солі, а саме, 0,2 г-іон/л, а концентрація сульфат - іона у три рази більшою, а саме, 0,3 г-іон/л. Тепер знайдемо іонну силу цього розчину, урахувавши заряди іонів:

**I = 1/2 = ½( 0,2.** (відповідь – 1,5).

**Задача N131. Розрахувати питому електропровідність розчину, якщо опір цього розчину, який виміряний за допомогою посудини з константою, рівною 1,5 м-1, складає 5250 Ом.**

**(відповідь – 2,8610-4 Смм-1)**

Подібна задача. Яка константа посудини для вимірювання електропровідності розчинів, якщо вона заповнена стандартним розчином 0,01 моль/л KCl при 25 оС і має опір 325 Ом? Опір (R) зв’язаний з питомим опором (), довжиною провідника (L) та його площею (s) рівнянням **R = (LS.** Показник, зворотний питомому опорові, називають питомою електропровідністю (): **= 1/.** Ураховуючи останні два рівняння, можемо записати: **= 1/ RLS** Звідси розмірність питомої електропровідності буде: **= 1/Омсм/см2 = [Ом-1см-1]** або в СІ - **[Смм-1].**  Методика вимірювання опору провідників другого роду, а це найчастіше рідини, має свої особливості, які полягають у тому, що потрібно зафіксувати певні геометричні розміри рідини, підвести до неї вимірювальні електроди, зафіксувати певну температуру та інше. Для цього найчастіше використовують спеціальну посудину , яка має платинові електроди, що розміщені в скляному корпусі так, щоб можна було цю посудину розмістити в термостаті для вимірювання електропровідності при заданій температурі. Якщо узяти дві платинові пластинки розміром 1 см2 , зафіксувати відстань між ними 1см, помістити між ними рідину і поміряти опір, то показник, зворотний цьому значенню опору, і буде питома електропровідність розчину. Проблема полягає в тому, що виготовити таку посудину з точними геометричними розмірами та ще й так, щоб ці розміри не змінювались зі зміною температури, технічно складно. Тому виготовляють посудину з розмірами, що зручні для роботи в якомусь конкретному випадку, а константу такої посудини вимірюють для кожної посудини окремо. Константа посудини (k) за фізичним змістом дорівнює відстані між платиновими електродами, що поділена на їх площу: **k =LS = см/см2 = [см-1].** Для вимірювання константи посудини в неї наливають розчин з відомою електропровідністю, так званий стандартний розчин, значення електропровідності (**ст.**) якого беруть із довідника, вимірюють йього опір (**Rст.**) і обчислюють значення константи посудини за формулою  **k = ст. Rст..** Якщо відома константа посудини, то для розрахунку питомої електропровідності потрібно розділити цю константу на значення опору, що виміряли **= k/ R.** Тепер можливо розв’язати задачу. Візьмемо з довідника (ст. 119) значення питомої електропровідності для розчину 0,01 моль/л KCl при 25 оС, яка складає 0,1413 См/м та розрахуємо константу посудини:

**k = ст. Rст. = 0,1413 м-1.** (відповідь - k = 45,9 м-1).

**Задача N132. Як змінюється питома електропровідність електролітів зі збільшенням їх концентрації? (відповідь – питома електропровідність зі збільшенням концентрації електроліту спочатку зростає, а потім для великих концентрацій зменшується)**

Подібна задача. Який характер залежності питомої електропровідності від температури та концентрації? Значення питомої електропровідності провідників другого роду (електролітів) коливається в дуже широких межах залежно від природи електроліта та розчинника. Але навіть для провідників другого роду з великою питомою електропровідністю, таких як концентровані розчини сильних кислот, лугів та солей, вона набагато менша, ніж у металів – провідників першого роду. Наприклад, для розчину сірчаної кислоти у воді концентрацією 10 моль/л при 25 оС вона складає наближено 0,1 Ом-1см-1, тоді як для міді питома електропровідність за цих умов наближено дорівнює 0,5****106 Ом-1см-1. І ще є одна суттєва відмінність між цими класами провідників: зі збільшенням температури питома електропровідність провідників другого роду (як і напівпровідників) зростає, а першого роду - зменшується. Характер залежності питомої електропровідності деяких електролітів (****) від їх концентрації (С) у воді ілюструє рисунок, який наведений нижче.

****

**H2SO4**

**KCl**

**CH3COOH**

**С**

На цьому рисунку видно, що питома електропровідність слабких та сильних електролітів спочатку зі збільшенням їх концентрації зростає, і якщо розчиннісь електроліту у воді велика (сірчана та оцтова кислоти), то ця залежність має екстремум. Зменшення питомої електропровідності при великих концентраціях електролітів є наслідком взаємного впливу іонів один на одного. Сьогодні теорія сильних та слабких електролітів не може описати ці залежності кількісно з урахуванням складу, природи електролітів та розчинників, а тому часто для дослідних і технологічних цілей питому електропровідність розчинів визначають експериментально. Зі збільшенням температури питома електропровідність розчинів електролітів зростає внаслідок зменшення в’язкості розчину. (відповідь – залежність питомої електропровідності від концентрації електролітів часто носить екстремальний характер, а зі збільшенням температури питома електропровідність електролітів завжди зростає).

**Задача N133. Як змінюється молярна електропровідність електролітів з ростом їх концентрації? (відповідь – зменшується)**

Подібна задача. Який характер залежності молярної електропровідності розчинів слабких та сильних електролітів від розведення їх розчинів? Для вивчення природи електролітів більш інформативною, ніж питома електропровідність, є еквівалентна або молярна електропровідність (поняття г-еквівалент та г-моль збігаються у найпростішому випадку: коли електроліт розпадається на два однозарядні іони). **Молярна електропровідність()** - електропровідність розчину, що вміщує 1 моль електроліту і розташовується між електродами, відстань між якими 1 см. Еквівалентна електропровідність зв’язана з питомою рівнянням  **** де ****– розведення (кількість см3 розчину, в якому міститься 1 моль електроліту) або це величина обернена концентрації електроліту: **1/C = л/моль; C = cм3/моль.**

** = = (1000C = см3/(мольОмсм) = Ом-1см2моль-1.**  На ****впливає природа електроліту та ступінь дисоціації. Вплив концентрації (розведення) на молярну електропровідність слабких та сильних електролітів ілюструє рисунок, що наведений нижче. Як видно з цього рисунку, молярна електропровідність сильних та слабких електролітів зі збільшенням розведення (зменшенням концентрації) зростає, досягаючи якогось певного значення, відмінного для кожного електроліту в даному розчиннику при певній температурі. Позначають цю величину **o** і називають **граничною молярною електропровідністю електроліту**. За **** для будь - якої концентрації слабкого електроліту і **o** можна розрахувати ступінь дисоціації (****) слабкого електроліту при цій концентрації: **o** ****

**сильного**

**o**

**o**

**слабкого**

****

Для сильних електролітів існує залежність, яку називають формулою Кольрауша:

**o**  **- a,** де **a** – константа, яка залежить від природи електроліту і розчинника.

Тобто залежність **f()** є лінійною для сильних, а для слабких електролітів вона не має лінійного характеру (див. рисунок нижче). Це одна із ознак, за допомогою якої можна відрізнити сильний електроліт від слабкого. Екстраполяція експериментальних даних значень ****на вісь ординат нульову концентрацію електроліта, як це показано на рисунку дає можливість знаходити **o,** яка є характерною для певного електроліта в якомусь розчиннику при певній температурі. Величини **** та **o** зі збільшенням температури завжди зростають і можуть бути розраховані за рівнянням **tt – 25)**де **t** – температура, оС; ****- для водних розчинів електролітів дорівнює наближено 0,02. (відповідь – молярна електропровідність (****) зростає зі збільшенням розведення розчину, досягаючи величини (**o**), яка є характерною для кожного електролиту в даному розчиннику при певній температурі)

****

**o для сильного**

**для слабкого**

****

**Задача N134. Що показують числа переносу іонів? (відповідь – числа переносу іонів показують, яку частку електричного струму переносять іони даного виду)**

Подібна задача. Розрахувати граничну молярну електропровідність водного розчину KCl при 25 оС за допомогою значень граничної іонної електропровідності, що узяті з довідника. Як було показано вище, молярну електропровідність електроліту (****) та граничну молекулярну електропровідність електроліту (**o**) можна розрахувати, використавши залежність питомої електропровідності (****) розчинів від концентрації електроліту (**C**). За законом Кольрауша гранична молекулярна електропровідність розчину дорівнює сумі граничних електропровідностей іонів, які складають цей електроліт **oKA = oK+ + oA-.** Для того, щоб розділити граничну молекулярну електропровідність електроліту на окремі граничні іонні електропровідності, потрібно знати числа переносу іонів (катіонів та аніонів) у цьому розчині електроліту. **Числом переносу іонів називається частка електричного струму, який переноситься даним видом іонів**.Іони (катіони та аніони) в електричному полі рухаються (мігрують) в протилежних напрямках, і при цьому кожний переносить свою частку електричного струму, яка називається числом переносу. Якщо загальну кількість електричного струму, яка пройшла через розчин електроліту, прийняти за одиницю, то зв’язок між числами переносу катіона (**t+**) та аніона (**t-**) можна записати у вигляді рівняння **t+  + t-  = 1.**  Числа переносу іонів визначаються експериментально для кожного електроліту окремо, їх значення мало залежать від температури та концентрації іонів. Методика визначення чисел переносу виходить за рамки програми даного курсу. За відомими значеннями чисел переносу та граничної молекулярної електропровідності електроліту можна розрахувати граничну електропровідність окремих іонів, використавши формули **oK+ = oKA  t+; oA- = oKA  t-.** Значення граничних іонних електропровідностей для різних температур наводяться в довідниках. Нижче наводиться таблиця значень граничних іонних електропровідностей для деяких іонів при 25 оС в (См****см2)/моль.

