

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

В. І. Рубцов

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ

Навчальний посібник

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України

2-ге видання, виправлене

Харків – 2016

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
Р 82

Рецензенти:

В. Д. Калугін – докт. хім. наук, професор кафедри процесів горіння
Університету цивільного захисту України;

В. Л. Чумак – докт. хім. наук, професор, завідувач кафедри фізичної
хімії факультету біотехнології Київського політехнічного університету;

В. В. Манк – докт. хім. наук, професор кафедри фізичної та колоїдної
хімії Національного університету біоресурсів і природокористування
України.

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей вищих
навчальних закладів (Лист №1/11-1049 від 08.02.11 р.)*

Рубцов В. І.

Р 82 Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид.,
випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.
ISBN 978-966-285-338-4

Навчальний посібник містить задачі з фізичної хімії відповідно до програми вищих навчальних закладів хімічного профілю і охоплює розділи курсу фізичної хімії: хімічну термодинаміку, молекулярні розчини, гетерогенні та хімічні рівноваги, розчини електролітів, електрохімію та хімічну кінетику. Перед кожним розділом дається поширене викладання довідкового матеріалу з теорії – головні поняття, визначення та формули, наведена велика кількість прикладів рішення задач кожного типу, подані задачі для самостійного розв'язання.

Для студентів вищих навчальних закладів хімічного профілю, що вивчають дисципліну "Фізична хімія", аспірантів та викладачів.

**УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73**

ISBN 978-966-623-804-0 (I-ше вид.)
ISBN 978-966-285-338-4 (II-ге вид.)

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, 2016

© Рубцов В. І., 2016

© Будник О. В., макет обкладинки, 2016

ЗМІСТ

Зміст	3
Передмова	5
Позначення	6
Вступ	8
1. Хімічна термодинаміка	10
1.1. Гази. Газові закони	12
1.2. Теплоємність	28
1.3. Перший закон термодинаміки	37
1.4. Термохімія. Закон Гесса	49
1.5. Залежність теплового ефекту реакції від температури . . .	67
1.6. Другий і третій закони термодинаміки. Ентропія	79
1.7. Термодинамічні потенціали. Хімічний потенціал. Леткість	96
2. Розчини	114
2.1. Ідеальні та нескінченно розведені розчини	114
2.2. Реальні розчини. Активність	134
2.3. Парціальні молярні величини	140
3. Гетерогенні рівноваги	155
3.1. Фазові перетворення в однокомпонентних системах . . .	155
3.2. Гетерогенна рівновага в бінарних системах: рідина – пар	170
3.3. Гетерогенні рівноваги у двокомпонентних системах тверде тіло – рідина	188
4. Хімічна рівновага	212
4.1. Закон діючих мас. Термодинаміка хімічної рівноваги . .	212
4.2. Залежність хімічної рівноваги від температури	231
5. Електрохімія	247
5.1. Розчини електролітів. Іонні рівноваги	247
5.2. Електрична провідність розчинів електролітів	262
5.3. Гальванічні елементи	280

6. Хімічна кінетика	311
6.1. Формальна хімічна кінетика	311
6.2. Вплив температури на швидкість хімічної реакції	334
6.3. Теорії хімічної кінетики. Каталіз. Фотохімічні реакції. Ланцюгові реакції	346
Відповіді	376
Список літератури	385
Додатки	387
Математичні методи та прийоми в фізичній хімії	387
Таблиця 1. Основні фундаментальні сталі	395
Таблиця 2. Деякі перекладні множники	395
Таблиця 3. Основні похідні одиниці	396
Таблиця 4. Термодинамічні величини для простих речовин і сполук	397
Таблиця 5. Інтегральні теплоти розчинення солей у воді при 298 К	402
Таблиця 6. Інтегральні теплоти розчинення кислот та лугів у воді при 298 К	403
Таблиця 7. Термодинамічні величини для простих речовин і сполук	404
Таблиця 8. Константи дисоціації слабких кислот у водних розчинах при 298 К	405
Таблиця 9. Стандартні ентальпії фазових переходів при температурі фазового переходу	405
Таблиця 10. Кріоскопічні та ебуліоскопічні сталі	406
Таблиця 11. Добуток розчинності деяких сполук при 298 К	407
Таблиця 12. Фізико-хімічні властивості води	408
Таблиця 13. Середні іонні коефіцієнти активності сильних електролітів при 298 К	409
Таблиця 14. Гранична еквівалентна електропровідність іонів при 298 К та температурний коефіцієнт електричної провідності	410
Таблиця 15. Граничні рухомості іонів в водному розчині при температурі 298 К	411
Таблиця 16. Значення величин $2,303 \cdot RT/F$ та параметри рівняння Дебая-Хюккеля для водних розчинів при різних температурах	411
Таблиця 17. Стандартні електродні потенціали в водних розчинах при 298 К	412
Таблиця 18. Кінетичні параметри гомогенних реакцій	414

ПЕРЕДМОВА

Для успішного використання знань на практиці необхідно придбати стійкі навички їх застосування у вирішенні конкретних задач. Це вирішується тільки одним способом – розв'язанням різноманітних задач.

У посібнику розглянуто головні розділи фізичної хімії – хімічна термодинаміка, молекулярні розчини та розчини електролітів, гетерогенні та хімічні рівноваги, електропровідність розчинів та гальванічні елементи, хімічна кінетика та каталіз відповідно до програми вищих навчальних закладів хімічного профілю. Деякі розділи фізичної хімії, які вже традиційно розглядаються як окремі курси на хімічних факультетах університетів (будова речовини, адсорбція та хімія поверхні, статистична термодинаміка, електрохімічна кінетика тощо) за думкою автора було недоцільним включати до посібника.

На початку кожного розділу в довідковій формі, але детально викладені основні теоретичні відомості, визначення, поняття та закони, що є дуже корисним для повторення, систематизації та поглиблення знань і є необхідним при розв'язуванні задач. Закони формулюються на підставі визначених понять, фізико-хімічні закономірності записані у вигляді кількісних співвідношень, виражені математичними формулами. Для самоконтролю подаються контрольні запитання, приклади розв'язування типових задач. Основна мета навчального посібника – допомогти студентам у процесі самостійного вивчення фізичної хімії, набування практичних навичок для успішного застосування знань на практиці. Кількість задач у кожному розділі достатньо для розглядання на практичних заняттях, домашнього завдання та проведення контролю знань студентів.

Характерним для фізичної хімії є широке використання математичних засобів при вирішенні проблем хімії. Тому в кінці посібника наведені основні математичні прийоми і методи, що використовуються у фізичній хімії, та запропоновані деякі приклади щодо їх конкретного застосування.

Навчальний посібник буде корисним для самостійного поглиблення знань у галузі фізичної хімії, відпрацювання навичок, що є корисними для розв'язання різноманітних практичних та дослідницьких задач, а також у процесі підготовки до складання іспитів різного освітнього рівня. Посібник призначений для студентів, викладачів та інженерно-технічних працівників.

Деякі задачі взяті з відомих збірників задач та підручників з фізичної хімії, список яких наведений в літературі. Автор вдячний викладачам кафедри фізичної хімії ХНУ за корисні зауваження та поради при складанні посібника.

ПОЗНАЧЕННЯ

ЛАТИНСЬКА АБЕТКА

a_i – активність i -го компонента	k – константа швидкості реакції
a – стала рівняння Ван-дер-Ваальса	l – довжина
A – робота, A' – корисна робота	L – електропровідність
A_D – параметр Дебая-Хюккеля	m – молярна концентрація
$\overset{\circ}{a}$ – відстань зближення іонів	M – молекулярна маса
b – стала рівняння Ван-дер-Ваальса	n – порядок реакції
B_D – параметр рівняння Дебая-Хюккеля	M_0, M_1, M_2, M_{-2} – параметри рівняння Темкіна-Шварцмана
B_p – коефіцієнт рівняння Онзагера	n – кількість речовини (моль)
B_e – коефіцієнт рівняння Онзагера	N_A – стала Авогадро
c – питома теплоємність	P – тиск
C_p, C_V – мольна ізобарна та ізохорна теплоємність	p_i – парціальний тиск i -го компонента
c – швидкість світла	P – стеричний фактор
c – молярна концентрація	pH – показник кислотності
D – оптична густина	q – кількості електрики
D – коефіцієнт дифузії	Q – теплота
e – заряд електрона	r – радіус молекули
E – електрорушійна сила	R – універсальна газова стала
E_a – енергія активації реакції	R – електричний опір
f – леткість (фугативність)	s – площа
f – кількість фаз	S – ентропія
F – енергія Гельмгольца	t – температура, °C
F – число Фарадея	T – температура, К
f_λ – коефіцієнт електропровідності	t_i – число переносу i -го іону
g_i – осмотичний коефіцієнт,	U – напруга
g – маса	v – варіантність системи
G – енергія Гіббса	V – об'єм
\hbar – стала Планка	U – внутрішня енергія
H – ентальпія	\bar{u}_a – швидкість молекул
i – ізотонічний коефіцієнт	w_i – масові частки компонентів
i – густина струму	W_k – енергія ідеального газу

I – іонна сила розчину
 I – сила струму
 k – кількість компонентів
 K_M – константа Моделунга
 k_B – константа Больцмана
 K_p, K_c, K_x – константи рівноваги
 k – константа швидкості реакції

x – молярна частка
 \bar{X}_i – парціальна мольна величина
 y – склад пари (мольна частка)
 z – заряд іону
 Z – середнє число зіткнень
 Φ_{X_2} – уявні мольні величини

ГРЕЦЬКА АБЕТКА

α – ступінь дисоціації
 γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції
 γ – стала адіабати
 γ – квантовий вихід
 γ – коефіцієнт активності
 ε – діелектрична проникність
 ε_λ – коефіцієнт поглинання
 η – в'язкість
 η – коефіцієнт корисної дії
 θ – коефіцієнт рівняння Нернста
 κ – питома електропровідність
 λ – довжина хвилі
 λ – еквівалентна електропровідність
 λ_T – середній вільний пробіг
 λ° – гранична еквівалентна електропровідність

μ_i – хімічний потенціал i -го компонента
 ν_i – стехіометричний коефіцієнт
 ν – частота
 π – осмотичний тиск
 ρ – питомий опір
 ρ – густина
 σ – поверхневий натяг
 σ_T – газокінетичний діаметр
 τ – час
 $\tau_{1/2}$ – час напівреакції
 φ_i – об'ємна частка
 φ – розведення
 φ – електричний потенціал
 χ – трансмісійний коефіцієнт
 χ – хімічна змінна

ІНДЕКСИ

$^\circ$ – стандартний стан
 f – утворення (*formation*)
 c – згоряння (*combustion*)
 mix – змішення (*mixing*)
 fus – плавлення (*fusing*)
 p – ізобарний процес

γ – ізохорний процес
 $f.n.$ – фазовий перехід
 $\#$ – позначення термодинамічних величин у стані відсутності рівноваги
 $\bar{}$ – парціальні термодинамічні параметри

ВСТУП

Основною ознакою хімічних процесів є фізичні явища, що їх супроводять. Тому нема іншого шляху для вивчення хімічних явищ та кількісного опису закономірностей їхнього перебігання як вивчення зв'язку фізичного прояву та зміни фізичних параметрів з перебігом процесів, викликаних хімічними реакціями.

Фізична хімія – розділ хімії, у якому вивчається взаємозв'язок хімічних процесів і фізичних явищ, що їх супроводжують, установлюється зв'язок між хімічним складом, будовою речовин та їхніх властивостей, досліджуються механізми і швидкість хімічних реакцій залежно від умов, в яких вони відбуваються. Назву і визначення змісту фізичної хімії вперше дав М. В. Ломоносов (1752): "Фізична хімія – наука, яка вивчає на підставі положень і дослідів фізичних те, що відбувається через хімічні операції в складних тілах". Перший курс з фізичної хімії був прочитаний в 1865 р. професором Харківського університету М. Бекетовим, що започаткувало викладання цієї дисципліни як самостійного курсу.

Зміст фізичної хімії як науки охоплює широке коло проблем, тому це наука, що є теоретичною базою хімії взагалі і світоглядом сучасного дослідника. Закономірності хімічних явищ пов'язані з фізичними процесами та обґрунтовуються законами фізики. Хімічні явища – процеси, які перебігають з утворенням нових речовин, тобто за участю зовнішніх електронів атомів з утворенням або перебудовою хімічного зв'язку. Як навчальний курс фізичну хімію вивчають після знайомства з основними розділами фізики та елементами вищої математики. Фізичну хімію, зазвичай поділяють на кілька основних розділів:

– **будова речовини** – вивчає будову атомів та молекул, агрегатний стан речовин;

– **хімічна термодинаміка** – вивчає зв'язок між теплотою і роботою, властивостями речовин або систем; вивчає макроскопічні властивості тіл та їх зміни при обміні тіл або систем енергією або речовиною, вивчає властивості систем незалежно від простору і часу. **Термохімія** як розділ вивчає теплові ефекти хімічних реакцій; важливою складовою є вивчення **хімічної рівноваги** в системах та її кількісне вираження для проведення розрахунків;

– *молекулярні розчини та розчини електролітів* – розглядає природу розчинів – гомогенних багатокомпонентних систем, їхню внутрішню структуру і найважливіші властивості;

– *електрохімія* – вивчає зв'язок електричних явищ та хімічних процесів – особливості властивостей розчинів електролітів, електропровідність розчинів, роботу гальванічних елементів, процеси електролізу та електрохімічну корозію металів;

– *хімічна кінетика та каталіз* – вивчає швидкість і механізм хімічних реакцій як у гомогенному, так і в гетерогенному середовищі, вплив зовнішніх умов на швидкість реакцій та наявності інших речовин, що впливають на швидкість процесів – явище каталізу;

– *хімія поверхневих явищ та дисперсних систем (колоїдна хімія)* – наука, що вивчає властивості гетерогенних високодисперсних систем і процесів, що перебігають у них та обумовлені великою поверхнею розділу фаз.

Наведений поділ є умовним, реальні процеси включають зазвичай декілька явищ. Предметом сучасної фізичної хімії є велика кількість явищ з різноманітними методами дослідження, що складають багато розділів, які існують і як самостійні науки: фотохімія, радіохімія, хімія високомолекулярних сполук, магнетохімія та ін. Закони та методи фізичної хімії широко застосовуються в усіх галузях хімії, достатньо визнати, наприклад, що сучасна аналітична хімія є широке застосування фізичної хімії та її методів для визначення якісного та кількісного складу систем.

Найпростішими для розгляду є газові системи, стан яких характеризується великою невпорядкованістю, що описується методами статистичної фізики. Достатньо вивченим є кристалічний стан речовини внаслідок наявності відповідного порядку розташування елементів кристалічних ґраток (атомів, іонів, молекул). Найбільш складним є опис властивостей рідких систем, особливо багатокомпонентних, тому що в таких системах присутні елементи як газоподібного стану (хаос), так і кристалічного (наявність відповідного ближнього порядку) у сполученні з різноманітними формами міжчаскових взаємодій, що є функціями складу розчину.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Термодинаміка вивчає закони взаємного перетворення різних видів енергії, енергетичні ефекти, що супроводжують фізичні або хімічні процеси, залежність їх від умов перебігу процесів. Хімічна термодинаміка – розділ фізичної хімії, в якому термодинамічні методи застосовуються для аналізу хімічних явищ: хімічних реакцій, фазових переходів та процесів у розчинах, встановлює можливість, напрям і межі самовільного перебігу процесів за певних умов.