**Li+ - 38,6 Cl- - 76,4**

**Na+ - 50,1 NO3- - 71,4**

**K+ - 73,5 1/2SO4- - 80,0**

**Ag+ - 61,9 HCOO- -54,6**

**NH4+ - 73,5 CH3COO- - 40,9**

**H+ - 349,8 OH- - 198,3**

Тепер можливо розрахувати граничну молярну електропровідність хлориду калію при 25 оС за законом Кольрауша, використавши дані з наведеної вище таблиці або узявши їх із довідника (ст.123). **oKCl = oK+ + oCl- = 73,5 + 76,4 = 150,3**  **(Смсм2)/моль.** (відповідь - 150,3 (Смсм2)/моль).

**Задача N135. Що називають абсолютною швидкістю руху іонів або рухливістю іонів? (відповідь – рухливістю іонів називають швидкість руху іонів під дією електричного поля з градієнтом потенціалу, рівним одиниці)**

Подібна задача. Який шлях пройде іон калію за рахунок його напрямленої міграції в електричному полі за 5 годин, якщо в розчин KCl при 25 оС занурити електроди на відстані 10 см та підключити їх до джерела постійного струму з напругою 30 В? У розчині іони рухаються внаслідок теплового руху всіх часток рідини за типом броуновського руху. Тобто імовірність напрямку руху кожного іона цієї миті рівноцінна у будь - якому напрямку. З накладанням на розчин електроліту електричного поля міграція іонів стає асиметричною: катіони рухаються переважно в напрямку негативного електрода, а аніони - в напрямку позитивного електрода. Такий рух іонів називають міграцією іонів в електричному полі, за рахунок якої кожний іон проходить деякий шлях залежно від його рухливості та градієнта електричного поля. Градієнт електричного поля визначається як напруга, що прикладена до електродів та поділена на відстань між електродами (В/см або в СІ В/м). **Абсолютною швидкістю іонів (рухливістю іонів) називають швидкість міграції іонів під дією градієнта потенціалу в 1 В/см.** Рухливість катіонів та аніонів позначають буквами **u+** та **u-**, відповідно.Зв’язок між рухливістю іонів та межовою іонною електропровідністю випливає з рівнянь **u+** = **oK+/F, u-** = **oA-/F,** де **F** - число Фарадея (96500 Кл/моль або (А****с)/моль). Розмірність рухливості іонів буде:

**u** = **o/F = =(см2/(Оммоль))/((Ac)/моль) = см2/(ОмАс) = =[см2/(Вс)]** або в СІ **[м2/(Вс)].**  Розв’яжемо тепер задачу, вирахувавши рухливість іона калію: **u+** = **oK+/F = 73,5/96500 = 7,6210-4 см2/(Вс),** градієнт потенціалу: **dE/dl = 30/10 = 3 B/см** і шлях, який пройде іон калію в результаті його міграції за 5 годин (t = 5 ****60 = 300 c) в електричному полі (L):

**L = u+ dE/dlt = 7,6210-4см.** (відповідь – 0,69 см)

**Задача N136. Яка причина великої частоти нещасних випадків там, де є джерела електричного струму і розчини, не зважаючи на те, що електропровідність розчинів на 5 – 6 порядків нижче порівняно з провідниками першого роду? (відповідь – переважно це необережність і випадкове створення великої площі контакту постраждалих з розчинами (водою чи вологими предметами) та провідниками електромережі)**

Подібна задача. Що таке **крокова напруга** ( російською мовою - шаговое напряжение), яка найчастіше є причиною нещасних випадків у побуті та на виробництві? Виникнення крокової напруги тісно пов’язане з електропровідністю електролітів. Як випливає із закону Ома, потужність (W) теплової енергії, що вилучається в результаті проходження електричного струму (I) будь- яким об’єктом, прямо пропорційна квадратові напруги (U), що прикладена до об’єкту, і зворотна його опору (R): W = U2/R. Опір об’єкту тим менший, чим більша площа його контакту з провідником (див. задачу N131). Частою причиною нещасних випадків є виникнення контакту постраждалих від електричного струму з вологою землею та провідниками електромережі. Але нещасні випадки трапляються і без контакту постраждалих з провідниками електромережі, а є наслідками крокової напруги. Варіантів виникнення крокової напруги безліч, суть полягає в тому, що не тільки самі носії напруги (провідники, трансформатори і т.ін.) є небезпечними, але й будівлі, в яких вони розміщені, і навіть земля навколо цих об’єктів небезпечна, особливо при великій вологості. Механізм виникнення крокової напруги пояснимо спрощеною схемою, яка ілюструє випадок обриву дроту високовольтної лінії електропередачі (наприклад, з напругою 50000 В). Якщо вологість грунту така, що градієнт потенціалу становить, наприклад, 5000/5 = 1000 B/м, то шансів вижити у Об’єкта -1 мало, тому що при довжині його кроку 0,5 м на нього діє потенціал (крокова напруга) наближено рівний 500 В. Трохи більше шансів у Об’єкта -2, який намагається на одній нозі скакати в напрямку, протилежному місцю падіння дроту. Зауважимо, що обидва Об’єкти **не мають безпосереднього контакту з дротом**, а знаходяться в зоні дії градієнта потенціалу. (відповідь – крокова напруга - це результат дії градієнта потенціалу, який виникає під час протікання електричного струму провідником).

**опора ЛЕП**

**обірваний дріт**

**Е,В градієнт потенціалу**

**50000 Об’єкт - 1**

**Об’єкт - 2**

**1 2 3 4 5 м**

**рівень землі**

**місце падіння дроту dl1dl2**

**Задача N137. Що називають електродним потенціалом?**

**(відповідь – електродним потенціалом називають різницю потенціалів, що виміряна відносно потенціалу водневого електрода)**

Подібна задача. Який механізм виникнення електродного потенціалу? Якщо занурити металеву пластинку у воду або будь-який розчин, то на межі поділу між пластинкою та шаром розчину, який примикає до цієї межі, виникає стрибок потенціалу. Механізм виникнення стрибка потенціалу пояснимо за допомогою схеми, яка наведена нижче.

Іони металу під дією розчинника виходять із складу кристалічної решітки металевої пластини та переходять у розчин, придаючи йому позитивний заряд. Електрони, які остаються внаслідок іонізації атомів металу (Ме) за схемою Ме = Ме Z+ + ze (е- заряд електрона), створюють надлишок вільних електронів у металі і негативний заряд на поверхні металевої пластини. Рівновага в цьому процесі настає дуже швидко внаслідок того, що позитивні іони металу (Ме Z+), які перейшли в розчин, притягуються поверхнею пластини з негативним зарядом. Ця рівновага є динамічною, бо в кожну мить з одиниці поверхні пластини певна кількість іонів переходить у розчин і така ж кількість повертається в кристалічну решітку металу. На стан рівноваги можуть

впливати багато факторів. За рахунок швидкого установлення рівноваги в цьому подвійному електричному шарі зі зміною певних умов також швидко може змінюватися концентрація іонів у

**Металева**

**пластина - +**

**- +**

**- + межа поділу**

**- + розчин**

**- + іони металу**

**надлишок - +**

**вільних - +**

**електронів**

шарі електролиту, який прилягає до металевої пластини, і концентрація вільних електронів у металі. Внаслідок такого процесу на межі металу та розчину виникає стрибок потенціалу між пластиною та розчином, в який вона занурена, тобто різниця потенціалів. Абсолютне значення стрибка потенціалу виміряти неможливо, а лише його значення відносно іншого електрода. Значення електродного потенціалу розраховують за рівнянням Нернста:

**Mez+/Me** = **Mez+/Me** **+ Mez+,**  де **Mez+/Me** - електродний потенціал металу, **Mez+/Me** - стандартний електродний потенціал, який виміряний відносно водневого електрода за стандартних умов, R - універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль****К)), T - температура (К), z - заряд іону металу, F - число Фарадея (96500 Кл ), **Mez+**  - активність іона метала у розчині. В електрохімії електродом називається система, яка складається з провідника першого та другого роду, наприклад, метал, що занурений в розчин електроліту, і таку систему позначають у найпростішому випадку схематично **Меz+/Me.** (відповідь – потенціал виникає на межі метал – розчин за рахунок рівноважного процесу переходу іонів металу із складу металу в розчин або навпаки переходу іонів із розчину в склад металу).

**Задача N138. Яке абсолютне значення електродного потенціалу? (відповідь – абсолютне значення електродного потенціалу виміряти та теоретично розрахувати неможливо, можливо визначити та розрахувати тільки відносне значення електродного потенціалу)**

Подібна задача. Як визначають стандартні електродні потенціали? Стандартні електродні потенціали (**Mez+/Me**) є складовою частиною електродного потенціалу (**Mez+/Me**), як це виходить з формули Нернста. Їх значення визначають, порівнюючи з потенціалом іншого електрода, який так і називається електродом порівняння. Електродні потенціали різних електродів визначають відносно водневого електроду, значення потенціалу якого за ст.ум. приймається рівним нулеві. Цей електродний потенціал називають **стандартним електродним потенціалом** та позначають **Mez+/Me**. Значення стандартних електродних потенціалів заносять у довідники (див. довідник ст. 143 – 147), вони є однією з важливих характеристик металів (інколи їх ще називають рядом напруг металів). Далі побачимо, що електродні потенціали виміряні не тільки для металів, але і для інших об’єктів, класифікацію яких буде корисним вивчити за довідником. Трохи нижче розглянемо схему та приклад вимірювання електродних потенціалів відносно водневого електрода. (відповідь – стандартні електродні потенціали визначають експериментально шляхом порівняння з водневим електродом, потенціал якого за ст.ум. прийнятий за нуль)

**Задача N139. Розрахувати значення електродного потенціалу мідної пластини, що занурена в розчин 1 моль/л сульфату міді за ст.ум. (відповідь – Cuz+ = 0,297 В)**

Подібна задача. Розрахувати електродний потенціал цинкової пластини, що занурена в розчин 0,1 моль/л хлориду цинку за ст.ум. Електродний потенціал цинкової пластини (**Zn2+/Zn**) розрахуємо за допомогою рівняння Нернста, узявши з довідника значення стандартного електродного потенціалу цинку (**Zn2+/Zn = - 0,763 B** ), а також значення середнього коефіцієнта активності для розчину 0,1 моль/л ZnCl2 (****): **Zn2+/Zn** **=** **Zn2+/Zn** **+ Zn2+ =**

**= - 0,763 + (0,1В.**

(відповідь - **Zn2+В** ).

**Задача N140. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента Zn/ZnSO4//NiSO4/Ni за ст. ум. та написати хімічну реакцію, яка лежить в основі його роботи. (відповідь - E = 0,513 В; Zn + NiSO4 = ZnSO4 + Ni ).**

Подібна задача. Дати опис етапів роботи мідно - цинкового гальванічного елемента. У гальванічному елементі хімічна енергія перетворюється в електричну. Багато сучасних електронних приладів живляться за рахунок різноманітних джерел електричної енергії, в яких протікає перетворення вільної енергії Гіббса (**G** ) хімічної реакції в енергію електричного струму. Процеси, які протікають у мідно - цинковому гальванічному елементі (його часто називають елементом Якобі), найбільш вивчені і являють собою достатньо просту та наглядну модель таких електрохімічних перетворень. Елемент Якобі складається з двох електродів: мідного (**Cu2+/Cu**) та цинкового (**Zn2+/Zn**). У найпростішому випадку конструкцію такого елемента можна собі уявити у вигляді посудини, що розділена пористою перегородкою на дві частини, в одній із яких знаходиться пластинка міді та розчин сульфату міді, а в другій - пластинка цинку та розчин сульфату цинку. Схема такого елемента зображена нижче.

Якщо з’єднати цинкову та мідну пластинки провідником, то ним буде протікати струм, і навіть

світити лампочка, якщо вона розрахована на напругу, рівну наближено 1 В. При цьому електричний струм **e** (якщо його розуміти як напрямлений рух вільних електронів провідником першого роду) буде протікати від негативного цинкового електрода до позитивного мідного електрода. У фізиці та електротехніці заведено приймати за напрям електричного струму - **i** напрям від позитивного електрода до негативного, що, напевно, є історичною помилкою. Таку схему гальванічного елемента в електрохімії записують так **Zn/Zn2+//Cu2+/Cu.** Пористу перегородку зображають у вигляді двох ліній (//). Ця пориста перегородка не дає змішуватись розчинам сульфату цинку та сульфату міді, але є проникнивою для іонів. Опис принципу дії такого та подібного до нього елемента можна розділити на окремі етапи.

**Перший етап**. Випишемо з довідника (ст. 143) стандартні електродні потенціали цинку та міді, а також реакції, які там наводяться.

**e i**

**“-“ “+”**

**Zn Cu**

**Zn2+**

**SO42-**

**ZnSO4  CuSO4**

**Zn2+/Zn-** **Zn2+/Zn =- 0,763 В; Zn2++2e = Zn;**

**Cu2+/Cu-** **Cu2+/Cu = 0,337 В; Cu2+ + 2e = Cu;**

Тепер складаємо схему елемента, урахувавши, що більш негативний електрод (з меншим електродним потенціалом) записується ліворуч:

**“-“ Zn/Zn2+//Cu2+/Cu “+”**

**е**

Внаслідок більш високої хімічної активності цинку (стандартний електродний потенціал його менший, ніж у міді) іони цинку інтенсивніше переходять у розчин порівняно з іонами міді, а тому концентрація вільних електронів у кристалічній пластинці цинку вища. З’єднаємо умовно провідником цинковий та мідний електроди і покажемо напрям руху ним електронів, урахувавши, що електрони рухаються від електрода негативного (Zn) до позитивного (Cu).

**Другий етап**. Внаслідок зменшення концентрації вільних електронів у цинковій пластинці порушиться рівновага на межі поділу цинкова пластина – розчин, і іони цинку із складу кристалічної решітки цинкової пластинки будуть переходити в розчин. Маса цинкової пластинки буде зменшуватись, тобто атомарний цинк буде окислятися до іонів цинку за реакцією

**Zn – 2e = Zn2+.** Реакція на цинковій пластинці протікає в зворотному напрямку, як це написано в довіднику. В електрохімії електрод, на якому протікає процес окислення, називається **анодом**, а той електрод, на якому протікає процес відновлення, називається **катодом**. Надалі покажемо, що знак заряду електрода в електрохімії “-” чи “+”, на відміну від електротехніки, не є достатньою умовою, щоб називати електрод катодом чи анодом, назва електрода визначається по тому, який процес окислення чи відновлення протікає на електроді. Потенціал мідного електрода внаслідок переходу до нього електронів від цинкового буде зміщуватись у напрямку негативного, що порушить рівновагу в подвійному електричному шарі і спричинятиме перехід іонів міді в склад мідної пластинки. Маса мідної пластинки буде зростати внаслідок відновлення іонів міді за реакцією **Cu2+ + 2e = Cu.** Іони міді відновлюються, тому мідний електрод є катодом. Внаслідок цих процесів в об’ємі електроліту навколо цинкового електрода будуть накопичуватись позитивні іони цинку, а у мідного – негативні у вигляді сульфат – іонів. Таке просторове накопичення зарядів протилежних знаків у різних об’ємах електроліту неможливе, тому іони будуть рухатись (мігрувати) один назустріч іншому через пористу перегородку, створюючи електричний струм у загальному об’ємі електроліту. Відзначимо ще раз, що зовнішньою частиною кола гальванічного елемента (провідником першого роду) мігрують електрони в одному напрямку, а внутрішньою частиною кола (в об’ємі електроліту) мігрують іони в різних напрямках. Сила струму у цілому буде залежати від багатьох факторів, але переважно від різниці потенціалів між електродами і опорів провідників першого та другого роду. Для того, щоб визначити рівняння реакції, яке лежить в основі роботи мідно – цинкового елемента, підсумуємо реакції, що протікають на аноді та катоді і запишемо їх у вигляді іонного скороченого рівняння, іонного повного рівняння, додавши в ліву та праву частини сульфат – іон, а також рівняння в молекулярній формі.