Об'єктом вивчення термодинаміки є **термодинамічна система** (або просто система) – тіло або сукупність тіл, умовно відділених від інших тіл (навколишнього середовища) і здатних обмінюватися між собою й іншими тілами енергією та речовиною. Якщо в усіх частинах системи її властивості однакові, система називається однорідною або **гомогенною**. Система, що складається з різних за властивостями частин, розмежованих видимими поверхнями розділу (фаз), називається **гетерогенною**.

Системи, що обмінюються з навколишнім середовищем енергією (у формі теплоти і роботи) і речовиною, називаються **відкритими**, що обмінюються тільки енергією – **закритими**, а ті, що не обмінюються ні тим, ні іншим, – **ізолюваними**.

Сукупність усіх фізичних і хімічних властивостей системи називають **станом системи**, що характеризується сукупністю **параметрів стану**. Зміна будь-якого параметра стану в якому-небудь процесі не залежить від виду процесу – шляху процесу, а визначається лише кінцевим і початковим станом системи. Так, для деякого параметра a для переходу системи зі стану 1 у стан 2 це рівняння має вигляд

$$\Delta a = \int_1^2 da \quad \text{і} \quad \oint da = 0.$$

Розрізняють:

Екстенсивні властивості, що залежать від маси системи (V , m , U , H та ін.) і мають властивість **адитивності**:

властивість системи = Σ властивостей частин.

Інтенсивні властивості, що не залежать від маси системи (T , p , μ , ρ та ін.). Ці властивості не підсумовуються, а вирівнюються.

Серед термодинамічних параметрів виділяють **узагальнені сили** й **узагальнені координати**. Узагальнені сили передають стан рівноваги.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

До них належать тиск p , хімічний потенціал μ , електричний потенціал ϕ , поверхневий натяг σ . Узагальнені сили – інтенсивні параметри.

Узагальнені координати – це величини, що змінюються під дією відповідних узагальнених сил. До них належать об'єм V , кількість речовини n , заряд e , площа s . Всі узагальнені координати – екстенсивні параметри.

Функція стану визначає стан систем. Її зміна визначається тільки вихідним і кінцевим станом, тобто не залежить від шляхів переходу.

Зміна стану системи, що характеризується зміною її термодинамічних параметрів, називається **термодинамічним процесом**.

Зміна стану системи може відбуватися за різних умов, тому розрізняють:

1. **Рівноважні та нерівноважні процеси**. Рівноважні процеси розглядаються як безупинний ряд рівноважних станів системи. Рівноважний стан системи – стан, що не змінюється в часі та не потребує для своєї підтримки яких-небудь зовнішніх факторів. **Нерівноважні** – це процеси, після проходження яких систему не можна повернути у вихідний стан без того, щоб у ній не залишилося яких-небудь змін.

2. **Оборотні та необоротні процеси**. Оборотні – це процеси, що припускають можливість повернення системи у вихідний стан без того, щоб у навколишньому середовищі залишилися які-небудь зміни. А якщо ні, то процеси будуть необоротними.

3. **Самочинні та несамочинні процеси**. Самочинні – це процеси, що відбуваються самі собою і не потребують витрати енергії ззовні та які наближають систему до рівноваги. Несамочинні – це процеси, що вимагають витрати енергії ззовні.

Термодинамічні властивості системи взаємозалежні, співвідношення взаємозв'язку параметрів стану виражає **рівняння стану**. Для чистої речовини, де параметрами є тиск p , об'єм V і температура T , у загальному вигляді можна записати рівняння $f(p, V, T) = 0$ або $V = \varphi(p, T)$.

Для n молів ідеального газу таким рівнянням є **рівняння Менделєєва–Клапейрона**

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T .$$

За рахунок максимального невпорядкування до газів кількісно застосовуються методи статистичної термодинаміки; гази є найбільш вивченими системами, в яких встановлений простий кількісний зв'язок між параметрами стану.

1.1. ГАЗИ, ГАЗОВІ ЗАКОНИ

Гази – агрегатний стан речовини, в якому всі його частки (атоми, молекули) слабо взаємодіють між собою і, рухаючись, газ заповнюють весь наданий їм об'єм. Основною властивістю газу є його здібність заповнити посудину, в якій він знаходиться.

Ідеальний газ – найважливіша теоретична модель газоподібного стану, в якій енергія міжчастинкової взаємодії надзвичайно мала порівняно з кінетичною енергією хаотичного (теплого) руху. Молекули такого гіпотетичного газу розглядаються як матеріальні точки, що не мають розміру і не взаємодіють між собою. Стан газу характеризується параметрами стану: об'ємом, який заповнений газом, V , тиском p і температурою T . Ідеальний газ – газ, виражений рівнянням стану: $pV_m = RT$ (V_m – мольний об'єм, R – універсальна газова стала, що дорівнює $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

Тиск характеризує інтенсивність нормальної сили сукупних ударів часток газу, віднесеної до одиниці площі поверхні, вимірюється в системі СІ в Па (Паскаль): $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$. Використовують і інші одиниці виміру: бар = $0,1 \text{ МПа} = 1,0197 \text{ кгс/см}^2 = 0,98692 \text{ атм}$. Нормальний тиск дорівнює 101325 Па (1 атм).

Температура є мірою запасу кінетичної енергії часток газу. Температура характеризує ступінь нагрітості тіла і стан теплової рівноваги з іншими тілами.

Властивості систем, що знаходяться у стані теплової рівноваги, описує **нульовий закон термодинаміки**:

Якщо система А знаходиться в тепловій рівновазі із системою В, а та, у свою чергу, знаходиться в рівновазі із системою С, то системи А і С також знаходяться в тепловій рівновазі.

Системи, що знаходяться в тепловій рівновазі, мають однакову температуру. Нульовий закон – це постулат про існування температури. Поняття абсолютної температури уведено У. Томсоном (лордом Кельвіном) на підставі другого закону термодинаміки і за одиницю виміру температури прийнятий градус Кельвіна (К). Температура плавлення води за нормальним тиском дорівнює $273,15 \text{ К}$. Абсолютний нуль (0 К) згідно циклу Карно відповідає температурі холодильника, при якій коефіцієнт корисної дії такої теплової машини дорівнює 1. Відрізняють декілька температурних шкал: Цельсія ($^{\circ}\text{C}$), в якій $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає точці замерзання води, а $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – точка кипіння за нормальним тиском, шкала Реомюра ($^{\circ}\text{R}$), Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$) та ін., $1 \text{ К} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,8 \text{ }^{\circ}\text{R} = 1,8 \text{ }^{\circ}\text{F}$. Одиниця виміру температури – гра-

1.1. ГАЗИ. ГАЗОВІ ЗАКони

дус – однакова в шкалах Цельсія і абсолютній шкалі та знаходиться в співвідношенні $T \text{ К} = t \text{ }^\circ\text{C} + 273,15$.

Для ідеального газу правильні наступні закони:

– **Закон Авогадро** – якщо температура і тиск однакові, то в рівних об'ємах різних газів міститься рівне число часток n_i

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} .$$

При нормальному тиску $p=101325$ Па і нормальній температурі $273,15$ К в об'ємі $0,0224$ м³ міститься $1 \cdot 10^{-3}$ кмоль (1 моль) газу або $N_A = 6,022137 \cdot 10^{23}$ частинок. N_A – називають **числом Авогадро**.

– **Закон Бойля–Маріотта** – за постійної температури для даної маси газу добуток тиску на об'єм є величина постійна, тобто

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \dots = C ,$$

де C – постійна, що змінює своє значення залежно від кількості газу і від температури, але на залежить від тиску. Як наслідок із закону випливає, що густина газу ρ і концентрація c газу в моль/м³ при постійній температурі пропорційні тиску, під яким перебуває газ

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} .$$

– **Закон Шарля–Гей-Люссака** – з постійним тиском об'єм даної маси газу прямо пропорційний його абсолютній температурі:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = C' ,$$

де C' – постійна, яка залежить від кількості газу і тиску, під яким знаходиться газ.

При постійному об'ємі тиск даної маси газу прямо пропорційний його абсолютній температурі

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

Як наслідок: густина і концентрація газу, що знаходиться при постійному тиску, обернено пропорційні його абсолютній температурі

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_2}{T_1} .$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Об'єднаний закон Бойля–Маріотта – Шарля–Гей-Люссака виражається рівнянням

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} = C'',$$

у якому постійна C'' залежить тільки від кількості газу. Значення константи визначається рівнянням стану газу – *рівнянням Менделєєва–Клапейрона*

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

де R – *універсальна газова стала*, яка дорівнює $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 1,987 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, n – кількість молів газу.

Суміші газів являють собою газові розчини. Компоненти газового розчину характеризуються парціальним тиском. *Парціальний тиск* – такий тиск, що робив би кожен газ, який складає суміш, якби він один займав об'єм, що дорівнює об'єму суміші з тією ж температурою.

Газові суміші вважаються ідеальними за умови, якщо величини, що характеризують їхній стан (p, V), підпорядковуються законам:

– *закон Дальтона* – тиск p суміші газів, які не взаємодіють один з одним, дорівнює сумі парціальних тисків p_i компонентів

$$p = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_k; \quad p_i = p \cdot x_i,$$

де x_i – молярна частка i -го компонента суміші.

– *закон Амага* – об'єм V суміші газів, які не взаємодіють один з одним, дорівнює сумі парціальних об'ємів V_i компонентів

$$V = \sum_i V_i = V_1 + V_2 + \dots + V_k,$$

де V – загальний об'єм, V_i – парціальний об'єм i -го компонента – об'єм, що займає компонент суміші, якщо його тиск дорівнює загальному тиску.

Парціальний об'єм і парціальний тиск зв'язані між собою співвідношенням

$$p_i V = p V_i.$$

Для парціального тиску ідеального газу правильні співвідношення

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}; \quad p_i = c_i RT; \quad p_i = x_i \cdot p,$$

1.1. ГАЗИ. ГАЗОВІ ЗАКОНИ

де c_i – молярна концентрація, x_i – молярна частка i -го компонента газової суміші, p і V – загальні тиск і об'єм системи.

Гази, що знаходяться в умовах, за яких не застосовні рівняння стану ідеальних газів (Менделєєва–Клапейрона) називаються неідеальними або **реальними**. Причина відхилень властивостей від ідеальних полягає в наявності міжчасткових взаємодій. Для реальних газів запропоновані численні рівняння стану, найбільш загальне **рівняння Ван-дер-Ваальса** для одного моля газу

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

і для n молів

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T,$$

у яких a – постійна, індивідуальна для кожного газу, що враховує взаємодію часток; b – постійна, яка враховує власний об'єм часток

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_{кр}^2}{p_{кр}} \quad \text{і} \quad b = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot N_A = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_{кр}}{p_{кр}},$$

де $T_{кр}$ і $p_{кр}$ – критичні температури і тиск газу відповідно.

Рівняння Ван-дер-Ваальса вважається застосовним, якщо газ знаходиться за температури, що вище за критичну і 1 кмоль займає об'єм більший, ніж $0,3 \text{ м}^3$, а якщо ні, то при розрахунках враховується коефіцієнт стискування

$$\beta = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}.$$

Для опису реальних газів застосовують і більш складні рівняння стану:

– рівняння Бертло $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T;$

– рівняння Дітерічі $p = \frac{R \cdot T}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{R \cdot T \cdot V}\right)$ (перше рівняння),

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad \text{(друге рівняння)}.$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Поводження будь-якого реального газу можна описати досить точно за допомогою *віріальних коефіцієнтів* шляхом розкладання по ступенях зворотного об'єму:

$$p = \frac{R \cdot T}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right)$$

або тиску

$$p = \frac{R \cdot T}{V} \left(1 + B'_2 \cdot p + B'_3 \cdot p^2 + \dots \right),$$

де B_i, B'_i – i -ті віріальні коефіцієнти, що залежать від температури.

З підвищенням температури (зі збільшенням запасу енергії молекул і зростанням коливальної складової хімічного зв'язку атомів у молекулі) багатоатомні молекули газів можуть дисоціювати з утворенням простіших молекул. *Ступінь дисоціації α газу визначає частку молекул, що розпалися.* Якщо n – число молекул (молей) до дисоціації, ν – кількість часток, на які розпадається молекула газу, то число молекул, які продисоціювали, буде дорівнювати $\alpha \cdot n$, число молекул, що не зазнали перетворень, дорівнює $n \cdot (1 - \alpha)$, число часток, утворених за рахунок дисоціації, $\nu \cdot \alpha \cdot n$. Число молекул у системі за рахунок дисоціації збільшиться і складе

$$n \cdot (1 - \alpha) + \nu \cdot \alpha \cdot n = n \cdot [1 + \alpha \cdot (\nu - 1)] .$$

Позначивши через i – число, що показує *відносну зміну числа часток у системі*, одержимо у випадку дисоціації

$$i = \frac{n \cdot [1 + \alpha \cdot (\nu - 1)]}{n} = 1 + \alpha \cdot (\nu - 1) .$$

Таким чином, якщо в газовій системі відбуваються процеси, що призводять до зміни числа часток (дисоціація, асоціація і т.ін.), необхідно це враховувати введенням поправочного множника i в рівняння стану газу

$$p \cdot V = i \cdot n \cdot R \cdot T .$$

Молекулярно-кінетична теорія газів дозволяє розрахувати властивості газів за характеристиками окремих часток.

Газокінетичний радіус молекули r_T – половина відстані, на яку можуть зблизитися молекули під час зіткнення; газокінетичний діаметр $\sigma_T = 2 \cdot r_T$ визначається співвідношенням

$$\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 \cdot \left(1 + \frac{c}{T}\right),$$

де T – температура, σ_∞ і c – константи, а $\sigma_T = 1 \cdot 10^{-10}$ м.

Середній вільний пробіг молекули між зіткненнями λ_T визначається за рівнянням

$$\lambda_T = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N},$$

де N – число молекул на одиницю об'єму. Тоді

$$\sigma_T^2 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N \cdot \lambda_T}.$$

Середня швидкість молекул газу \bar{u}_a

$$\bar{u}_a = \frac{1}{N} \sum_i u_i = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_n}{N}; \quad \bar{u}_a = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}},$$

де M – молекулярна маса газу, а R – газова постійна.

Середня квадратична швидкість молекул газу \bar{u}

$$\bar{u}^2 = \frac{1}{N} \sum_i u_i^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}{N}, \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}.$$

Середнє число зіткнень Z у секунду для однієї молекули

$$Z = 4 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N \cdot \bar{u}_a,$$

а загальне число зіткнень для всіх молекул газу Z' в об'ємі 1 м^3 за 1 секунду

$$Z' = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N^2 \cdot \bar{u}_a.$$

Загальне число ударів молекул Z_0 , що приходяться на 1 м^2 стінки посудини за 1 секунду, визначається рівнянням

$$Z_0 = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{R \cdot T}{M}},$$

де M – молекулярна маса.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Енергія поступного руху молекул $U_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$, оборотного для лінійних молекул $U_{\text{об}} = R \cdot T$, для нелінійних – $U_{\text{об}} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$. Теплоємності для ідеального газу зв'язані співвідношенням $C_p = C_V + R$.

1.1.1. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які гази називають ідеальними і реальними? При яких умовах і чому властивості реальних газів наближаються до властивостей ідеального?
2. Який фізичний зміст тиску, в яких одиницях його вимірюють?
3. Сформулюйте закон Бойля–Маріотта та наслідки з нього.
4. Сформулюйте закон Шарля–Гей-Люссака і наслідок з нього.
5. Закон Авогадро і його формулювання.
6. Що називають парціальним тиском і парціальним об'ємом газу.
7. Що називають парціальним тиском та парціальним об'ємом?
8. У чому зміст законів Дальтона й Амага.
9. Що виражає рівняння Менделєєва–Клапейрона.
10. Запишіть рівняння Ван-дер-Ваальса стану реальних газів. Який зміст параметрів рівняння?
11. Наведіть рівняння стану реальних газів які ви знаєте.
12. Що показує ступінь дисоціації при термічній дисоціації газів?
13. Дайте визначення основних понять молекулярно-кінетичної теорії газів: середня довжина вільного пробігу, середня арифметична швидкість молекули газу, число зіткнень однієї молекули.
14. Який фізичний зміст газової сталої?
15. Поясніть від чого і чому залежить кількість зіткнень молекул в одиниці об'єму.

1.1.2. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Обчислити парціальні об'єми води, азоту і кисню і парціальні тиски азоту і кисню у вологому повітрі. Загальний об'єм суміші $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, загальний тиск $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$, парціальний тиск води $1,233 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Об'ємний склад повітря: кисень 21%, азот 79%.

Розв'язання. Парціальний об'єм v_i є об'єм, що займає компонент суміші, якщо його тиск дорівнює загальному тиску. Парціальний об'єм v_i і парціальний тиск p_i компонента i зв'язані рівнянням

1.1. ГАЗИ. ГАЗОВІ ЗАКОНИ

$$v_i \cdot p_{\text{заг}} = p_i \cdot V_{\text{заг}} ,$$

Таким чином,

$$v_{H_2O} \cdot p_{\text{заг}} = p_{H_2O} \cdot V_{\text{заг}} ;$$

$$v_{H_2O} = \frac{p_{H_2O} V_{\text{заг}}}{p_{\text{заг}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,233 \cdot 10^4}{1,0133 \cdot 10^5} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$$

Обчислимо парціальні об'єми O_2 і N_2

$$v_{O_2} + v_{N_2} = V_{\text{заг}} - v_{H_2O} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 2,4 \cdot 10^{-4} = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

За умовою

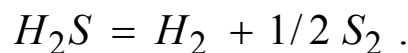
$$\frac{v_{O_2}}{v_{N_2}} = \frac{0,21}{0,79} ,$$

обчислимо парціальні тиски O_2 і N_2 :

$$p_{O_2} = \frac{p_{\text{заг}} \cdot v_{O_2}}{V_{\text{заг}}} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 3,7 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 1,866 \cdot 10^4 \text{ Па} ,$$

$$p_{N_2} = p_{\text{заг}} - p_{O_2} - p_{H_2O} = 1,0132 \cdot 10^5 - 0,1233 \cdot 10^5 - 0,1866 \cdot 10^5 = 7,033 \cdot 10^4 \text{ Па} .$$

Приклад 2. $1,7 \cdot 10^{-3}$ кг H_2S за температурою 1218 К й тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па займають об'єм $5,384 \cdot 10^{-3}$ м³. Обчислити ступінь дисоціації сірководню, якщо реакція протікає в газовій фазі за рівнянням

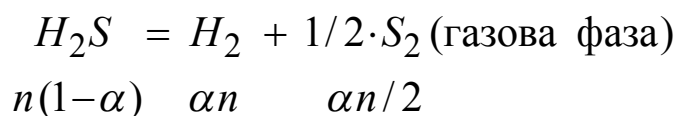


Розв'язання. Позначимо n – число молів газу до дисоціації;

$$n = \frac{g}{M} = \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{0,034} = 0,05 ,$$

де g – маса, а M – молекулярна маса газу.

Якщо α – ступінь дисоціації за даних умов, то для рівноважної газової суміші маємо



1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Число, що показує, у скільки разів зросла загальна кількість молекул унаслідок дисоціації:

$$i = \frac{n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha/2}{n} = 1 + \frac{\alpha}{2}.$$

Рівняння Менделєєва–Клапейрона для газової суміші, в якій змінюється кількість молекул, наприклад, за причиною дисоціації, набуває вигляду

$$p \cdot V = i \cdot n \cdot R \cdot T.$$

Тому у випадку, що наведений в задачі, маємо

$$p \cdot V = \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot n \cdot R \cdot T;$$

$$\alpha = \frac{p \cdot V}{0,5 \cdot n \cdot R \cdot T} - 2 = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 5,384 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 0,05 \cdot 8,314 \cdot 1218} - 2 = 0,16.$$

Приклад 3. За умов температури 473 К і тиску $0,999 \cdot 10^5$ Па органічна речовина у кількості 0,716 г випаровуючи займає об'єм 0,246 л. Обчислити молекулярну масу сполуки та визначити його формулу, якщо відношення $C : H : O = 2,25 : 0,375 : 1$.

Розв'язання. Молекулярну масу речовини обчислюємо за рівнянням

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{g}{M},$$

де g – маса досліджуваної речовини, M – молекулярна маса досліджуваної речовини.

$$M = \frac{8,314 \cdot 473 \cdot 0,716}{0,999 \cdot 10^5 \cdot 2,426 \cdot 10^{-4}} = 116,18 \text{ г/моль.}$$

Якщо записати формулу сполуки в загальному вигляді $C_xH_yO_z$ та використати дані про його молекулярну масу та масове співвідношення вхідних у нього елементів, складаємо три рівняння

$$z \cdot 16 + z \cdot 16 \cdot 0,375 + z \cdot 16 \cdot 2,25 = 116,18$$

$$y \cdot 1 = z \cdot 16 \cdot 0,375$$

$$x \cdot 12 = z \cdot 16 \cdot 2,25$$

(16, 1, 12 – атомні маси C , H і O відповідно). Рішення рівнянь дає:

1.1. ГАЗИ. ГАЗОВІ ЗАКОНИ

$$z = 2; y = 12; x = 6 \text{ і } C_xH_yO_z = C_6H_{12}O_2.$$

Приклад 4. Суміш, що складається з 0,8064 кг водню, 9,6 кг кисню і g кг азоту, займає об'єм $V = 15 \text{ м}^3$ при тиску $p = 1,487 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та з температурою $T = 298,2 \text{ К}$. Визначити парціальні тиски газів.

Розв'язання. З рівняння стану $pV = \sum n \cdot RT$ визначаємо загальну кількість кіломолей газу в суміші:

$$\sum n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,487 \cdot 10^5 \cdot 15}{8,315 \cdot 10^3 \cdot 298,2} = 0,9 \text{ кмоль.}$$

Число молів азоту в суміші

$$n_{N_2} = \frac{g_{N_2}}{M_{N_2}} = \sum n - n_{O_2} - n_{H_2} = 0,9 - \frac{9,6}{32} - \frac{0,8064}{2,016} = 0,2 \text{ кмоль.}$$

За законом Дальтона $p_i = p \cdot x_i$, де p_i – парціальний тиск газу, p – загальний тиск у газовій суміші:

$$p_{N_2} = p \cdot x_{N_2} = 1,487 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,2}{0,9} = 0,3304 \cdot 10^5 \text{ Па,}$$

$$p_{H_2} = 1,487 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,4}{0,9} = 0,6608 \cdot 10^5 \text{ Па,}$$

$$p_{O_2} = p - p_{N_2} - p_{H_2} = (1,487 - 0,3304 - 0,6608) \cdot 10^5 = 0,4908 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Приклад 5. Скільки молекул газу міститься в об'ємі 10^{-3} м^3 за температурою 293 К, якщо тиск газу дорівнює $1,333 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$.

Розв'язання. З рівняння об'єднаного газового закону визначаємо об'єм газу за нормальних умов:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1}, \quad \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot V_0}{273} = \frac{10^{-3} \cdot 1,333 \cdot 10^{-1}}{293}$$

відкіля $V_0 = 1,226 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$.

У $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ знаходиться $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул,

$1,226 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$ знаходиться x молекул,

$$x = \frac{1,226 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^{16} \text{ молекул.}$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Приклад 6. Дайте доказ, що за великих об'ємів рівняння Ван-дер-Ваальса переходить до рівняння ідеального газу.

Розв'язання. У рівнянні Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

за великих об'ємів величина $\frac{a}{V^2} \rightarrow 0$ та $(V - b) \rightarrow V$. Тому у граничному випадку отримаємо рівняння для ідеального газу

$$p \xrightarrow{V \rightarrow \infty} = \frac{R \cdot T}{V}.$$

Приклад 7. Визначте середню арифметичну та середню квадратичну швидкість молекул діоксиду вуглецю за температурою 200 °С.

Розв'язання. Згідно з кінетичною теорією середня арифметична \bar{u}_a та середня квадратична \bar{u} швидкості молекул газу дорівнюють відповідно

$$\bar{u}_a = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad \text{та} \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}.$$

Для молекул діоксиду вуглецю за визначених умов (473.15 К) вони дорівнюють

$$\bar{u}_a = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 473,15}{3,142 \cdot 44}} = 477,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 473,15}{44}} = 517,9 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Приклад 8. Використовуючи рівняння Ван-дер-Ваальса визначте об'єм 1 молю метану за тиском 50 атм та температурою 273 К. Параметри: $a = 0,228285 \text{ Па} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Розв'язання. Тиск в системі СІ дорівнює $50 \cdot 101325 \text{ Па} = 5066250 \text{ Па}$. Відносно об'єму рівняння є кубічним. Рационально для рішення застосувати метод простої ітерації. Для цього рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

запишемо у вигляді $V^{(n+1)} = \varphi(V^{(n)})$, де n – номер ітерації:

$$V^{(n+1)} = \frac{RT}{p + \frac{a}{V^{(n)2}}} + b.$$

Перше наближення для об'єму 1 молю метану за зазначених умов розраховується у припущенні відповідності газу до ідеального

$$V^{(0)} = \frac{RT}{p} = 4,893 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

В результаті ітерації маємо ряд значень об'єму

$$V^{(1)} = \frac{8,314 \cdot 273}{5066250 + \frac{0,228285}{(4,892 \cdot 10^{-4})^2}} + 4,28 \cdot 10^{-5} = 4,546 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3,$$

$$V^{(2)} = 4,445 \text{ м}^3, \quad V^{(3)} = 4,412 \text{ м}^3, \quad V^{(4)} = 4,401 \text{ м}^3, \quad V^{(4)} = 4,397 \text{ м}^3, \\ V^{(5)} = 4,396 \text{ м}^3.$$

Якщо точність розрахунку в $0,001 \text{ м}^3$ достатня, процес ітерації можна припинити та остаточне значення об'єму газу дорівнює $4,396 \text{ м}^3$.

1.1.3. ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗАННЯ

1. Яка кількість діоксиду вуглецю при $5,066 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та 323 К займає однаковий об'єм з 1 г гелію при тиску $1,013 \cdot 10^4 \text{ Па}$ та температурі $275,15 \text{ К}$? Визначте густину цих газів.

2. Приведіть до нормальних умов газ, що займає за температурою 373 К і тиску $p = 13,33 \cdot 10^2 \text{ Па}$ об'єм $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$.

3. Об'єм водню, що визначений під тиском $9,9325 \cdot 10^4 \text{ Па}$, дорівнює $0,15 \text{ м}^3$. Під яким тиском об'єм буде дорівнювати $0,11 \text{ м}^3$, якщо температура залишиться незмінною?

4. Під яким тиском знаходиться азот, якщо його густина за температурою 273 К дорівнює $5,625 \text{ кг/м}^3$. Густина азоту за нормальних умов дорівнює $1,25 \text{ кг/м}^3$.

5. Об'єм газу під тиском $1,02125 \cdot 10^5 \text{ Па}$ дорівнює $0,274 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Який об'єм буде під тиском $1,01021 \cdot 10^5 \text{ Па}$ за умов, що температура газу не зміниться?

6. Яку кількість CO_2 може вмістити сталева посудина, що має об'єм $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ за температурою 473 К й тиску $162,1 \text{ МПа}$?

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

7. Найвища температура в газгольдері влітку 315 К, найнижча – узимку 243 К. Підрахувати, наскільки більше по масі метану може вмістити газгольдер ємністю $2 \cdot 10^3 \text{ м}^3$ узимку, чим улітку, якщо тиск постійний і дорівнює $1,04 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Зміною об'єму газгольдера з температурою зневажити.

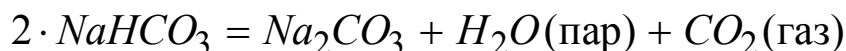
8. У скільки разів тиск, що має оксид вуглецю(II), повинен перевищувати тиск, під яким знаходиться діоксид вуглецю, щоб густина цих двох газів при однаковій температурі були рівні одна одній?

9. Кисень у кількості $24 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ з тиском $6,0795 \cdot 10^5 \text{ Па}$ займає об'єм $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Обчислити, який потрібно застосувати тиск, щоб концентрація кисню була 0,1 моль/л за умов, що температура залишається незмінною?

10. Густина пари речовини з емпіричною формулою C_xH_y дорівнює $2,55 \text{ кг/м}^3$ за температурою 373 К і тиском $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Яка молекулярна маса цієї сполуки та його формула? Масове відношення елементів у цій сполуці $C : H = 12 : 1$.

11. $4,44 \cdot 10^{-5} \text{ кг}$ кристалогідрату хлориду барію, що поміщені в колбу, яка занурена в розплавлений свинець при $T_{\text{пл.}} = 600 \text{ К}$, створюють у ній надлишковий тиск, що дорівнює $2,04 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Об'єм колби за температурою 600 К дорівнює $0,888 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Знайти формулу кристалогідрату хлориду барію.

12. В колбу, що занурена в розплавлений свинець за температурою його плавлення $T_{\text{пл.}} = 600 \text{ К}$, поміщений $2,48 \cdot 10^{-5} \text{ кг}$ NaHCO_3 , що цілком розкладається за рівнянням



і створює надлишковий тиск, що дорівнює $1,67 \cdot 10^3 \text{ Па}$. У тому ж самому приладі $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ кг}$ кристалічного мідного купоросу розкладається із виділенням кристалізаційної води та створює надлишковий тиск у $2,39 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Знайти формулу кристалогідрату CuSO_4 .

13. Барометр дає неправильні значення тиску внаслідок присутності невеликої кількості повітря над стовпчиком ртуті. При тиску в $1,066 \cdot 10^5 \text{ Па}$ барометр показує $1,0267 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а при $9,8659 \cdot 10^4 \text{ Па}$ істинного тиску – $9,8125 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Яким є дійсний тиск, якщо барометр показує $1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а температура постійна?