**А “-”** **Zn – 2e = Zn2+**

**K “+”Cu2+  + 2e = Cu**

Реакція в іонному скороченому вигляді: **Zn + Cu2+= Zn2+ +Cu;**

Реакція в іонному повному вигляді: **Zn + Cu2++ SO42-= Zn2+ + SO42- +Cu;**

Реакція в молекулярній формі:  **Zn + CuSO4 = ZnSO4  + Cu.**

Як видно з цих рівнянь, роботу мідно – цинкового гальванічного елемента ілюструє окисно – відновне рівняння, згідно з яким іони міді окислюють цинк до іонів цинку. Така реакція буде протікати і в тому випадку, коли, наприклад, занурити цинкову пластинку в розчин мідного купоросу. Принципова відміна цього прикладу від гальванічного елемента полягає лише в тому, що в останньому процеси окислення цинку та відновлення іонів міді просторово відділені один від другого. За рахунок вільної енергії Гіббса цієї реакції (**G**) буде світити електрична лампочка чи працювати будь-який інший споживач електричної енергії.

**Третій етап**. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента (E) завжди позитивна, а тому її розраховують як різницю між значеннями електродних потенціалів позитивного (точніше з більшим потенціалом) та негативного (з меншим потенціалом) електродів гальванічного елемента за рівнянням

**E =**  **-**  **.**  ЕРС мідно – цинкового елемента за ст. ум. (Ео) буде рівною **Eo =** **Cu2+/Cu -** **Zn2+/Zn = 0,337 –(- 0,763) = 1,1 В.**

Для розрахунку значення ЕРС елемента за умов, відмінних від стандартних (Е), використаємо значення електродних потенціалів міді та цинку з рівняння Нернста (див. задачу N139):

**E =** **Cu2+/Cu** **-** **Zn2+/Zn** **=**

**=** **Cu2+/Cu** **+ Cu2+ - (****Zn2+/Zn** **+ Zn2+) = = Eo + .**

**Задача N141. Розрахувати за ст.ум. ЕРС та написати реакцію, яка протікає на аноді при роботі гальванічного елемента Hg, Hg2Cl2/Cl-//Fe2+,Fe3+/Pt/.**

**(відповідь - Eo = 0,503 В; реакція на А”-”: Hg2Cl2 + 2e = 2Hg +2Cl-)**

Подібна задача. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента Pt,H2/H+//Cu2+/Cu за ст.ум. та написати реакцію, яка лежить в основі його роботи. У довіднику на ст. 143 – 147 наведені стандартні електродні потенціали для різних класів електродів. Розглянемо роботу тільки деяких типів електродів. **Електроди 1го роду** – це такі електроди, які працюють за рахунок обміну катіонами чи аніонами безпосередньо між електродом та розчином. Такими електродами, наприклад, є мідний (**Cu2+/Cu**), селеновий (**Se2-/Se**), для яких за рівнянням Нернста (див. задачу N 139) можна записати вирази для електродних потенціалів, відповідно:

**Cu2+/Сu** **=** **Cu2+/Сu** **+ Cu2+,**

**Se2-/Se** **=** **Se2-/Se** **- Se2-.**

**Електроди 2го роду** складаються із металу, що покритий сполукою цього металу з низькою розчинністю в розчині, який містить аніони цієї сполуки. Прикладом такого електрода є каломельний електрод, який являє собою ртуть, на поверхні якої знаходиться каломель (сіль Hg2Cl2, яка погано розчинна у воді) у контакті з розчином, що містить аніони хлору (Cl-). Схематично цей електрод записують так **Hg,Hg2Cl2/Cl-**, а вираз для розрахунку значення електродного потенціалу буде мати вигляд

**Hg,Hg2Cl2/Cl-**  **=**  **Hg,Hg2Cl2/Cl-**  **- Cl- .**

**Газові електроди** являють собою металічну пластину (найчастіше платинову), яка занурена в розчин електроліту, пластина і розчин знаходяться в контакті з газом, який безперервно продувається через розчин у режимі дрібних бульбашок. Типовим прикладом такого газового електрода є електрод, схему якого записують так **Pt,H2/H+**, а вираз для розрахунку значення електродного потенціалу має вигляд **Pt,H2/H+**  **=**  **Pt,H2/H+**  **+ H+ - H2;**

де **PH2** – тиск газоподібного водню, який подається в систему.

**Окисно – відновні електроди** (редокс-електроди) - це такі, в яких матеріал електрода не змінюється, а тільки забезпечує передачу електронів для окисно – відновних реакцій, що протікають у розчині. Прикладом такого електрода може бути платинова пластина, що занурена в розчин, в якому є катіони заліза з різними ступенями окислення (Fe3+ та Fe2+), такі електроди схематично записують **Pt/ Fe3+ ,Fe2+,** а вираз для розрахунку значення електродного потенціалу має вигляд

**Pt/Fe3+,Fe2+**  **=**  **Pt/Fe3+,Fe2+**  + **  .**

Тепер розв’яжемо подібну задачу за допомогою схеми, що наведена в задачі N 40, але уже без детальних пояснень.

**Перший етап.**  **Pt,H2/H+** **-** **Pt,H2/H+**  **= 0,000 В; H+ + e = 1/2H2;**

**Cu2+/Cu-** **Cu2+/Cu  = 0,337 В; Cu2+ + 2e = Cu;**

**“-“ .** **Pt,H2/H+//Cu2+/Cu “+”**

**е**

**Другий етап**.  **А “-”** **H2 - 2e = 2H+**

**K “+”Cu2+  + 2e = Cu**

Реакція в іонному скороченому вигляді: **H2 + Cu2+= 2H+ +Cu;**

Реакція в іонному повному вигляді: **H2 + Cu2++ SO42-= 2H+ + SO42- +Cu;**

Реакція в молекулярній формі: **H2 + CuSO4 = H2SO4  + Cu.**

**Третій етап.**

**Eo =** **Cu2+/cu -**  **Pt,H2/H+**  **= 0,337 – (0,000) = 0,337 В;**

Для розв’язання задачі цього достатньо і можна написати відповідь. (відповідь - Ео = 0,337 В; реакція, яка лежить в основі роботи елемента: H2 + CuSO4 = H2SO4  + Cu).

Але використаємо цей приклад ще й для того, щоб пояснити, як можна виміряти стандартний електродний потенціал мідного електрода, за допомогою водневого як електрода порівняння. Вираз ЕРС гальванічного елемента, який складається із водневого та , наприклад, мідного електродів можна записати у вигляді

**E =** **Cu2+/Cu** **-**  **Pt,H2/H+**  **+**  **=**

**=** **Cu2+/Cu + Cu2+ - (** **Pt,H2/H+**  **+ H+ + +H2 ).**

Якщо вимірювання провести за ст.ум., а саме, тиск газоподібного водню підтримувати рівним 1 атм, активності іонів міді та водню також зробити рівними одиниці, то всі члени рівняння зі знаком Ln будуть дорівнювати нулеві (Ln1 = 0). Стандартний електродний потенціал водневого електрода за умови дорівнює нулеві, і тоді вираз для ЕРС такого елемента буде мати вигляд **E = Eo**  **=** **Cu2+/Cu.** Отже, ЕРС елемента, що виміряна, буде рівною стандартному електродному потенціалові мідного електрода. На практиці електродом порівняння може бути не тільки стандартний водневий електрод, а і інші електроди, наприклад, каломельний (**Hg,Hg2Cl2/Cl-).**

**Задача N142. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента**

**Zn/Zn2+//Cl-/Hg2Cl2,Hg за ст.ум. та визначити, яка реакція буде протікати на катоді цього елемента під час його роботи.**

**(відповідь – Ео = 1,031 В, реакція на катоді: Hg2Cl2 + 2e = 2Hg + 2Cl-)**

Подібна задача. Див. приклади до задач NN 140 та 141.

**Задача N143. Написати хімічну реакцію, яка лежить в основі роботи гальванічного елемента Pt/H2/H+//Fe3+,Fe2+/Pt, та визначити, як буде змінюватись (збільшуватись чи зменшуватись) ЕРС елемента зі збільшенням концентрації іонів водню. (відповідь - реакція: H2 + 2Fe3+ = 2H+ + 2Fe2+; ЕРС буде зменшуватись)**

Подібна задача. Див. приклади до задач NN 140 та 141.

**Задача N144. Розрахувати, як зміняться маси катода та анода гальванічного елемента, який складається із мідного та срібного електродів, під час його роботи протягом 10 годин і силі струму 0,01 А. (відповідь – маса аноду зменшиться на 0,119 г , а маса катоду зросте на 4,03 г)**

Подібна задача. Див. приклад до задачі N 140 та приклади розв’язання задач з використанням законів Фарадея, які будуть розглянуті нижче (наприклад, зад. N 150).