1.1. ГАЗИ. ГАЗОВІ ЗАКОНИ

14. З балону з киснем, що має ємність $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, кисень, який мав спочатку тиск $1,216 \cdot 10^7 \text{ Па}$, витік у резервуар наповнений повітрям під тиском $9,864 \cdot 10^4 \text{ Па}$ при температурі $T = 298 \text{ К}$ з об'ємом 75 м^3 . Обчислити загальний тиск у резервуарі і парціальні об'єми азоту і кисню (за склад повітря прийняти 21 об.% кисню і 79 об.% азоту; об'ємом кисневого балона зневажити).

15. В об'ємі $V = 0,155 \text{ м}^3$ при температурі $T = 303 \text{ К}$ знаходиться суміш газів, що складається з $0,980 \text{ кг } N_2$, $0,132 \text{ кг } NO$, $0,115 \text{ кг } O_2$ і $0,125 \text{ кг } H_2O$ (пара). Знайти парціальні тиски компонентів суміші.

16. Для суміші газів, що містять по масі: $Cl_2 - 67\%$; $Br_2 - 28\%$; $O_2 - 5\%$, обчислити: склад за об'ємом, парціальні тиски компонентів, об'єм 1 кг суміші. Загальний тиск $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, температура $T = 373 \text{ К}$.

17. При температурі 343 К та тиску $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ N_2O_4 дисоціює на $65,6\%$ за рівнянням $N_2O_4 \leftrightarrow 2 NO_2$. Обчислити уявну молекулярну масу N_2O_4 за цих умов.

18. $4,64 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ хлору і $4,193 \cdot 10^{-3} \text{ кг } SO_2$, що змішані за температурою 463 К в об'ємі $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, частково вступають у реакцію з утворенням хлористого сульфурілу SO_2Cl_2 , і тиск суміші встановлюється рівним $2,0265 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Обчислити парціальні тиски та концентрації Cl_2 , SO_2 і SO_2Cl_2 за зазначених умов.

19. $14,1828 \text{ кг}$ хлору і $5,602 \text{ кг}$ оксиду вуглецю(II), що змішані в об'ємі 19 м^3 при температурі 873 К частково взаємодіють між собою з утворенням фосгену $COCl_2$. Рівноважний тиск, що встановився, дорівнює $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Визначити парціальний тиск кожного газу в рівноважній суміші.

20. Обчислити ступінь дисоціації фосгену $COCl_2$, якщо 2 г , що нагріті до температури 500° С , займають об'єм $1,985 \text{ л}$ за тиском 1 атм .

21. За тиском $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ й температурою 523 К ступінь дисоціації PCl_5 дорівнює 80% . Обчислити, який об'єм займе $10^{-3} \text{ кг } PCl_5$, якщо його нагріти до температури 523 К за тиском $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

22. Молекулярна маса пари йоду за температурою 1073 К та тиском $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ виявилася рівною $0,241 \text{ кг}$, а за тим же тиском,

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

але за температурою 1300 К вона виявилася рівною 0,212 кг. Обчислити ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт в обох випадках.

23. При температурі 2773 К та тиску $p=1,01325 \cdot 10^5$ Па вода частково дисоціює на кисень і водень. За цих умов 10^{-2} м³ води, знаходиться в рівновазі з H_2 і O_2 , важать $0,7757 \cdot 10^{-3}$ кг. Обчислити ступінь дисоціації води за зазначених умов.

24. За температурою 900 К та тиском $1,01325 \cdot 10^5$ Па SO_3 частково дисоціює на SO_2 і O_2 . Об'єм 10 м³ рівноважної суміші важить $0,9410^{-3}$ кг. Обчислити парціальні тиски кожного з газів у суміші.

25. Наведіть доказ, що за великих об'ємів перше рівняння Дітерічі переходить до рівняння ідеального газу.

26. Визначити середню арифметичну швидкість молекул водню за температурою 20 °С. За якою температурою таку ж швидкість матимуть молекули гелію?

27. Середня квадратична швидкість молекул ацетилену за температурою 103 °С дорівнює 600 м/с. На скільки градусів треба охолодити газ, щоб швидкість молекул зменшилась на 15%?

28. Розрахуйте об'єм, який займає 40 кг вуглекислого газу за температурою 333 К та тиском 25 атм, якщо константи рівняння Ван-дер-Ваальса дорівнюють $a = 0,36477$ Па·м²·моль⁻², $b = 4,28 \cdot 10^{-5}$ м³·моль⁻¹.

29. Яку кількість метану по масі може вмістити балон об'ємом 20 л, якщо газ знаходиться під тиском 30 атм при температурі 298 К. Для рішення використайте рівняння Ван-дер-Ваальса. Константи рівняння дорівнюють: $a = 0,228285$ Па·м²·моль⁻², $b = 4,28 \cdot 10^{-5}$ м³·моль⁻¹.

1.1.4. ВПРАВИ

1. Несправний барометр, що містить повітря, показує тиск p_1 мм рт. ст., у той час як дійсний тиск є p_2 мм рт. ст. Довжина вакуумного простору l мм, температура T_1 . Обчислити справжній тиск, якщо барометр показує p_3 мм рт. ст. за температурою T_2 . Умови наведені у таблиці 1.1.

2. У посудині, що має об'єм V м³ змішуються g_A , g_B і g_C кг газів A , B і C за температурою T (таблиця 1.2). Обчислити парціальні об'єми та тиски компонентів і загальний тиск газової суміші.

1.1. ГАЗИ. ГАЗОВІ ЗАКОНИ

Таблиця 1.1

№ варіанту	p_1 мм рт. ст.	p_2 мм рт. ст.	l , мм	T_1 , К	p_3 мм рт. ст.	T_2 , К
1	745	750	35	283	760	293
2	745	765	35	293	750	283
3	755	770	25	288	760	298
4	730	750	50	298	735	288
5	745	760	35	291	755	273
6	725	740	55	273	740	291
7	725	745	55	283	750	291
8	740	745	40	291	745	283
9	730	735	50	288	750	291
10	725	730	55	291	755	288
11	755	760	25	293	770	298
12	740	750	40	298	755	283
13	735	745	45	283	750	273
14	750	755	30	283	760	273
15	740	765	40	273	750	283

Таблиця 1.2

№ вар.	A	B	C	g_A $\cdot 10^6$ кг	g_B $\cdot 10^6$ кг	g_C $\cdot 10^6$ кг	T , К	V $\cdot 10^6$ м ³
1	N_2	O_2	H_2	1	2	3	290	2
2	N_2	H_2O	H_2	4	5	6	300	3
3	N_2	CO	CO_2	7	8	9	310	4
4	N_2	NH_3	H_2	10	1	2	320	5
5	O_2	CO	N_2	3	4	5	340	2
6	H_2O	N_2	O_2	6	7	8	290	3
7	H_2O	O_2	H_2	9	10	1	300	4
8	H_2O	CO_2	CO	2	3	4	310	5
9	CO_2	H_2O	O_2	7	5	3	310	2
10	CO_2	H_2O	N_2	1	9	7	320	3
11	CO_2	CO	O_2	5	3	1	340	4
12	CO	H_2O	N_2	10	8	6	290	5
13	CO	H_2	N_2	4	2	10	300	2
14	CO	O_2	H_2	8	6	4	310	3
15	CO	CO_2	O_2	2	10	8	320	4

1.2. ТЕПЛОЄМНІСТЬ

Поглинання тілами енергії у вигляді теплоти призводить до зміни їхньої температури.

Теплоємністю називається кількість теплоти, що поглинається одиницею маси або об'єму речовини під час нагрівання на 1 градус, що може бути виражено рівнянням

$$c = \frac{Q}{g \cdot (T_2 - T_1)} = \frac{Q}{g \cdot \Delta T},$$

де g – маса системи.

За одиницю маси беруть 1 г (кг) або 1 моль, відповідно використовують **питомі** c , (Дж/г·К) і **молярні** C , Дж/(моль·К) теплоємності. Для них розрізняють:

– **середню теплоємність**, наприклад, молярна \bar{C} – відношення поглиненої речовиною в кількості 1 моль теплоти Q до зміни температури ΔT : від T_1 до T_2

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T},$$

яка постійна в інтервалі температур $T_1 - T_2$;

– **істинну теплоємність**, наприклад, молярну C , що відповідає нескінченно малій зміні температури dT під час поглинання елементарної кількості теплоти δQ для одного моля речовини і характеризує теплоємність при даній температурі T

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Якщо об'єм системи підтримується постійним, то відсутня робота розширення і визначається **теплоємність при постійному об'ємі** або **ізохорна теплоємність** C_V

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}.$$

Якщо в системі тиск підтримується постійним, то визначається **теплоємність при постійному тиску** або **ізобарна теплоємність** C_p

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}.$$

1.2. ТЕПЛОЄМНІСТЬ

Теплоємність при постійному тиску завжди більша, ніж при постійному об'ємі, тому що нагрівання речовини при постійному тиску супроводжується роботою розширення. Для ідеального газу правильне **рівняння Майєра**, що виражає співвідношення ізохорної та ізобарної теплоємностей

$$C_p = C_V + R ,$$

для конденсованих фаз – рідин і кристалів – ізохорна та ізобарна теплоємності практично однакові, їх взаємозв'язок може бути представлений співвідношенням

$$C_p - C_V = T \frac{\alpha^2}{\xi} V_m ,$$

в якому T – температура, α – ізобаричний коефіцієнт лінійного розширення, ξ – ізотермічний коефіцієнт стиснення, V_m – молярний об'єм речовини при 0 К.

Теплоємність індивідуальної речовини в газоподібному стані менша, ніж у рідкому, а в рідкому стані завжди більша, ніж у кристалічному і порівняно мало залежить від температури. При дуже високих температурах теплоємність у газоподібному стані може перевищувати теплоємність у конденсованому стані.

З молекулярно-кінетичної теорії кінетична енергія 1 моля ідеального газу W_k дорівнює

$$W_k = U = N_A \cdot \frac{m v^2}{2} = N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT .$$

Враховуючи, що $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$, для ізохорної теплоємності маємо

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{i}{2} RT \right) = \frac{i}{2} R ,$$

а з урахуванням рівняння Майєра для ізобарної теплоємності

$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R ,$$

які є вираженням **закону Дюлонга–Пті** для ідеального газу.

Для *ідеального газу* теплоємність не залежить від температури, для одноатомних газів, які мають тільки поступну ступень свободи

$$(i=3), C_V = \frac{3}{2} R = \text{const.} \quad C_p = C_V + R = \frac{5}{2} R .$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Для багатоатомних газів поглинання енергії призводить до зміни обертальної та коливальної складових

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{обер}}.$$

Тому для двохатомних газів і газів з лінійною структурою молекул ($i=5$) (CO , COS , HCN , CS_2 й ін.)

$$C_V = \frac{5}{2}R; \quad C_P = \frac{7}{2}R.$$

Для газів з багатоатомними молекулами, що не мають лінійної форми (NH_3 , CH_4 , SO_3 і т.д.), здобувається третій ступінь свободи обертального руху ($i=6$) і

$$C_V = \frac{6}{2}R = 3R; \quad C_P = \frac{8}{2}R = 4R.$$

Тому що в багатоатомних молекулах крім обертання молекули в цілому може відбуватися внутрішнє обертання груп атомів, характер якого залежить від будови молекули ($C_{\text{вн.обер}}$), останні формули є наближеними, особливо при високих температурах, коли необхідний облік внеску електронної складової $C_{\text{ел}}$.

Тверде тіло простої речовини можна представити у вигляді величезної молекули, яка утворена з окремих атомів. Якщо кількість в 1 молі дорівнює N_A , то кількість ступенів свободи $3 \cdot N_A$, і вираз для розрахунку теплоємності набуває вигляду

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3N_A}{2} kT \right) = 3R,$$

що виражає закон Дюлонга–Пті для твердих тіл, який не є строгим та не виражає залежності теплоємності від температури.

З емпіричних правил для розрахунку теплоємностей твердих тіл найбільш відомо **правило Неймана–Коппа**, яке засновано на уяві адитивності теплоємності. Питома теплоємність сплаву може бути визначена за рівнянням

$$c = \sum_i w_i \cdot c_i,$$

в якому w_i – масові частки компонентів, c_i – питомі теплоємності компонентів.

Теплоємність газових сумішей, суспензій та емульсій, якщо між складовими частинами не відбувається хімічної взаємодії є адитивною величиною, тобто для розрахунків можна застосовувати формулу

1.2. ТЕПЛОЄМНІСТЬ

$$C_p (\text{суміш}) = \sum_i x_i \cdot C_{p,i},$$

де x_i – мольна частка компонента суміші, $C_{p,i}$ – його молярна теплоємність.

Залежність від температури рідких та твердих сполук менше, ніж для газів. При низьких температурах теплоємність твердих тіл змінюється значніше, наближаючись до нуля при прямуванні до абсолютного нуля температури. За середніх температур теплоємність твердих тіл може бути приблизно визначена за емпіричною формулою, згідно з якою теплоємність твердих хімічних сполук дорівнює алгебраїчній сумі теплоємностей елементів, що її складають:

$$C_{\text{сполуки}} = \sum_i n_i \cdot C_i,$$

$C_{\text{сполуки}}$ – теплоємність твердої сполуки, n_i – частка i -го елемента в сполуці, C_i – теплоємність цього елемента.

Залежність істинної молярної (питомої) теплоємності від температури $C = f(T)$ реальних речовин виражається емпіричними рівняннями, часто ступеневими рядами, наприклад,

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + c' \cdot T^{-2},$$

застосування яких обмежене тим температурним інтервалом, у якому проводилися дослідження для визначення параметрів рівняння.

Кількість теплоти, що необхідна для нагрівання n молів речовини від температури T_1 до температури T_2 , наприклад, при постійному тиску, визначається інтегруванням

$$C_p = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \cdot dT = n \cdot \bar{C}_p \cdot (T_2 - T_1).$$

Звідси випливає зв'язок між істинною і середньою теплоємностями

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \cdot dT.$$

Температурна залежність істинної теплоємності визначається експериментально через температурну залежність середньої теплоємності.

1.2.1. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Дайте визначення істинної та середньої теплоємностей.
2. Як вивести рівняння зв'язку між істиною і середньою теплоємностями на заданому інтервалі температур?
3. Якими рівняннями можна виразити залежність ентальпії речовини від температури?
4. Яким чином експериментально визначається залежність істинної теплоємності від температури.
5. Встановіть зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями ідеального газу.
6. Чому теплоємність газів зі складними молекулами більше ніж газів з простими молекулами?
7. Поясніть співвідношення молярних теплоємностей газів, рідин та твердих тіл.
8. Поясніть застосування адитивних правил для розрахунку теплоємностей сумішей та твердих складних сполук.
9. Як розраховують кількість теплоти, що поглинається при нагріванні тіл в заданому інтервалі температур.
10. Чому теплоємність одноатомних газів практично не залежить від температури?
11. Наведіть типи емпіричних рівнянь для визначення залежності істинної теплоємності від температури.

1.2.2. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Обчислити середню теплоємність аміаку \bar{C}_p в інтервалі температур від 298 до 1000 К.

Розв'язання. Середню теплоємність обчислюємо за рівнянням

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \cdot dT .$$

Рівняння $C_p(T)$ візьмемо з довідника:

$$C_p(T) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,67 \cdot 10^5}{T^2} .$$

Це рівняння справедливе в інтервалі температур 298 – 1800 К:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{1000 - 298} \int_{298}^{1000} \left(29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,67 \cdot 10^5}{T^2} \right) \cdot dT =$$

1.2. ТЕПЛОЄМНІСТЬ

$$\begin{aligned} &= 0,001425 \cdot \left[(29,8 \cdot (1000 - 298) + 12,74 \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 298^2)) + \right. \\ &\qquad \qquad \qquad \left. + 1,67 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) \right] = \\ &= 29,81 + 16,54 - 0,56 = 45,79 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Приклад 2. Визначити кількість теплоти, поглиненої при нагріванні 1 кг α - Al_2O_3 від температури 298 до 1000 К при $p = const$, якщо його молярна теплоємність в інтервалі температур 298-1800 К виражена рівнянням, Дж/(моль·К)

$$C_p = 115,0 + 12,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 35,4 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Розв'язання.

$$Q_p = \Delta H = n \cdot \int_{298}^{1000} C_p(T) \cdot dT, \text{ де } n \text{ – кількість молів } \alpha - Al_2O_3.$$

Інтегруючи та підставляючи чисельні значення, маємо:

$$\begin{aligned} Q_p &= \frac{1000}{102} \cdot \int_{298}^{1000} (115,0 + 12,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 35,4 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot dT = \\ &= 9,8 \cdot [115 \cdot (1000 - 298) + 1/2 \cdot 12,8 \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 298^2) - \\ &\qquad \qquad \qquad 35,4 \cdot 10^5 \cdot \frac{1000 - 298}{298 \cdot 1000}] = 766,0 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Приклад 3. Середня питома теплоємність діоксиду вуглецю в температурному інтервалі 0 – 1000 °С визначається за рівнянням

$$\bar{c}_p = 0,8497 + 0,03284 \cdot t - 0,077 \cdot t^2.$$

Розрахуйте істинну молярну та питому теплоємність діоксиду вуглецю за температурою 200 °С.

Розв'язання. Відповідно до визначення, на інтервалі температур 0–1000 °С

$$Q_p = \bar{c}_p \cdot t, \quad c_p = \frac{\partial Q_p}{\partial T} \quad \text{звідки} \quad c_p = \frac{\partial(\bar{c}_p \cdot t)}{\partial T}.$$

$$c_p = (\partial / \partial t) (0,8497 \cdot t + 0,03284 \cdot t^2 - 0,077 \cdot t^3).$$

Якщо при диференціювати вираз для середньої теплоємності та підставити зазначену температуру $t = 200$ °С, отримаємо

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

$$c_p = 0,8497 + 2 \cdot 0,03284 \cdot t - 3 \cdot 0,077 \cdot t^2 =$$

$$= 0,8497 + 2 \cdot 0,03284 \cdot 200 - 3 \cdot 0,077 \cdot 200^2 = 0,9549 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}.$$

$$C_p = c_p \cdot M(\text{CO}_2) = 0,9549 \cdot 44 = 425,02 \text{ кДж/(кмоль}\cdot\text{К)}.$$

1.2.3. ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗКУ

1. Істинна молярна теплоємність твердої міді ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) виражається рівнянням

$$C_p = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T .$$

Питома теплота плавлення міді дорівнює $179,9 \text{ Дж/г}$. Яка кількість тепла виділяється при затвердінні 1 кг розплавленої міді й охолодженні її від температури плавлення $1065 \text{ }^\circ\text{C}$ до температури $15 \text{ }^\circ\text{C}$?

2. Істинна молярна теплоємність ромбічної сірки в $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ виражається рівнянням

$$c_p = 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3} \cdot T .$$

Визначити значення середньої молярної теплоємності сірки в межах зміни температури 0° до $96,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Істинна питома теплоємність рідкого цинку в $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ виражається в рівнянням

$$c_p(\text{Zn, р.}) = 0,362 + 26,78 \cdot 10^{-3} \cdot t ,$$

а твердоого цинку:

$$c_p(\text{Zn, тв.}) = 0,3795 + 18,58 \cdot 10^{-3} \cdot t .$$

Яка кількість тепла виділиться при охолодженні 300 г цього металу від температури 500° до $0 \text{ }^\circ\text{C}$, якщо температура плавлення цинку $419 \text{ }^\circ\text{C}$ і питома теплота плавлення $117,2 \text{ Дж/г}$.

4. Залежність молярної теплоємності від температури для сірчистого срібла в $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ в інтервалі температур $298\text{--}452 \text{ К}$ можна виразити рівнянням

$$C_p(\text{Ag}_2\text{S, тв.}) = 42,34 + 110,35 \cdot 10^{-3} \cdot T .$$

Знайти середню теплоємність у зазначеному інтервалі температур.

1.2. ТЕПЛОЄМНІСТЬ

5. Кількість теплоти в Дж, що виділяється при остиганні 1 г платини від температури T до T_0 , розраховується за рівнянням

$$Q_p = 0,1322 \cdot (T - T_0) + 12,23 \cdot (T^2 - T_0^2) \cdot 10^{-6} .$$

Вивести рівняння залежності середньої та істинної теплоємності платини від температури в інтервалі $(T - T_0)$. Розрахувати істинну молярну теплоємність платини при 30 °С.

6. Молярна теплоємність кварцу SiO_2 в Дж/(моль·К) виражається рівнянням

$$C_p(SiO_2, \text{тв.}) = 46,95 + 34,36 \cdot 10^{-3} \cdot T + 11,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} .$$

Одержати рівняння для обчислення теплоти, що витрачається на нагрівання 1 г кварцу від температури T_1 до температури T_2 .

7. Температурна залежність істинної молярної теплоємності повітря визначається рівнянням

$$C_p = 27,2 + 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T .$$

Визначити а) істинну молярну та питому теплоємності повітря при сталих об'ємі та тиску за температурою 400 °С, якщо співвідношення $\bar{C}_p / \bar{C}_v = 1,4$. б) середню теплоємність на інтервалі температур 200–500 °С. Прийняти відносну молекулярну масу повітря з урахуванням аргону 28,96.

8. Розрахувати кількість теплоти для нагрівання 10 кг пари ізопрену від 127 до 227 °С за нормальним тиском, якщо температурна залежність молярної теплоємності (кДж·кмоль⁻¹·К⁻¹) виражена формулою

$$C_p = 3,98 + 0,3377 \cdot T - 0,1243 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 .$$

9. Яка кількість теплоти виділяється при ізобарному остиганні 100 кг пари води від температури 827 до 127 °С, якщо

$$C_p = 30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,330 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} .$$

10. Залежність молярної теплоємності пари ацетону від температури визначається рівнянням

$$C_p = 31,59 + 154,94 \cdot 10^{-3} \cdot T - 30,38 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 .$$

Розрахуйте кількість теплоти, що треба витратити для нагрівання 116,2 г ацетону з 298 до 500 К.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

11. Газ підземної газифікації має наступний приблизний склад (об.%): CO (12,0); H_2 (14,0); N_2 (62,2); CO_2 (10,0); CH_4 (1,8). Визначити середню об'ємну теплоємність газової суміші при $0^\circ C$, якщо середні теплоємності газів, що складають газову суміш, при $0^\circ C$ відповідно дорівнюють [кДж/(м³·К)]: 1,270; 1,295; 1,265; 1,688; 1,487.

12. Розрахувати питому теплоємність сплаву, що складається з 80% міді та 20% олова за температурою $25^\circ C$. Середня питома теплоємність міді в інтервалі температур $20\text{--}100^\circ C$ дорівнює $0,394$ кДж/(кг·К), а олова в інтервалі температур $19\text{--}99^\circ C$ $0,231$ кДж/(кг·К). Порівняйте отриманий результат з довідковим $0,3606$ кДж/(кг·К).

13. Визначити середню мольну теплоємність хлору при сталому тиску в інтервалі температур від 300 до 400 К, якщо істинна теплоємність при сталому об'ємі описується рівнянням

$$C_V = 23,283 + 10,1323 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,038 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

14. Визначити кількість теплоти, необхідної для ізохорного нагрівання $0,250$ кг кисню від 298 до 323 К.

15. Скільки теплоти потрібно для переходу 250 г алюмінію до розплавленого стану ($T_{\text{пл.}} = 658^\circ C$) з кімнатної температури (298 К), якщо питома теплота плавлення алюмінію дорівнює $92,4$ кал/г. Істинна теплоємність алюмінію описується рівнянням (кал·г⁻¹·К⁻¹)

$$C_p(Al, \text{тв.}) = 0,183 + 1,096 \cdot 10^{-4} \cdot T.$$

16. У 2 кг води при температурі $0^\circ C$ занурили 700 г шматка заліза з температурою $100^\circ C$. Як зміниться температура після досягнення рівноваги, якщо вважати систему повністю ізольованою від зовнішнього середовища. Середні молярні теплоємності води та заліза дорівнюють відповідно $75,31$ та $25,23$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

17. За даними теплоємності n -пропану за різними температурами

T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_p° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	73,8	94,6	112,9	131,0	143,1	155,3	165,9	175,1

визначити аналітичну залежність $C_p^\circ = f(T)$ у вигляді ступеневого ряду температури $C_p^\circ(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2$.

1.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка вивчає закони взаємних перетворень різних видів енергії, пов'язаних із переходами енергії між тілами у фор-мі теплоти і роботи. Термодинаміка базується на трьох законах – постулатах, що розкриті в результаті узагальнення людського досвіду. Всі інші положення термодинаміки отримані шляхом логічних міркувань і математичних перетворень.

Перший закон (постулат) термодинаміки – це закон збереження енергії ізольованої системи.

Кількісною характеристикою різних форм руху часток матерії, що складає систему, є енергія. **Енергія** – міра здатності системи здійснювати роботу.

Сукупність **усіх** видів енергії часток у системі називають **внутрішньою енергією** U , що залежить від природи речовини, її маси і від параметрів стану. Внутрішня енергія – частина *повної енергії* системи, що крім внутрішньої містить у собі кінетичну і потенційну енергії системи в цілому. Внутрішня енергія є **функцією стану**, тобто її зміна не залежить від того, через які проміжні стадії відбувається процес, а визначається тільки вихідним і кінцевим станами системи, тобто під час здійсненні колового процесу – **циклу**

$$\oint dU = 0 .$$

Внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури і не залежить від об'єму (**закон Джоуля**).

Це положення випливає із закону збереження енергії, відповідно до якого **енергія не зникає і не виникає знову з нічого під час процесу, вона лише переходить з однієї форми в іншу в точно еквівалентних співвідношеннях.**

Незалежність зміни властивості системи від характеру процесу означає, що нескінченно мала зміна властивості системи є повним диференціалом. Так, внутрішня енергія визначається іншими властивостями – об'ємом і температурою, тобто $U = f(V, T)$ і

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

у якому M і N також функції V і T : $M = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ і $N = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Перша теорема про повний диференціал доводить незалежність похідних від порядку диференціювання

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}.$$

Друга теорема говорить: якщо підінтегральна величина є повний диференціал, то результат інтегрування не залежить від шляху переходу (інтегрування), а визначається тільки координатами кінцевої і початкової точок.

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = \int_1^2 df(V, T) = f(V_2, T_2) - f(V_1, T_1).$$

Третя теорема, що випливає з другої: інтеграл від повного диференціала під час інтегрування по замкненому контурі дорівнює нулю і обернена їй: якщо круговий інтеграл дорівнює нулю, тобто

$$\oint dU = 0,$$

то підінтегральна величина являє собою повний диференціал.

Термодинаміка розглядає два способи передачі енергії, що розрізняються за характером руху часток. **Теплота** – спосіб передачі енергії від більш нагрітого тіла до менш нагрітого шляхом хаотичного руху часток тіла без переносу речовини. **Робота** – спосіб передачі енергії шляхом погодженого упорядкованого руху часток тіла. Збільшення внутрішньої енергії в якому-небудь процесі дорівнює різниці теплоти δQ , що передана системі, і роботи δA , здійсненої над нею

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

На відміну від внутрішньої енергії теплота і робота не є функціями стану, що відображається в рівнянні. Для них нескінченно малими величинами є δQ і δA , а не диференціал, як для dU . Для кінцевої зміни стану системи $Q = \Delta U + A$.

Елементарна робота може бути подана як сума **роботи розширення** й елементарної **корисної роботи** $\delta A'$, під якою розуміють всі інші види робіт

$$\delta A = p \cdot dV + \delta A'.$$

1.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Теплота вважається позитивною, якщо вона передається системі, робота вважається позитивною, якщо вона здійснюється системою.

Розглянуті співвідношення розкривають зміст першого закону термодинаміки, який може бути сформульований різними способами:

– теплота, що поглинається системою витрачається на збільшення її внутрішньої енергії і здійснення системою роботи, $\delta Q = dU + \delta A$;

– внутрішня енергія ізольованої системи постійна, тобто $U = \text{const}$; $\oint dU = 0$;

– перпетуум мобіле першого роду (циклічно діюча машина, що дає роботу без витрати еквівалентної кількості іншого виду енергії) неможливий.

Ентальпія H – це сума внутрішньої енергії і добутку тиску на об'єм $H = U + p \cdot V$.

Ентальпія – функція стану, тому що складається з функції стану і параметрів стану

$$\Delta H = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = H_2 - H_1 .$$

Використовувати ентальпію зручно замість внутрішньої енергії для розгляду систем, що знаходяться при постійному тиску.

Розрахунки роботи розширення в різних процесах здійснюються відповідно до рівняння $\delta A = p \cdot dV$ шляхом інтегрування

$$A = \int_1^2 p \cdot dV , \text{ залежно від типу процесу.}$$

Якщо об'єм системи підтримується постійним, то внутрішня енергія є лише функцією температури і

$$\delta Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT .$$

Експериментально визначається *теплоємність при постійному об'ємі* або *ізохорна теплоємність* C_V

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .$$

Якщо в системі тиск підтримується постійним, то зручно розглядати ентальпію як функцію температури і тиску

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

$$\delta Q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT .$$

Тоді експериментально визначається *теплоємність при постійному тиску* або *ізобарна теплоємність* C_p

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p .$$

Теплоємність при постійному тиску завжди більша, ніж при постійному об'ємі тому, що нагрівання речовини при постійному тиску супроводжується роботою розширення.

Деякі види процесів:

Ізохорний процес – процес при постійному об'ємі, де $V = const$, $dV = 0$, отже $A = 0$. Вираз для першого закону термодинаміки набуває вигляду: $\delta Q_V = dU$ і $Q_V = \Delta U$. Кількість теплоти, що отримана системою в ізохорному процесі, цілком іде на збільшення внутрішньої енергії та може бути визначена в невеликому інтервалі температур при сталості ізохорної молярної теплоємності C_V для n молів речовини за рівнянням

$$Q_V = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{або} \quad Q_V = \frac{n \cdot C_V \cdot T_1}{p_1} \cdot (p_2 - p_1) .$$

Ізобарний процес – процес при постійному тиску, де $p = const$, $\delta A = p \cdot dV$, а робота розраховується згідно з рівнянням

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = p \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = p \cdot (V_2 - V_1) ,$$

де V_2 і V_1 – кінцевий і початковий об'єми системи.