**Задача N145. Визначити за допомогою значень стандартних електродних потенціалів, в якому напрямку (прямому чи зворотному) буде протікати окисно - відновна реакція Cu + Fe2+ = Cu2+ + Fe, і розрахувати константу рівноваги цієї реакції (Ка) за ст.ум. (відповідь – у зворотному, Ка = 1,991026)**

Подібна задача. Розрахувати за ст.ум. константу рівноваги реакції, яка лежить в основі роботи гальванічного елемента Якобі. Із задачі N140 витікає, що в основі роботи гальванічного елемента Якобі лежить реакція **Zn + Cu2+= Zn2+ +Cu.** Ця реакція протікає самодовільно в прямому напрямку (зліва направо) завдяки тому, що стандартний електродний потенціал міді (0,337 В) вищий, ніж цинку (- 0,763 В), а тому іони міді є сильнішим окислювачем ніж іони цинку. Іони міді окислюють атомарний цинк до іонів цинку. Для цієї реакції можна записати вираз константи рівноваги (Ка) через активності іонів цинку та міді: **Ka =  .** Запишемо також вираз ЕРС для цього елемента (див. задачу N 140): **E =** **Cu2+/Cu** **-** **Zn2+/Zn** **=**

**=** **Cu2+/Cu** **+ Cu2+ - (****Zn2+/Zn** **+ Zn2+).**

Коли буде протікати така реакція в гальванічному елементі, то з наближенням до стану рівноваги будуть змінюватись концентрації іонів цинку та міді, а ЕРС елемента наближатися до значення, рівного нулеві. У стані рівноваги Е = 0, отже, для цього стану можна записати  **0 = Е =** **Cu2+/Cu** **-** **Zn2+/Zn** **=**

**=** **Cu2+/Cu** **+ Cu2+ - (****Zn2+/Zn** **+ Zn2+);**

або **Еo  =** **Cu2+/Cu** **-** **Zn2+/Zn**  **==Ka.**

Тепер є можливість розв’язати задачу, урахувавши, що для елемента Якобі (див. задачу N 140) Ео = 1,1 В.

**Ka = Еo; Ka = 1,1; Ka = 1,711037.**

(відповідь - Ka = 1,711037)

**Задача N146. Які дані потрібні для розрахування основних термодинамічних параметрів (G, H та S) хімічної реакції, яка лежить в основі роботи гальванічного елемента? (відповідь - Ео та залежність ЕРС елемента від температури)**

Подібна задача. Розрахувати основні термодинамічні параметри хімічної реакції, яка лежить в основі роботи елемента Якобі, для якого температурний коефіцієнт ЕРС (dE/dT) дорівнює - 4,3****10-4 В/K . У розділі “Хімічна рівновага” (задача 43) розглянуто умови рівноваги в системах при Р=const і в зв’язку з цим рівняння dG = -SdT + vdP. Звідси можна записати за умови, що Р=const: **(dG/dT)р = -S** або для хімічної реакції **(d****G/dT)р = -****S.**  Підставимо цей вираз для зміни ентропії в рівняння Гіббса **G = H - TS** і одержимо рівняння Гіббса-Гельмгольця:**G = H + T(d****G/dT)р.**  Зробимо деякі висновки щодо термодинаміки гальванічного елемента, базуючись на тому, що розглянуто в цьому розділі та попередніх. Максимально корисна робота (А), яку може виконати система, дорівнює зменшенню (утраті) ізобарного потенціалу системи **G = zFE; **

**Go = - zFEo;**

**d****G/dT= -z F dE/dT;**

**So =**  **z F dEo/dT;**

** Ho= Go + TSo.**

Тепер можливо розв’язати задачу, урахувавши те, що для елемента Якобі Ео =1,1 В.

**Go  = - zFEo = - 2965001,1 = -212300 Дж/моль;**

**So =**  **z F dEo/dT = 296500(-4,310-4) = -83 Дж/(мольК);**

**Ho = Go + TSo  = -212300 + 298(-83) = -237034 Дж/моль = = -237 кДж/моль.**

(відповідь -Go  = -212 кДж/моль;So = -83 Дж/(мольК); Ho = -237 кДж/моль ).

Аналізуючи рівняння, що наведені вище, можна вивести рівняння Гіббса-Гельмгольця для реакції, яка протікає в гальванічному елементі, у вигляді

**G = zFE = -H + zFT(dE/dT)p. **

Як витікає з другого закону термодинаміки, не всю енергію (-H) хімічної реакції можна використати для одержання корисної роботі (A). Частину енергії неможливо використати навіть теоретично, тому що вона обов’язково розсіюється в навколишньому середовищі (TS), збільшуючи його ентропію. Всі енергетичні установки мають коефіцієнт корисної дії менше одиниці. Винятком із цього правила можуть бути деякі гальванічні елементи. Коефіцієнт корисної дії деяких гальванічних елементів теоретично може бути більше одиниці, як це витікає з рівняння Гіббса-Гельмгольця. Справа в тому, що ті гальванічні елементи, для яких відношення dE/dT < 0, під час своєї роботи охолоджуються і можуть черпати теплоту з навколишнього середовища, перетворюючи її в корисну роботу. Тому є багато пристроїв, які для своєї роботи споживають дуже малу кількість електричної енергії, наприклад, електронні наручні годинники , що працюють від хімічних джерел електричного струму. Джерелами електричного струму в таких пристроях є електрохімічні елементи, які перетворюють хімічну енергію в електричну, але додатково можуть перетворювати в електричну ще і енергію, яка надходить до них у вигляді теплоти із зовнішнього середовища. Наприклад, гальванічний елемент, який живить наручний годинник, нагрівається теплотою руки, і ця енергія може частково перетворюватись у вільну енергію Гіббса, підвищуючи коефіцієнт корисної дії електрохімічного джерела струму у цілому.

**Задача N147. Яка ЕРС гальванічного елемента, що складається з двох мідних електродів, якщо концентрація CuSO4 коло одного електрода дорівнює 0,1, а коло другого - 1,0 моль/кг ? (відповідь - Е=0,013 В)**

Подібна задача. Розрахувати ЕРС срібного концентраційного елемента, якщо концентрація AgNO3 коло одного електрода має значення 0,1 , а коло другого - 0,01 моль/л. Концентраційними гальванічними елементами називаються такі, в яких електроди однакової природи, а відрізняються тільки активностями (концентраціями) електролітів коло електродів. Наприклад, срібний концентраційний елемент **Ag/AgNO3//AgNO3/Ag**

**a1 < a2**

**Ag+/Ag** **=**  **Ag+/Ag** **+ 2 ;**

**Ag+/Ag** **=**  **Ag+/Ag** **+ 1;**

**E** **=** **Ag+/Ag** **-** **Ag+/Ag** **=**

**=(** **Ag+/Ag** **+ 2 ) – (** **Ag+/Ag+ 1) =**

**=****.**

Тепер можна розрахувати ЕРС срібного концентраційного елемента.

**E**  **=**  **=****=** =

**= 0,054 B.** (відповідь – 0,054 В)

**Задача N148. Які задачі можна розв’язувати на практиці, вимірюючи електродні потенціали? ( відповідь – перелік задач, які розв’язуються за допомогою потенціометричної методики дуже великий, але, переважно, це вимірювання концентрації різних речовин у розчинах)**

Подібна задача. Приклади потенціометричного вимірювання. Для потенціометричного вимірювання використовують різноманітні електроди, які, як правило, є селективними для певних видів іонів, стійкими в різних середовищах і можуть довго працювати без зміни своїх характеристик. Основною зручністю потенціометричного вимірювання концентрації різних речовин є те, що результат під час них одержується у вигляді електричної величини (ЕРС), яку легко обробляти сучасними засобами автоматики, та оперативно приймати рішення про потребу зміни параметрів процесу тощо. Прикладом такого селективного електрода є скляний електрод, який використовується для вимірювання рН розчинів і є селективним відносно іонів водню (тобто таким, на значення електродного потенціалу якого впливає концентрація тільки іонів водню в розчині і не впливає концентрація інших іонів). Скляний електрод являє собою пустотілу кульку, що виготовлена із спеціального виду скла, яке є проникним для іонів водню і не проникним для інших іонів та речовин у молекулярній формі. Це можливо завдяки тому, що несольватований розчинником іон водню має дуже малі розміри, порядку 10-11 см, тоді як всі інші іони та молекули мають розміри порядку 10-8 см. Схема скляного електроду зображена на рисунку нижче.