Якщо системою є ідеальний газ, то рівняння для n молів газу матиме вигляд

$$A = n \cdot R \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot R \cdot \Delta T .$$

Для одного моля ідеального газу при зміні температури на 1 градус ($\Delta T = 1$) при постійному тиску $A = R$. Таким чином, **газова постійна це робота ізобаричного розширення 1 моль ідеального газу при зміні температури на 1 градус.**

Кількість тепла, що поглинається в ізобаричному процесі, дорівнює

1.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

$$dQ_p = dU + d(p \cdot V) = d(U + p \cdot V) = dH$$

або

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + A = (C_V \cdot \Delta T + R \cdot \Delta T) = n \cdot C_p \cdot \Delta T,$$

де C_p – мольна теплоємність при постійному тиску (*ізобарна теплоємність*). Для ідеального газу рівняння може мати вигляд

$$Q_p = \frac{n \cdot C_p \cdot T_1}{V_1} \cdot (V_2 - V_1).$$

Для хімічних реакцій у газовій фазі правильним буде рівняння

$$Q_p - Q_V = \Delta(p \cdot V) = \Delta n \cdot RT$$

Тобто $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$, де Δn – зміна числа моль газоподібних речовин у ході реакції.

Таким чином, ΔU відповідає тепловому ефекту ізохорного процесу, а ΔH – ізобарного.

Ізотермічний процес – процес, що відбувається за постійної температури, $T = const$; процес передачі теплоти є квазістатичним. Для ідеального газу, а також для реальних газів з невисокими тисками, коли внутрішня енергія є тільки функцією температури,

$$dU = 0, \text{ і } \delta Q_T = \delta A = p \cdot dV, \text{ а } Q_T = A.$$

При ізотермічному процесі теплота, що підведена до системи, цілком перетворюється на роботу розширення, яку можна обчислити для n молів газу за рівнянням

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} n \cdot \frac{R \cdot T}{V} dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Робота оборотного ізотермічного розширення ідеального газу відбувається тільки за рахунок підведеної теплоти.

Через те, що концентрація газу прямо пропорційна тиску, робота оборотного ізотермічного розширення ідеального газу має вигляд

$$A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Адiabатичний процес – процес без теплообміну з навколишнім середовищем, $\delta Q = 0$. При адіабатному розширенні газу

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

$\delta A = -dU = -C_V \cdot dT$ і $A = -\Delta U = U_1 - U_2$. Робота в адіабатичному процесі відбувається за рахунок внутрішньої енергії

$$A = - \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT = C_V \cdot (T_1 - T_2) \quad \text{або} \quad A = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_1 - T_2), \quad \text{де } \gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Зв'язок між параметрами стану описується рівняннями адіабати

$$p_1 \cdot V_1^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma ; \quad T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1};$$
$$T_1^\gamma \cdot p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma \cdot p_2^{1-\gamma}.$$

Роботу в адіабатичному процесі можна виразити також за допомогою рівнянь

$$A = \frac{p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2}{\gamma - 1}; \quad A = \frac{R \cdot T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right];$$
$$A = \frac{R \cdot T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]; \quad A = \frac{R \cdot T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{p_2 \cdot V_2}{p_1 \cdot V_1} \right].$$

1.3.1. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Дайте визначення понять: "система", замкнута і відкрита система, ізольована система. Які системи називаються гомогенними і гетерогенними?

2. Дайте визначення поняття "теплота". Чи можна говорити про запас теплоти. Доведіть, що нескінченно мала зміна теплоти δQ в загальному випадку не є повним диференціалом.

3. Дайте визначення поняття "робота". Чи можна говорити про запас роботи? Доведіть, що нескінченно мала зміна роботи δA не є повним диференціалом.

4. Дайте визначення функції стану, термодинамічного параметра. Покажіть, що будь-який параметр стану можна розглядати як функцію стану, а теплота і робота не є функціями стану. Що називають рівнянням стану?

5. Дайте всі відомі вам формулювання першого закону термодинаміки.

6. Дайте математичні записи першого закону термодинаміки.

1.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

7. Напишіть рівняння першого закону термодинаміки і вкажіть, які величини, що входять у нього, залежать від шляху процесу.

8. У якому співвідношенні знаходяться ентальпія і внутрішня енергія даної термодинамічної системи?

9. Чи буде змінюватися внутрішня енергія ідеального газу, якщо цей газ піддати ізотермічному стиску чи розширенню?

10. Чи можна представити процес, що протікає при постійній температурі і супроводжується зміні внутрішньої енергії? Наведіть приклади.

11. Як розраховується робота розширення в різних процесах?

12. Наведіть приклади реальних процесів, що наближаються до адіабатичних.

13. Як вивести рівняння адіабати?

14. Як розраховується робота адіабатичних процесів.

15. В якому співвідношенні знаходяться C_p і C_V для рідких та твердих тіл?

1.3.2. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. 1 моль азоту нагрівається від 273 К до 383 К під тиском $202,6 \cdot 10^3$ Па. Розрахувати збільшення внутрішньої енергії, вважаючи азот ідеальним газом (питома теплоємність азоту дорівнює $1,02 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К)).

Розв'язання. Відповідно до першого закону термодинаміки

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

$$p = \text{const}; \quad Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 28 \cdot 10^{-3} \cdot 1,02 \cdot 10^3 \cdot (383 - 273) = 3141,6 \text{ Дж},$$

$$A = n \cdot R \cdot \Delta T = 1 \cdot 8,314 \cdot (383 - 273) = 914,54 \text{ Дж},$$

$$\Delta U = Q - A = 3141,6 - 914,54 = 2227,06 \text{ Дж}.$$

Приклад 2. Визначити роботу і кінцевий тиск при розширенні $2,5 \cdot 10^{-2}$ м³ повітря при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па до $0,1$ м³ за температурою 15° С.

Розв'язання. При $T = \text{const}$;

$$A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad n = \frac{p_1 V_1}{RT}; \quad p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2};$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

$$A = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 288} \cdot 8,314 \cdot 288 \cdot \ln \frac{0,1}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 3512,7 \text{ Дж};$$

$$p_2 = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 25,3 \cdot 10^3 \text{ Па.}$$

Приклад 3. Знайти зміну внутрішньої енергії при нагріванні аргону у кількості $5 \cdot 10^{-3}$ кг від 15 до 25 °С, якщо об'єм газу не змінюється.

Розв'язання. При постійному об'єму, $V = \text{const}$:

$$\Delta U = Q = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1) ; \quad C_V = \frac{3}{2} R,$$

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot 8,314 = 12,472 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta U = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{28 \cdot 10^{-3}} \cdot 12,472 \cdot (298 - 288) = 22,27 \text{ Дж.}$$

Приклад 4. Визначити роботу адіабатичного розширення 3 моль аргону від 0,05 до 0,50 м³. Початкова температура газу 298 К.

Розв'язання. Для визначення роботи адіабатичного розширення скористаємося рівнянням

$$A = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma - 1}}{V_2^{\gamma - 1}} \right).$$

Величину γ визначимо з C_p і C_v . Аргон – одноатомний газ. Отже, його ізохорна теплоємність на підставі молекулярно-кінетичної теорії ідеальних газів дорівнює

$$C_V = \frac{3}{2} RT = 1,5 \cdot 8,314 = 12,472 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p = C_V + R = 12,472 + 8,314 = 20,786 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

звідси

$$A = 3 \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{1,667 - 1} \left(1 - \frac{0,05^{0,667}}{0,50^{0,667}} \right) = 8,745 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 8,745 \text{ кДж.}$$

Приклад 5. Азот у кількості $5 \cdot 10^{-3}$ кг, узятий при 273 К та тиску $2,026 \cdot 10^5$ Па розширюється за адіабатичним процесом до тиску

1.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

$20,26 \cdot 10^3$ Па. Знайти температуру після розширення і величину зробленої роботи.

Розв'язання. В адіабатичному процесі $Q = 0$;

Скористаємося рівнянням стану адіабати

$$T_1^\gamma \cdot p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma \cdot p_2^{1-\gamma}.$$

Звідки

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}};$$

Значення γ для двохатомного газу дорівнює 1,4;

Робота адіабатного процесу визначається за рівнянням:

$$A = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_1 - T_2); \quad T_2 = 273 \cdot \left(\frac{2,026 \cdot 10^5}{20,26 \cdot 10^3} \right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 141,4 \text{ К.}$$

$$A = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot (273 - 141,4)}{28 \cdot 10^{-3} \cdot (1,4 - 1)} = 488,45 \text{ Дж.}$$

1.3.3. ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗКУ

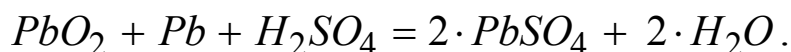
1. При 298 К одноатомний газ в ідеальному стані ізотермічно й оборотно розширюється від $1,5 \cdot 10^3$ до $10 \cdot 10^3$ м³, при цьому поглинається $966 \cdot 10^3$ Дж теплоти. Розрахуйте кількість молів газу, що беруть участь у процесі.

2. Газ, розширюючи при постійному тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па від $1 \cdot 10^{-2}$ до $1,6 \cdot 10^{-2}$ м³, поглинає 1254 Дж теплоти. Визначити зміну внутрішньої енергії.

3. Знайти зміну внутрішньої енергії при випарі $20 \cdot 10^{-3}$ кг етилового спирту за температурою його кипіння і тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па, якщо відомо, що питома теплота випаровування спирту 856,9 Дж/г, а питомий об'єм його пари при температурі кипіння дорівнює $0,607$ м³/кг. Об'ємом рідини зневажити.

4. Свинцевий акумулятор дає електричний струм при розрядці в результаті реакції, що відбувається в ньому

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА



Збиток внутрішньої енергії цієї реакції складає 364,5 кДж, а кількість тепла, що поглинається акумулятором ззовні, дорівнює 22,7 кДж. Знайти роботу, що виконав акумулятор.

5. Хлор у кількості 0,2 кг при 300 К займає об'єм $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Знайти роботу і кінцевий об'єм хлору при ізобарному нагріванні газу на 1° , користуючись рівнянням стану ідеального газу.

6. Кисень у кількості 100 г знаходиться при температурі 273 К та тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Знайти теплоту, роботу і зміну внутрішньої енергії при: а) ізотермічному розширенні об'єму до $0,1 \text{ м}^3$; б) ізохоричному збільшенні тиску до $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$, якщо ізобарна молярна теплоємність кисню дорівнює $29,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

7. Знайти зміну внутрішньої енергії при випарі 10 кг води при 20° С і тиску $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, прийнявши, що пари води підкорюються законам ідеальних газів і що об'єм рідини незначний у порівнянні з об'ємом пари. Питома теплота випару води $2,45 \cdot 10^3 \text{ кДж}/\text{кг}$.

8. При постійному тиску $95,97 \cdot 10^3 \text{ Па}$ нагрівають 5 м^3 азоту. Визначити зроблену роботу, якщо газ розшириться до 8 м^3 .

9. Визначити кількість теплоти, необхідну для нагрівання 25 г кисню при 350° С і постійному об'ємі, якщо початковий тиск газу дорівнює $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а кінцевий тиск дорівнює $5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$. ($C_V = 20,785 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

10. Обчислити поглинене тепло при ізотермічному розширенні $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ азоту, узятих при 273 К та тиску $405,2 \cdot 10^3 \text{ Па}$ до тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

11. Яка кількість тепла буде потрібна для нагрівання 1 м^3 повітря від 0° до 1° С при постійному обсязі і початковому тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$? Густина повітря за нормальних умов $\rho = 1,29 \text{ кг}/\text{м}^3$. Питома ізобарна теплоємність $10,032 \cdot 10^2 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ і $\gamma = 1,4$.

12. Знайти роботу при адіабатичному розширенні газу від об'єму $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ і тиску $1,013 \cdot 10^4 \text{ Па}$ до тиску $1,013 \cdot 10^3 \text{ Па}$, якщо $\gamma = 1,2$.

13. Температура 1 моль аміаку в результаті адіабатичного розширення понизилася з 27° С до -3° С . Чому дорівнює кінцевий тиск

1.3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

і яка зроблена робота, якщо початковий тиск газу був $1,013 \cdot 10^5$ Па, а $C_V = 6/2 \cdot R$.

14. Знайти роботу при випарі 3 моль метанолу при нормальній температурі кипіння, якщо $V_p \ll V_n$. ($T_{н.т.к.} = 337,9$ К; густина пари, $\rho_n = 1,222$ кг/м³; густина рідини $\rho_p = 0,7510 \cdot 10^3$ кг/м³).

15. 4 г водню займають при 453 К об'єм $3 \cdot 10^{-3}$ м³. Визначити роботу при ізотермічному розширенні його до об'єму $3,2 \cdot 10^{-3}$ м³.

16. 0,5 м³ кисню, узятото при 293 К й тиску $98,6 \cdot 10^3$ Па, нагріли при постійному тиску. Визначити зроблену роботу і витрачене тепло, якщо кінцевий об'єм газу 3 м³, а $C_V = 5/2 \cdot R$.

17. Знайти

а) роботу, необхідну для стиску 0,06 кг кисню ізотермічно від об'єму $2 \cdot 10^{-2}$ м³ до $1 \cdot 10^{-3}$ м³ при 15 °С;

б) кількість роботи, зробленої даним газом, якщо він знову розшириться до колишнього обсягу за адіабатним процесом, $\gamma = 1,4$.

18. Кисень, що займає об'єм $1 \cdot 10^{-2}$ м³ при тиску $99,97 \cdot 10^3$ Па і 300 К, розширюють за адіабатичним процесом до 0,1 м³, а потім стискають ізотермічно до первісного об'єму. Визначити роботу всього процесу.

19. Обчислити роботу адіабатичного розширення 1 моль одноатомного ідеального газу, узятото при температурі 373 К, і початковому тиску $10,13 \cdot 10^5$ Па до тиску $2,026 \cdot 10^5$ Па; $\gamma = 1,66$.

20. У резервуарі при 298 К знаходиться невідомий газ, приблизно азот або аргон. Визначити який газ знаходиться в резервуарі, якщо при раптовому розширенні $5 \cdot 10^{-3}$ м³ цього газу до кінцевого об'єму $6 \cdot 10^{-3}$ м³ його температура понизилася на 20°.

21. При 298 К $10 \cdot 10^{-3}$ кг кисню стискають за адіабатичним процесом від об'єму $8 \cdot 10^{-3}$ м³ до $5 \cdot 10^{-3}$ м³. Визначити кінцеву температуру, роботу і зміну внутрішньої енергії в результаті стиску кисню, якщо $C_V = 5/2 \cdot R$.

22. Газ займає об'єм $5 \cdot 10^{-3}$ м³ при 27°С. Після адіабатичного розширення він зайняв об'єм $6,02 \cdot 10^{-3}$ м³ при 5 °С. Знайти C_p і C_V газу, прийнявши його за ідеальний.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

23. При температурі 273 К і тиску $1,0133 \cdot 10^5$ Па нагрівають $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ криптону до 873 К при постійному об'ємі. Визначити кінцевий тиск газу і теплоту, витрачені на нагрівання.