**скляний електрод**

**хлорсрібний електрод (Ag,AgCl/Cl-)**

**розчин HCl (0,1 н)**

**кулька із скла, проникного для Н+**

**розчин, що досліджується**

У середині кульки з проникного для іонів водню скла знаходиться розчин соляної кислоти, в яку занурюється хлорсрібний електрод (електрод другого роду). Схему такого електрода можна записати у вигляді **Ag,AgCl/Cl-/скло/Н+**, де Н+ - іони у розчині, що досліджується. Електродний потенціал скляного електрода можна розрахувати, як і для інших електродів за рівнянням, що подібне до рівняння Нернста:

**скл.**  **=**  **скл.**  **+ H+ =** **скл.**  **+ H+=**

**=** **скл.**  **- H+ =** **скл.**  **– 0.059 pH.**

Як видно з останнього рівняння, електродний потенціал скляного електрода є лінійною функцією рН розчину, що дає можливість побудувати на його основі відносно прості прилади для вимірювання рН розчинів. У таких приладах скляний електрод (індикаторний електрод) працює в парі з електродом порівняння (електродний потенціал якого незмінний), і вимірюється ЕРС гальванічного елемента, а шкала приладу градуюється у значеннях рН. Такі прилади називають рН-метрами. Таких приладів з різними селективними електродами, чутливими до концентрації різних іонів, на сучасному виробництві використовується дуже багато і всі вони, як правило, є надійними інструментами управління різноманітними процесами. У науково – дослідній роботі спектр таких приладів ще ширше і їх роль у наукових дослідженнях важко переоцінити. (відповідь – прикладом потенціометричного вимірювання може бути рН – метрія)

**Задача N149. Які вимоги ставлять споживачі до електрохімічних джерел струму (ХДС), що являють собою найчастіше гальванічні елементи та акумулятори електричної енергії? (відповідь – таких вимог багато, наведемо тільки основні:**

1. **Велике значення ЕРС (вона лежить у межах 1,5 – 2,1 В)**
2. **Висока питома ємність (кількість електрики, що накопичується у вигляді хімічної енергії, відносно до одиниці маси чи об’єму ХДС)**
3. **Висока питома потужність (значення ЕРС елемента, помножене на силу струму, яку елемент здатний підтримувати під час його роботи відносно одиниці маси чи об’єму ХДС)**
4. **Мінімальний відхил робочої напруги від значення ЕРС**
5. **Мінімальний саморозряд (самодовільна утрата ємності)**
6. **Відсутність у складі речовин, що здатні забруднювати навколишнє середовище під час роботи, зберігання та утилізації**
7. **Зручність та безпечність в експлуатації**
8. **Економічність)**

Подібна задача. Приклади гальванічних елементів та акумуляторів, які використовуються в побуті і промисловості. Різниця між гальванічними елементами та акумуляторами електричної енергії умовна. Акумулятори можуть багаторазово (тисячі разів) віддавати свою хімічну енергію у вигляді електричної енергії і накопичувати електричну енергію у вигляді хімічної енергії. Гальванічні елементи типу “Крона” чи “МЦ 373” є одноразовими і не здатні накопичувати електричну енергію. Історія використання гальванічних ХДС налічує уже понад 200 років, і вони залишаються актуальними і тепер. Над їх створенням, вдосконаленням та виробництвом працюють великі колективи людей в різних країнах світу. До того ж з розвитком цієї галузі є надія вирішити ряд глобальних сучасних проблем раціонального використання природних ресурсів та поліпшити екологічний стан нашої планети. Моделлю перетворення хімічної енергії в електричну і навпаки може служити все той самий елемент Якобі. У задачі N 140 розглянуто його роботу як джерела електричного струму, а тепер розглянемо, яким чином він здатний накопичувати електричну енергію у вигляді хімічної. Якщо підключити джерело постійного струму (ДПС), яке має ЕРС більшу, ніж 1,1 В, до елементу Якобі, то електрохімічні процеси на мідному та цинковому електродах цього елемента підуть у зворотному напрямку. Відмітимо, тим часом, той факт, що цей процес буде відбуватися не самодовільно, а під дією навколишнього середовища (ДПС), ізобарний потенціал системи буде зростати (G > 0). Іони цинку будуть відновлюватись до металічного цинку (маса цинкової пластини буде зростати), а мідна пластина буде окислятися (маса її буде зменшуватись), у розчині будуть накопичуватися іони міді. Пояснимо це й схемою, яка наведена нижче.

**“-“ Zn/Zn2+//Cu2+/Cu “+”**

**ЕРС > 1,1 B**

**“-“ ДПС “+”**

**е**

Процеси, які відбуваються під дією ДПС (зарядкою елемента Якобі), будуть протікати за схемою:

**К “-”** **Zn2+**  **+ 2e = Zn**

**А “+” Cu - 2e = Cu2+**

Реакція в іонному скороченому вигляді: **Zn2+ + Cu = Zn + Cu2+**

Реакція в іонному повному вигляді:  **Zn2+ + SO42- +Cu = Zn + Cu2++ SO42-**

Реакція в молекулярній формі:  **ZnSO4  + Cu = Zn + CuSO4**

Звернемо увагу на те, що негативний електрод тут названий катодом, а позитивний - анодом на відміну від того, коли описувалась розрядка (робота) елемента Якобі в задачі N 140. Ще раз нагадаємо, що електроди в електрохімії, на яких протікає процес відновлення, називаються катодом, а окислення - анодом. Тобто в акумуляторі залежно від режиму його роботи (розрядки чи зарядки) змінюється назва електродів, а ще важливіше те, що при цьому змінюється напрям струму зовнішнім та внутрішним колами системи. Елемент Якобі як ХДС практично не задовольняє ні одній із вимог, які ставлять до ХДС, що використовуються на практиці. Основна причина - це його необоротність при зарядці, яка полягає в тому, що з відновленням іонів цинку на катоді протікає паралельна реакція відновлення іонів водню. Нижче розглянемо принцип роботи ХДС, які найчастіше використовуються, а також деяких перспективних, які ще не знайшли широкого використання на практиці.

**Елемент типу “МЦ 373”**, конструкція якого схематично зображена нижче на рисунку.

**“+”**

**вугільний електрод**

**MnO2**

**NH4Cl**

**Zn**

**“-”**

Такий елемент називають марганцево – цинковим, його схематично можна записати: **Zn/NH4Cl/MnO2(C); ЕРС = 1,6 В**. Реакція, яка лежить в основі роботи елемента,

**Zn + 2MnO2 + H2O = ZnO + 2MnOOH ;**

**Свинцевий акумулятор**. З усіх відомих тепер ХДС свинцевий акумулятор є найвідповіднішим до вимог, що ставлять до ХДС, за їх сумою, лідирує уже понад 150 років і є самою масовою продукцією промисловості, що виробляє ХДС. У нього багато недоліків, але ураховуючи ту саму суму показників, поки що не з’явився достойний замінник. Він являє собою сітчасті пластини, в які запресована паста з суміші Pb, PbO2 та H2SO4. Схему елемента можна записати так  **“-“ Pb/H2SO4/PbO2,Pb “+”; ЕРС = 2,0 В**

Реакції, які протікають на електродах під час роботи та зарядки свинцевого акумулятора, зобразимо схемою:

на негативній пластині **робота**

**Pb + SO42-  - 2e PbSO4**

**Pb + SO42- + 2e**  **PbSO4**

зарядка

на позитивній пластині

**робота**

**PbO2 +4H+ +SO42- + 2e 2PbSO4 + 2H2O**

**PbO2 +4H+ +SO42- - 2e 2PbSO4 + 2H2O**

**зарядка**

сумарна реакція:

**робота**

**Pb + PbO2 + 2H2SO4 2PbSO4 + H2O**

**зарядка**

**Pb + PbO2 + 2H2SO4 2PbSO4+ 2H2O**

**Паливний елемент.** Свою назву елемент одержав від слова **паливо**, мали на увазі ті матеріали, які спалюють (C, CH4, CO, H2, CH3OH і т.ін.) з метою одержання теплоти і електричної енергії за традиційною схемою: котел – турбіна – генератор. Коефіцієнт корисної дії () такої схеми перетворення енергії природних ресурсів в електричну не перевищує 50 %, тому проблема підвищення цього показника є актуальною. Перетворення енергії природних ресурсів в електричну за допомогою паливних елементів у цьому відношенні дуже перспективне, бо  для них наближається до 100 %. До того ж, паливний елемент може бути оборотним, тобто він може бути ефективним акумулятором електроенергії. Наприклад, паливний елемент був основним джерелом енергії на американських космічних кораблях, за допомогою яких люди побували на Місяці. На цих кораблях за рахунок енергії сонячної радіації паливні елементи перетворювали воду у водень та кисень, а при потребі у великій електричній потужності за допомогою тих самих паливних елементів “спалювали” водень у кисні з одержанням електричної енергії. Накопичення та одержання енергії за рахунок розкладу води на водень та кисень і зворотна реакція є практично ідеальними в екологічному відношенні. Паливні елементи такого типу використовуються поки що дуже обмежено з різних причин, але ця тема виходить за рамки програми цього курсу. Розглянемо схему роботи воднево – кисневого паливного елемента.

**“-” ”+” пористі електроди з Ni або Pd**

**H2 O2**

**електроліт**

**H2O H2O**

Схема елемента: **“-“**  **Pt,H2/H+/O2,Pt “+”**

**робота**

Реакції на електродах:  **“-“ H2 – 2e 2H+**

**зарядка**

**робота**

**“+“ 1/2O2 + 2H+ +2e H2O**

**зарядка**

**робота**

Сумарна реакція: **H2  + 1/2O2 H2O**

**зарядка**

(відповідь – елемент МЦ 377, свинцевий акумулятор, паливний елемент)

**Задача N150. Скільки грамів срібла виділиться електролізом водного розчину AgNO3 при силі струму 1 А на протязі 1 години?**

**(відповідь – 4,03 г Ag)**

Подібна задача. В якій кількості і яка речовина виділяться на катоді та аноді електролізом водного розчину солі Na2SO4 з використанням інертних електродів при силі струму 5 А і тривалості електролізу 5 годин? **Електролізом** називається процес, під час якого хімічна реакція протікає під дією електричного струму. Опис процесу електролізу повинен висвітлювати **два** основних питання. **Перше питання**  **- що буде виділятися на катоді та аноді під час електролізу того чи іншого розчину електроліту за певних умов?** Часто в розчині електроліту присутні декілька видів катіонів та аніонів, а тому потрібно визначити, які іони будуть розряджатися під час електролізу на катоді та аноді, написати схеми електродних реакцій, а після цього розпочинати вирішення другого питання. **Друге питання полягає в тому, щоб визначити масу чи об’єм речовин, які виділяються на катоді та аноді залежно від сили струму і тривалості електролізу.** Електроліз у вигляді найпростішої схеми зображено на нижче наведеному рисунку, дамо до нього пояснення.

**“-“ “+”**

**катод анод**

**Na+ + SO42-**

**водний розчин Na2SO4**

**H+ + OH-**

Найпростіший електролізер являє собою ємність з розчином електроліту, в який занурюються два електроди. Спочатку розглянемо випадок, коли електроди інертні, тобто не окисляються і не відновлюються під дією електричного струму, наприклад, платинові чи вугільні. До електродів підключається джерело постійного струму, завдяки якому в розчині створюється градієнт електричного поля. Під дією цього поля іони рухаються (мігрують) в розчині відповідно до знака їх заряду, а саме, катіони до катода, а аніони до анода. Джерело постійного струму створює надлишок вільних електронів у кристалічній решітці катода і зменшує концентрацію електронів у кристалічній решітці анода. Катод та анод залежно від напруги, що прикладена до них, є сильним відновником та окислювачем, відповідно, тобто катод - це донор, а анод – акцептор електронів. У цьому разі на катоді буде відновлюватись іон водню, тому що стандартний електродний потенціал водню більший, ніж натрію (0,00 та - 2,71 В, відповідно). Відносно того, які іони будуть розряджатися на катоді та аноді, є загальне правило, яке можна сформулювати так. **На катоді розряджаються, передусім ті іони, стандартний електродний потенціал яких більший, а на аноді - ті іони, стандартний електродний потенціал яких менший.** Із цього правила є багато винятків, на яких зупинимось далі. Виходячи з цього правила можна визначити, які речовини виділяються на електродах з водного розчину сульфату натрію під дією електричного струму:

**на катоді “-“ 4H+ + 4e = 2H2**

**на аноді “+” 4OH- - 4e = O2 + 2H2O.**

Фактично у цьому разі виділяються дві газоподібні речовини: на катоді – водень, а на аноді -кисень. Якщо катодний простір відділити від анодного, то ці гази можна збирати в окремі ємності.

Сумарно можна записати: **2H2O  4e = 2H2 + O2.** У наведеному прикладі (електроліз водного розчину сульфату натрію) під дією електричного струму розпадається вода на водень та кисень, іони натрію і сульфат-іони не змінюються, розчин концентрується внаслідок зменшення в ньому розчинника (води). Тепер потрібно з’ясувати, яка кількість речовин буде виділятись на катоді та аноді залежно від сили струму і тривалості електролізу. Для розв’язання цієї задачі використовують закони Фарадея. **Перший закон Фарадея** - кількість речовини, яка перетворюється при електролізі (g), прямо пропорційна кількості електрики (Q), що пропущена через розчин: **g = kQ = kIt,** де **k** - коефіцієнт пропорційності – **електрохімічний еквівалент** – кількість грамів речовини, яка перетворюється при проходженні 1 кулона електрики (К = А****с); **Q**- кількість електрики, що пропущена через розчин електроліту. **Другий закон Фарадея** – при постійній кількості електрики, яка проходить через розчин, маси перетворених речовин відносяться між собою, як їх хімічні еквіваленти. Тобто, якщо , наприклад, через два різні розчини пропустити однакову кількість електрики, то маси речовин (g) будуть відноситись між собою, як хімічні еквіваленти речовин (Е), що виділяються на електродах: g1/g2 = E1/E2, g1/ E1 = g2/E2 = n, де n – кількість грам – еквівалентів (г - екв) речовин, що виділяються на електродах. Для розрахунків кількості речовин, що виділяються на електродах, використовують  **висновок із другого закону Фарадея : якщо через розчин пропустити 1 F (Фарадей) електрики (96500 К (Ас) або - 26,8 Агодин), то на кожному із електродів (катоді та аноді) виділиться 1 г - екв речовини.** Тепер можливо розрахувати, скільки водню та кисню виділиться, якщо пропускати через водний розчин солі Na2SO4  електричний струм значенням 5 А на протязі 5 годин у випадку, коли електроди інертні. Нагадаємо тільки, що г - екв. називається кількість речовини, що виражена в г та чисельно дорівнює еквівалентові речовини, а еквівалент (Е) простої речовини дорівнює її атомній масі, що поділена на валентність. **EH2 = 1/1 = 1г = 11,2 л** водню за ст.ум. **Eo2 = 16/2 = 8г = 5,6 л** кисню за ст.ум. У нашому випадку кількість водню розрахуємо за рівняннями, що складені на основі висновку із другого закону Фарадея.

На катоді: **gH2=** **=****= 0,933 г, VH2=** **= 10,44 л.**

На аноді: **gО2=** **=****= 7,46 г, VО2=** **= 5,22 л;**

(відповідь – на катоді виділиться 0,933 г = 10,44 л водню, а на аноді - 7,46 г = 5,22 л кисню)

**Задача N151. Як зміниться маса мідних катода та анода під час електролізу водного розчину CuSO4 на протязі 10 годин струмом силою 10 А? (відповідь – маса катода збільшиться, а маса анода зменшиться на 118,5 г)**

Подібна задача. Див. задачу N 150, а також потрібно урахувати те, що мідні електроди не є інертними, і металічна мідь може окислятися на аноді під дією електричного струму.

**Задача N152. В якій кількості і які речовини виділяться на катоді та аноді електролізом водного розчину йодиду калію при силі струму 5 А на протязі 5 годин та з інертними електродами?**

**(відповідь – на катоді - 0,933 г = 10,45 л водню, а на аноді –118 г йоду)**

Подібна задача. Див. задачу N 150.

**Задача N153. Скільки електрики (в F) пройшло водним розчином сульфату міді, якщо на катоді виділилось 10 г міді, а вихід міді за струмом складає 90 %? (відповідь – 0,35 F)**

Подібна задача. Який буде вихід міді за струмом, якщо під час електролізу сульфату міді струмом силою 20 А на протязі 3 годин на катоді виділилось 70 г міді. Залежно від режиму електролізу та складу електроліту на електродах можуть протікати паралельні реакції. Відношення маси речовини, що фактично виділена на електроді (**qпр.**), до маси речовини, що розраховується за законом Фарадея, тобто теоретичної (**qтеор.**), називається **виходом за струмом** (), який часто виражають у %: **(qпр./ qтеор.)100 % =** **%.** Теоретичну масу міді у цьому разі знайдемо за допомогою висновку із закону Фарадея:

**gCu=** **=****= 71,13 г.** А тепер розрахуємо вихід міді за струмом:

,**% = (70/71,13)100 % = 98,4 %.** (відповідь - ,% = 98,4 % )

**Задача N154. Скільки в г і яких речовин виділиться на катоді, якщо водним розчином FeSO4 пропустити 0,5 F електрики, при виході за струмом 70 %? (відповідь–заліза 9,77 г та водню 0,15 г)**

Подібна задача. Які речовини будуть виділятися на катоді під час електролізу водного розчину сульфату цинку? У задачі 150 розглянуто питання відносно послідовності розряду катіонів у випадку, коли в розчині їх декілька видів. У загальному випадку на катоді передусім буде розряджатися той катіон, електродний потенціал якого більший. Але це тільки загальне правило, із якого є багато винятків з різних причин. Однією з основних причин, яка призводить до порушення цього загального правила, є поляризація електродів під час електролізу. **Поляризацією називається відхилення потенціалу електрода під струмом від його рівноважного значення**. Залежно від причин розрізняють хімічну та концентраційну поляризацію. **Хімічна поляризація** є результатом сповільнення протікання самої електродної реакції. В результаті хімічної поляризації потенціал катода під струмом стає негативніше і тим більше, чим більша сила струму, як це показано на рисунку нижче.