24. Метан у кількості 1 моль за температурою 25 °С та тиском в 1 атм, нагрітий до подвоєння об'єму за сталим тиском. Мольна теплоємність метану визначена рівнянням ($\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)

$$C_p = 5.34 + 0.0115 \cdot T.$$

Розрахуйте ΔU і ΔH в цьому процесі прийняв метан за ідеальний газ.

1.3.4. ВПРАВА

1. Обчисліть A , ΔU , ΔH для процесів переходу 1 моля ідеального газу зі стану 1 (p_1, T_1) у стан 2 (p_2, T_2), таблиця 1.3.1.

- а) при ізотермічному розширенні й ізобаричному нагріванні;
- б) при ізотермічному розширенні та ізохоричному нагріванні;
- в) при адіабатичному розширенні та ізобаричному нагріванні;
- г) при адіабатичному розширенні та ізохоричному нагріванні.

Таблиця 1.3.1

№ варіанта	Стан 1		Стан 2	
	p , Па	T , К	p , Па	T , К
1	101 325	273	506 625	540
2	101 325	273	60 795	560
3	84 060	285	40 530	600
4	121 590	298	70 927	590
5	151 987	280	81 060	600
6	202 650	300	121 590	700
7	243 180	300	162 120	600
8	263 445	285	182 385	700
10	172 252	298	162 120	500
11	162 120	300	81 060	400
12	148 340	273	84 060	373
13	96 080	273	60 795	553
14	101 325	285	40 530	700
15	176 345	298	121 590	773

1.4. ТЕРМОХІМІЯ. ЗАКОН ГЕССА

Термохімія – розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядаються теплові ефекти хімічних реакцій, теплоти фазових переходів, теплоти розчинення речовин, розведення розчинів і т. ін.

Процеси, що супроводжуються виділенням теплоти, називаються *екзотермічними*, а поглинанням теплоти – *ендотермічними*.

Тепловим ефектом хімічної реакції або якого-небудь процесу називається кількість теплоти, виділеної або поглиненої системою в необоротному процесі за відсутності корисної роботи і при однаковій температурі вихідних і кінцевих речовин за умови сталості тиску або об'єму системи.

Тепловий ефект реакції, що відбувається при *постійному об'ємі*, не супроводжується здійсненням якої-небудь роботи. Тому

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

Тепловий ефект реакції, що відбувається при *постійному тиску*, може супроводжуватися здійсненням роботи об'ємного розширення (інші види робіт відсутні) і при $T = \text{const}$ $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$. У зазначених двох випадках теплота процесу дорівнює зміні функції стану і тому не залежить від шляху процесу, а залежить лише від початкового і кінцевого стану.

Співвідношення між Q_p і Q_V має вигляд

$$Q_p = Q_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \Delta V .$$

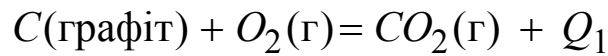
Для реакції з конденсованими фазами $\Delta V \approx 0$ і $Q_p \approx Q_V$. Якщо в реакції утворюються або зникають газоподібні продукти, то при допущенні $\Delta V = \Delta n \cdot \frac{R \cdot T}{p}$, де Δn – приріст числа молей газоподібних продуктів,

$$Q_p = Q_V + p \cdot \Delta V = Q_V + \Delta n \cdot R \cdot T .$$

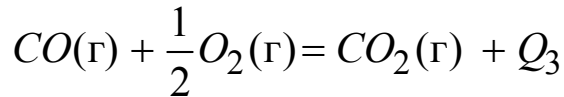
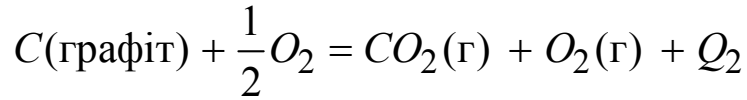
Закон незалежності сумарної теплоти хімічної реакції від шляху процесу, що відкритий **Г. І. Гессом** (1836), має його ім'я і називається *законом сталості сум теплот реакцій: тепловий ефект реакції не залежить від проміжних стадій, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи*. Закон Гесса – наслідок першого закону термодинаміки

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Так, реакція повного окиснення вуглецю може відбуватися двома засобами



та через утворення оксиду вуглецю(II)



З одного вихідного стану утворюється однаковий кінцевий стан, тому

$$Q_1 = Q_2 + Q_3.$$

У термохімії процеси записують за допомогою **термохімічних рівнянь**, що на відміну від хімічних рівнянь доповнюються вказівками про *агрегатні стани речовин*, їхньої *кристалічної модифікації* та доповнені даними про *тепловий ефект реакції* – різниці між внутрішніми енергіями (ентальпіями) продуктів реакції та вихідних речовин, тобто величинами $Q_V = \Delta U$ ($Q_p = \Delta H$). Якщо приріст позитивний, то теплота поглинається і реакція **ендотермічна**, а якщо негативний, то теплота виділяється і реакція **екзотермічна**.

Стандартним станом у хімічній термодинаміці називається стан системи, обраний як точка відліку під час оцінювання термодинамічних величин. Необхідність вибору стандартного стану обумовлена відсутністю можливості абсолютних значень багатьох термодинамічних функцій ($\Delta U, \Delta H, \Delta G$ та ін.) для даної речовини. Стандартний стан характеризується **стандартними умовами** – температура 298,15 К (25 °С) і тиск 101325 Па (1 атм). Теплові ефекти, що стосуються цих умов, називаються **стандартними тепловими ефектами**.

За стандартний стан для простих речовин приймають *стійкий фазовий і хімічний стан елемента при даній температурі*.

У термохімії використовується два основних теплових ефекти: *теплоти утворення і теплоти згорання*, з яких відповідно до закону Гесса можна розрахувати тепловий ефект будь-якого процесу.

Стандартна теплота утворення $\Delta_f H_{298}^\circ$ (*f – formation*) хімічної сполуки – тепловий ефект реакції утворення 1 моль цієї сполуки з простих речовин за стандартних умов.

Стандартна теплота згоряння $\Delta_c H_{298}^\circ$ (*c – combustion*) хімічної сполуки – тепловий ефект реакції повного згоряння 1 моль цієї сполуки до вищих оксидів коли вихідні речовини і продукти згоряння знаходяться в стандартному стані. Згоряння повне, коли вуглець, водень, азот, сірка, галогени, що входять до складу сполуки, перетворюються, відповідно, на діоксид вуглецю, рідку воду, молекулярний азот, діоксид сірки і галогеноводень.

Наслідки з закону Гесса:

– тепловий ефект розкладання якої-небудь сполуки дорівнює, але протилежний за знаком тепловому ефекту утворення цієї сполуки $\Delta H_{\text{розк.}} = -\Delta H_{\text{утв.}}$;

– якщо дві реакції мають однакові початкові стани і різні кінцеві, то різниця їх теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу від одного кінцевого стану в інший $\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta H_{12}$;

– якщо дві реакції з різних початкових станів приходять до одного кінцевого, то різниця їхніх теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу від одного початкового стану в інший $\Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_{12}$.

За допомогою стандартних теплових ефектів формулюються ще **два наслідки з закону Гесса:**

– тепловий ефект реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплот утворення продуктів реакції мінус алгебраїчна сума теплот утворення вихідних речовин

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_{298,i}^\circ (\text{продукти}) - \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_{298,i}^\circ (\text{вихідні});$$

– тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплот згоряння вихідних речовин мінус сума теплот згоряння продуктів реакції

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_c H_{298,i}^\circ (\text{вихідні}) - \sum_i \nu_i \cdot \Delta_c H_{298,i}^\circ (\text{продукти}),$$

де ν_i – стехіометричні коефіцієнти рівняння реакції.

Закон Гесса має велике значення, за його допомогою розраховують теплові ефекти реакцій, які не можуть бути визначені експериментально.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Утворення розчинів з чистих компонентів і розведення розчинів також супроводжується тепловим ефектом. Для експериментального визначення та теоретичних розрахунків використовують наступні теплові ефекти.

Інтегральна теплота розчинення, ΔH_m – тепловий ефект розчинення 1 моля речовини в такій кількості розчинника, щоб утворився розчин концентрації m . ΔH_m залежить від концентрації утвореного розчину, для розчинення кристалічних речовин складається з енергії руйнування кристалічних ґрат, енергії сольватації (гідратації) і енергії міжчастинкових взаємодій у розчині.

Перша інтегральна теплота розчинення, $\Delta H_{m \rightarrow 0} = \Delta H^\circ$ – тепловий ефект розчинення 1 моля речовини в нескінченно великій кількості розчинника, тобто з утворенням нескінченно розведеного розчину, для кристалічних речовин складається тільки з витрати енергії на руйнування кристалічних ґрат і енергії сольватації, що виділяється.

Проміжна теплота розчинення, $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ – тепловий ефект розчинення 1 моля речовини в такій кількості розчину з концентрацією m_1 , щоб утворився розчин з концентрацією m_2 . Інтегральна теплота розчинення при концентрації m_2 дорівнює

$$\Delta H_{m_2} = \frac{g_1 \cdot \Delta H_{m_1} + g_2 \cdot \Delta H_{m_1}^{m_2}}{g_1 + g_2},$$

де g_1 – загальна кількість речовини у попередньому розчині з концентрацією m_1 , а $(g_1 + g_2)$ – у кінцевому розчині з концентрацією m_2 , а g_2 – додаток речовини до першого розчину.

Інтегральна теплота розведення, ΔH_m° – відповідає розведенню розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини при концентрації m до нескінченного розведення, $m \rightarrow 0$.

Диференціальна (парціальна) теплота розчинення – теплота розчинення 1 моля речовини в нескінченно великій кількості розчину постійної концентрації m

$$\lambda_{2,m} = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial m} \right)_{p,T,m_1},$$

що визначається розрахунком через концентраційну залежність інтегральних теплот розчинення. В дуже розведених розчинах $\lambda_{2,m}$ збігається з першою інтегральною теплотою розчинення ΔH_m° .

Аналогічні теплові ефекти розрізняють під час додавання розчинника – розведенні розчину, тому що при цьому відбувається зміна міжчасткових взаємодій.

Теплота нейтралізації, $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ – тепловий ефект утворення рідкої води з гідратованих іонів водню і гідроксилу. Тепловий ефект взаємодії одноосновних кислот та лугів практично однаковий та дорівнює 57,08 кДж/моль. У процесі нейтралізації слабкої кислоти сильною основою сумарний тепловий ефект складається з ендотермічного ефекту дисоціації кислоти та екзотермічного ефекту нейтралізації. Звідси можна визначити **теплоту дисоціації**

$$\Delta H_{\text{дисс.}} = \Delta H_{\text{нейтр.слаб.}} - \Delta H_{\text{нейтр.}}$$

Теплота утворення кристалогідратів – тепловий ефект взаємодії безводної солі з кристалізаційною водою, наприклад,



Відомі й інші теплові ефекти – теплоти поліморфних і агрегатних перетворень, іонізації, розриву зв'язків, утворення іонів у розчинах, адсорбції, дисоціації молекул у газах та ін.

Процеси плавлення та випаровування завжди ендотермічні процеси тому, що на їх реалізацію треба затратити енергію на руйнування відповідного порядку в структурі речовини за рахунок зв'язків між молекулами (іонами). Теплота випаровування $\Delta_{\text{vap}}H$ та температура кипіння $T_{\text{кип}}$ зв'язані відповідно до **правила Труттона**

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{кип}}} = 0,020 \sim 0,022.$$

Аналогічний взаємозв'язок існує між теплотою $\Delta_{\text{fus}}H$ та температурою плавлення $T_{\text{пл}}$, що відомо як **правило Ричардса**

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{пл}}} = 0,002 \sim 0,003.$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

1.4.1. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

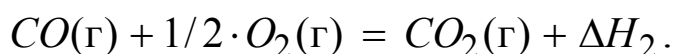
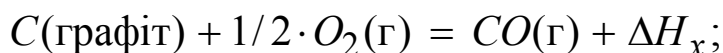
1. Що називають тепловим ефектом хімічної реакції?
2. Яким чином можна розрахувати теплові ефекти хімічних реакцій у разі неможливості експериментального проведення процесу?
3. Яку необхідно знати інформацію про речовини, що хімічно реагують в системі, для розрахунку теплового ефекту реакції, що досягає рівноваги?
4. Що називають теплотою утворення речовини?
5. Що називають теплотою згоряння речовини?
6. Поясніть чому для розрахунку теплових ефектів будь-якої реакції достатньо знати стандартні теплоти утворення або згоряння речовин, що мають участь у реакції?
7. Наведіть доказ, що закон Гесса є прямий наслідок першого закону термодинаміки.
8. Сформулюйте закон Гесса та наслідки з нього.
9. Поясніть причину виділення або поглинання теплоти в ході хімічної реакції.
10. Наведіть співвідношення, що пов'язують Q_p і Q_V для а) ідеальних газів; б) реальних газів; в) рідких та твердих тіл. Чи може Q_p дорівнювати Q_V ?
11. У яких випадках розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій із застосуванням закону Гесса та його наслідків можуть привести до неточних результатів?
12. Як складають цикли для розрахунків теплових ефектів хімічних реакцій із застосуванням закону Гесса?
13. Як можна визначити енергію кристалічної ґратки хлориду натрію за допомогою таких величин, як теплота утворення, теплота випаровування, теплота дисоціації та теплота іонізації речовини?
14. Дайте характеристику теплоти розчинення та розведення.
15. Чому інтегральні теплоти розчинення залежать від концентрації речовини? Як і для чого визначають перші інтегральні теплоти розчинення?
16. Чому теплоти нейтралізації сильних кислот сильним лугом мають однакові значення?
17. Яким чином можна розрахувати теплові ефекти розведення з застосуванням перших інтегральних теплот розчинення розчинів?

1.4.2. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

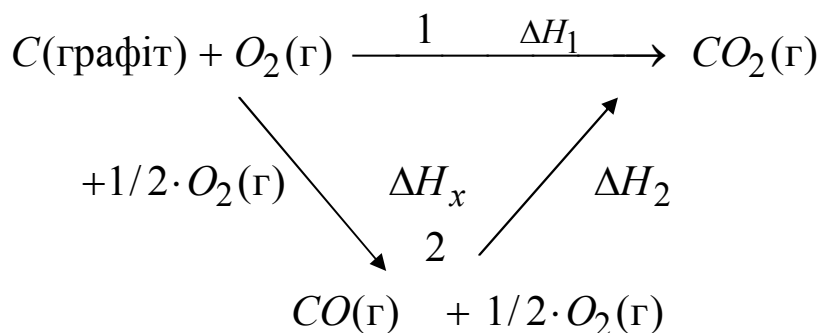
Приклад 1. Теплота повного згоряння вуглецю у вуглекислий газ CO_2 дорівнює $-394,05$ кДж/моль, а теплота згоряння оксиду вуглецю(II) у CO_2 дорівнює $-282,92$ кДж/моль при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па і 298 К. Знайти теплоту утворення оксиду вуглецю(II) за тих самих умов – при 298 К і $V = const$.