**-**



 **- значення потенціалу катода під струмом**

 **- значення потенціалу катода, що**

**розраховане за формулою Нернста**

**i (сила струму)**

**Концентраційна поляризація є** результатом повільної міграції іонів до поверхні електрода, де їх концентрація зменшується внаслідок розряду на електроді, що також призводить до зміни потенціалу електродів. Особливо різко збільшується поляризація за рахунок концентраційної поляризації, коли швидкість розряду катіонів перевищує швидкість їх міграції до поверхні електрода за рахунок дифузії. Залежність поляризації від густини струму (це сила струму поділена на площу електрода, позначається літерою , розмірність – А/м2) зображена на рисунку нижче. На ньому видно, що поляризація різко зростає з досягненням густиною струму деякого значення граничне, вище від якого потрібно значно підвищувати потенціал електрода для збільшення густини струму та інтенсифікації електродних процесів. Поляризацію можна зменшувати, наприклад, перемішуванням розчину електроліту під час електролізу та іншими методами, такий процес називається **деполяризацією**.



 граничне 

Під час відновлення іонів водню на катоді також виникає хімічна поляризація, яка називається **перенапругою водню** і позначається літерою , розмірність - В. Фізичний зміст цієї величини можна з’ясувати з рисунку, який наведений нижче.

**-** 

 **=** **-** 





Перенапруга водню може бути розрахована за формулою Тафеля **= a + blg****,** де **a** – константа, яка залежить від матеріалу катода (металу), на якому протікає відновлення водню; **b** - константа, яка 0,12; - густина струму, А/см2. Нижче в таблиці наведена константа **a** для деяких металів. Матеріал катоду Zn Pb Hg Pt

**a**, В 1,28 1,5 1,4 0,2

**Завдяки перенапрузі водню із водних розчинів солей на катоді виділяються метали, які мають значення стандартних електродних потенціалів значно нижче, ніж у водню**. Це дає можливість в умовах виробництва виділяти багато важливих для промисловості металів із водних розчинів, одержувати особливо чисті метали, наносити електрохімічним шляхом металічні плівки на різні поверхні тощо. У таких випадках, як правило, паралельно протікає реакція відновлення водню на катоді, що часто суттєво знижує вихід металу за струмом. Метали, які мають значення стандартних електродних потенціалів нижче -1 В, неможливо отримати електролізом водних розчинів. Так наприклад, алюміній, стандартний електродний потенціал якого дорівнює – 1,66 В, одержують шляхом електролізу розплаву його солі креоліту Na3AlF6. Електролізом розплаву солей отримують також інші метали, зокрема і лужні, стандартні електродні потенціали яких значно нижче, ніж у алюмінію. (відповідь – під час електролізу водного розчину сульфату цинку на катоді буде виділятись цинк та водень)

**Задача N155. Наведіть приклади електрохімічних процесів, які використовують у великих масштабах для одержання промислової продукції. (відповідь – гідроелектрометалургія (одержання Cu, Zn, Ni, Cd, Ag, Au, Sn, Sb тощо), електрохімічне рафінування (очистка) металів, електрохімічний синтез промислових продуктів без виділення речовин на електродах (наприклад, лугу), анодна обробка металів (оксидування, полірування), електроліз розплавів (наприклад, для одержання алюмінію), електрохімічний синтез органічних сполук, покриття металами для захисту від корозії)**

Подібна задача. Електроліз водного розчину хлориду калію. Прикладом електрохімічного синтезу без виділення безпосередньо на електродах речовин, які є ціннім промисловим продуктом, може бути електроліз водного розчину хлориду калію в електролізері з діафрагмою. Схематично такий електролізер зображений нижче на рисунку.

**“-” ”+”**

**діафрагма**

**K+  K+**

**Cl-  Cl-**

**H+  H+ водний розчин KCl**

**OH-  OH-**

На катоді відновлюються іони водню до газоподібного водню, а в розчині навколо катоду концентрується КОН. Водень та гідроксид калію є важливими компонентами синтезу багатьох речовин. На аноді виділяється газоподібний хлор, який також використовується в багатьох галузях промисловості. У процесі електролізу іони калію мігрують через діафрагму в напрямку катода, а іони хлору - в напрямку анода. Газоподібні хлор та водень збирають в окремі ємності, а з катодного простору відкачують концентрований розчин KOH, компенсуючи зменшення об’єму розчином хлориду калію.

(відповідь – під час електролізу хлориду калію добувають водень, гідроксид калію та хлор)

**Задача N156. Яке значення стандартного електродного потенціалу повинно бути у металу, що використовують для захисту стальної конструкції від електрохімічної корозії? (відповідь – менше, ніж у заліза)**

Подібна задача. Внаслідок чого виникає електрохімічна корозія, які засоби боротьби з нею? **Корозією** називають руйнування металів під дією навколишнього середовища. Розрізняють хімічну і електрохімічну корозію. **Хімічна корозія** виникає в результаті контакту металів з хімічно активними відносно даного металу газами та рідинами. **Електрохімічна корозія** виникає внаслідок утворення мікрогальванічних елементів на поверхні металевих конструкцій. Так, якщо на поверхні залізної конструкції є невеликі включення, наприклад, міді, то це вже достатня умова для виникнення мікрогальванічного елемента. Якщо на цю поверхню попадає вода, то гальванічний елемент починає працювати, внаслідок цього виникає корозія стальної конструкції. Схематично механізм корозії для цього випадку ілюструє рисунок, який наводиться нижче.

**вода**

**мідь**

**H2**

**Fe2+ H+ стальна конструкція**

Fe

У присутності води утворюється мікрогальванічний елемент, який можна записати так: Fe/H2O/Cu. За умови надійного електричного контакту між міддю та залізом це буде гальванічний елемент, зовнішнє коло якого замкнуто (практично його опір електричному струмові близький до нуля), а тому інтенсивність його роботи обумовлена тільки швидкістю процесів, які протікають на поверхні міді та заліза, що знаходяться в контакті з водою. На поверхні заліза (анод) буде відбуватися окислення заліза за реакцією Fe – 2e = Fe2+, в результаті чого маса стальної конструкції зменшується. Інколи ці зміни маси зовсім незначні, але внаслідок їх локальності міцність конструкції, її експлуатаційні якості та зовнішній вигляд можуть змінюватись радикально (утворення отворів, зміна діаметру у відповідальних місцях та інше). На поверхні міді будуть відновлюватись іони водню згідно з реакцією 2H+ + 2e =H2 або буде відновлюватись кисень, який є в повітрі: O2 + 2H2O + 4e = 4OH-. Надійним захистом металевих конструкцій від електрохімічної корозії є ізоляція їх поверхні від води та різних розчинів, але це не завжди можливо, а тому використовують і інші способи захисту. Розглянемо основні з них.

1. Покриття поверхні фарбами, лаками.
2. Покриття оксидними плівками.
3. Уведення в розчини, в яких експлуатуються металічні конструкції, інгібіторів корозії.
4. Катодний захист, суть якого полягає в тому, що до стальних конструкцій підключають джерела електричного струму так, щоб конструкція, яку потрібно захищати від корозії, знаходилась під дією негативного полюса цього джерела струму. Нижче схематично показано такий спосіб захисту стального підземного трубопроводу.

**“-“ “+”**

**джерело струму**

**поверхня грунту**

**заземлення**

**труба під катодним**

**захистом**

5. Протекторний захист. Суть цього способу захисту полягає в тому, що на поверхню конструкції, яку захищають від корозії, наносять у вигляді плівки такий метал, стандартний електродний потенціал якого нижче порівняно з потенціалом металу конструкції. У цьому випадку анодом є метал з меншим електродним потенціалом (протектор), і він кородує, захищаючи основну конструкцію. (відповідь – електрохімічна корозія є наслідком утворення мікрогальванічних елементів на поверхні металевих конструкцій. Для захисту від електрохімічної корозії використовують фарбування, покриття оксидними плівками, інгібітори, катодний захист).