Розв'язання. Одержання CO_2 можна здійснити двома шляхами:

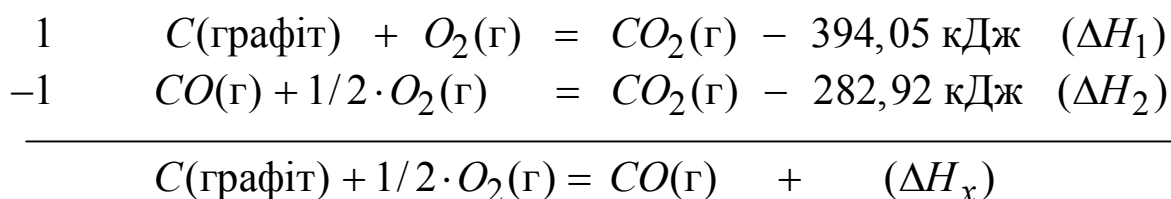
- **перший** – безпосередньо окислити вуглець до CO_2 згідно з рівнянням;
- **другий** – спочатку вуглець окислити до CO , а потім CO окислити до CO_2



Відповідно до закону Гесса, теплота реакції за першим шляхом дорівнює сумі теплот за другим шляхом, тобто $\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2$ і $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$. Усе сказане може бути представлене у вигляді циклу:



звідки $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$. До такого результату прийдемо, якщо записати термохімічні рівняння реакцій і оперувати ними, як звичайними алгебраїчними. Запишемо рівняння даних реакцій двома рядками, під рисою те, що є шукане



1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Для одержання шуканого рівняння треба кожне рівняння помножити на 1 і від першого відняти друге (дії зазначені ліворуч від вертикальної риси). У підсумку одержимо

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -394,05 - (-282,92) = -111,13 \text{ кДж/моль.}$$

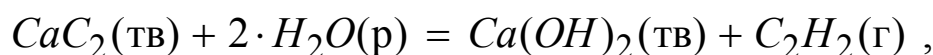
Тепловий ефект цієї реакції при постійному об'ємі $Q_v = Q_p - \sum n_i RT$, де $\sum n_i$ – різниця між сумою чисел молей газоподібних продуктів реакції і вихідних речовин,

$$\sum n_i = \sum n_{i, \text{прод.}} - \sum n_{i, \text{вих.}}$$

Для даної реакції $\sum n_i = 1 - 1/2 = 1/2$ і

$$Q_v = 111,13 - 1/2 \cdot 298 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} = -112,41 \text{ кДж/моль.}$$

Приклад 2. Визначити зміну ентальпії реакції

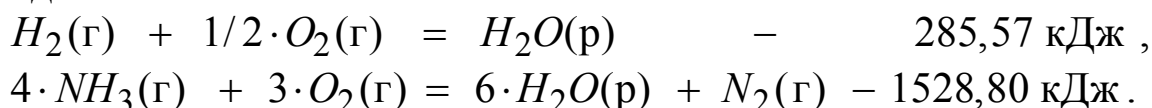


якщо стандартні теплоти утворення ($\Delta_f H_{298}^0$) для $\text{CaC}_2(\text{тв})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв})$ і $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ відповідно дорівнюють: $-62,7$; $-285,57$; $-985,64$ і $226,51$ кДж/моль.

Розв'язання. Для рішення скористаємося наслідком закону Гесса, відповідно до якого тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин

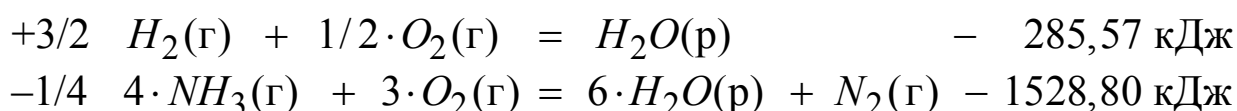
$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_{i, \text{прод.}} - \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_{i, \text{вих.}} = \\ &= (226,51 - 985,64) - (2 \cdot (-285,57) - 62,7) = -125,3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Приклад 3. Знайти теплоту утворення аміаку на підставі наступних даних:



Розв'язання. Рівняння реакції, теплоту якої ΔH_x необхідно знайти, має вигляд: $1/2 \cdot \text{N}_2(\text{г}) + 3/2 \cdot \text{H}_2(\text{г}) = \text{NH}_3(\text{г}) + \Delta H_x$. Воно може бути отримане комбінацією даних термохімічних рівнянь, а саме: множенням першого рівняння на $3/2$, другого рівняння – на $1/4$ з наступним підсумовуванням

1.4 ТЕРМОХІМІЯ. ЗАКОН ГЕССА

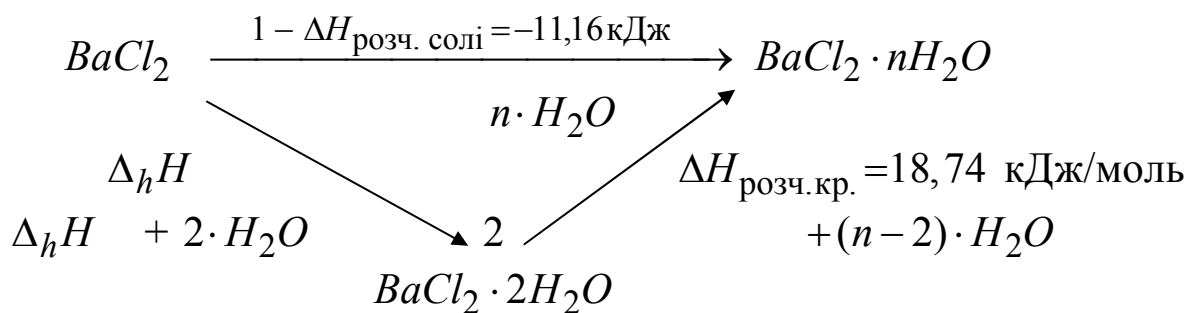


$3/2 \cdot H_2(\text{г}) - NH_3(\text{г}) = -1/2 \cdot N_2(\text{г}) - 3/2 \cdot 285,57 + 1/4 \cdot 1528,80 \text{ кДж}$,
 або $1/2 \cdot N_2(\text{г}) + 3/2 \cdot H_2(\text{г}) = NH_3(\text{г}) - 46,15 \text{ кДж/моль}$

Приклад 4. Теплота розчинення 1 моль $BaCl_2$ у великій кількості води дорівнює $-11,18 \text{ кДж/моль}$, а теплота розчинення 1 моль кристалогідрату $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ дорівнює $18,74 \text{ кДж/моль}$. Чому дорівнює теплота гідратації $BaCl_2$ з утворенням $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

Розв'язання. Розчин хлориду барію у воді, який можна позначити $BaCl_2 \cdot nH_2O$ (або $BaCl_2(\text{розч.})$ чи $BaCl_2(\text{aq})$), можна одержати двома шляхами: 1) – розчинити 1 моль $BaCl_2$ у воді, при цьому виділиться $11,18 \text{ кДж}$; 2) – спочатку провести реакцію гідратації, приєднавши до 1 моля $BaCl_2$ воду з утворенням кристалогідрату $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ і виділенням теплоти гідратації $\Delta_h H$, а потім розчинити кристалогідрат у великій кількості води, при цьому поглинеться $18,74 \text{ кДж}$.

Відповідний цикл має вигляд:

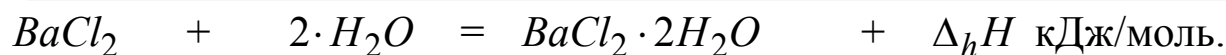
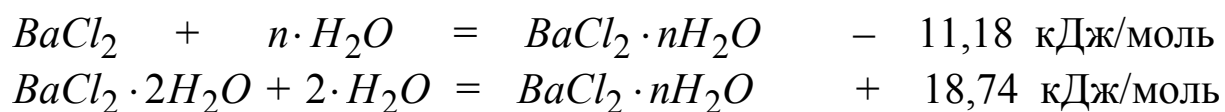


Відкіля

$$\Delta H_{\text{розч. солі}} = \Delta_h H + \Delta H_{\text{розч.кр.}}$$

$$\Delta_h H = \Delta H_{\text{розч. солі}} + \Delta H_{\text{розч.кр.}} = -11,18 - 18,74 = -29,92 \text{ кДж/моль.}$$

Рішення з використанням запису термохімічних рівнянь:

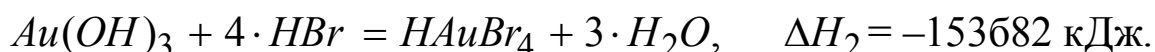
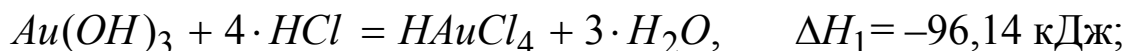


1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Зробимо зазначені дії й одержимо:

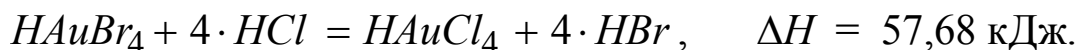
$$\Delta_h H = -11,18 - 18,74 = -29,92 \text{ кДж/моль.}$$

Приклад 5. Гідроксид золота(III) розчиняється в хлороводневій і бромоводневій кислотах відповідно до рівнянь:



При змішуванні 1 моль HAuBr_4 з 4 моль HCl поглинається 2,13 кДж. Який відсоток золотобромоводневої кислоти перетворюється при цьому в золотохлороводневу?

Розв'язання. Віднімаючи з першого рівняння друге, одержимо



З цього випливає, що при повному розчиненні 1 моль HAuBr_4 у HAuCl_4 поглинулося б 57,68 кДж, а за умовою задачі поглинулося 2,13 кДж, що відповідає $\frac{2,13}{57,68} \cdot 100 = 3,7\%$ перетворення.

Приклад 6. Залежність теплоти розчинення сульфатної кислоти H_2SO_4 у воді від концентрації отриманого розчину наведена в таблиці

Теплота розчинення H_2SO_4 , кДж/моль	29,26	41,80	53,92	59,36	62,70	64,37	66,88
Число молів води на 1 моль H_2SO_4	1	2	4	6	8	10	15

Побудувати графік та за його допомогою визначити теплоту змішання 100 г 50% розчину з 100 г 80% розчину.

Розв'язання. У 100 г 50% розчину міститься $50/98 = 0,51$ моль H_2SO_4 і $50/18 = 2,778$ моль води. У цьому розчині на 1 моль кислоти приходиться $2,778/0,51 = 5,447$ моль води.

У 100 г 80% розчину міститься $80/96 = 0,816$ моль H_2SO_4 і $20/18 = 1,111$ моль води, а на 1 моль кислоти приходиться $1,111/0,816 = 1,362$ моль води.

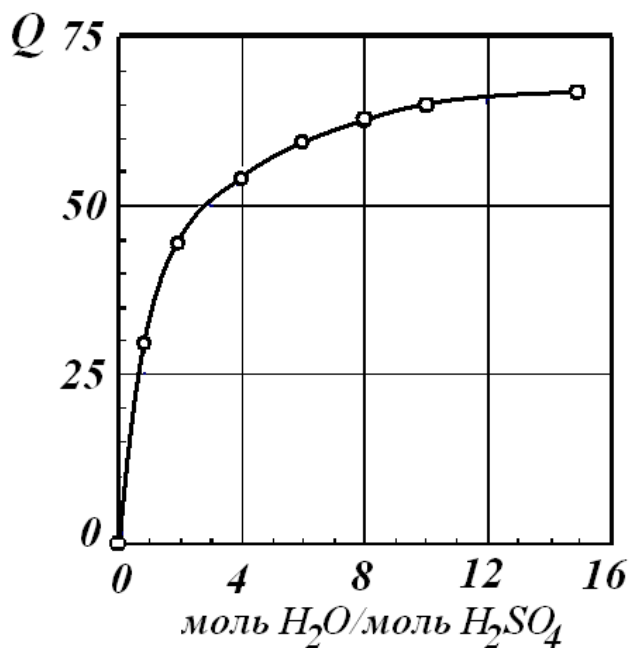


Рис. 1.1

Після змішання в 200 г розчину міститься $0,51 + 0,816 = 1,326$ моль кислоти і $2,778 + 1,111 = 3,889$ моль води, а на 1 моль кислоти приходить $3,889/1,326 = 2,93$ моль води.

Розчин може бути отриманий двома шляхами:

1 – змішанням 1,326 моль кислоти з 3,889 моль води і 2 – змішанням по 100 г кожного з цих розчинів. Отже, теплота утворення 200 г розчину Q_3 буде складатися з теплоти утворення 100 г першого розчину Q_1 , теплоти утворення 100 г другого

розчину Q_2 і теплоти їхнього змішання Q_x :

$$Q_3 = Q_1 + Q_2 + Q_x, \text{ звідки } Q_x = Q_3 - Q_1 - Q_2.$$

З рис. 1.1, побудованого за даними таблиці, знаходимо теплоти розчинення кислоти у воді для трьох цікавлячих нас розчинів:

$$Q_1 = 58,31; \quad Q_2 = 34,69; \quad Q_3 = 48,49 \text{ кДж/моль.}$$

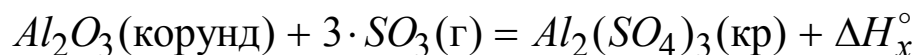
Тому що в першому розчині кількість молей кислоти дорівнює 0.51, $Q_1 = 58,31 \cdot 0,51 = 29,74$ кДж; аналогічно

$$Q_2 = 34,69 \cdot 0,816 = 28,31 \text{ кДж,} \quad Q_3 = 48,49 \cdot 1,326 = 64,30 \text{ кДж,}$$

$$\text{Відкіля } Q_x = 64,30 - 29,74 - 28,31 = 6,25 \text{ кДж.}$$

1.4.3. ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗАННЯ

1. Визначити тепловий ефект реакції



при температурі 298 К і тиску $1,0133 \cdot 10^5$ Па, якщо теплоти утворення речовин, що беруть участь у реакції: $Al_2O_3(\text{корунд})$, $SO_3(\text{г})$

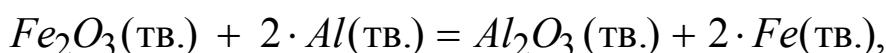
$Al_2(SO_4)_3(\text{кр})$ дорівнюють відповідно $-1675 \cdot 10^3$ кДж/кмоль; $-395,2 \cdot 10^3$ кДж/кмоль і $-3434,0 \cdot 10^3$ кДж/кмоль.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

2. Визначити теплоту утворення метану, якщо стандартна теплота його згоряння $-890,964 \cdot 10^3$ кДж/кмоль, а стандартні теплоти згоряння водню і вуглецю відповідно дорівнюють $-286,043 \cdot 10^3$ і $-353,796 \cdot 10^3$ кДж/кмоль.

3. Знайти теплоту переходу ромбічної сірки в моноклінну $S(\text{ромб.}) \longrightarrow S(\text{монокл.})$, якщо теплота згоряння ромбічної сірки дорівнює $-297,25$ кДж/моль, а моноклінної $-299,81$ кДж/моль.

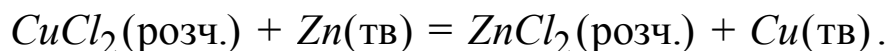
4. Визначити тепловий ефект реакції:



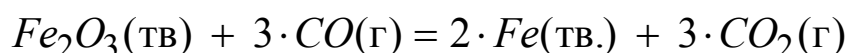
якщо теплоти утворення оксиду заліза й оксиду алюмінію дорівнюють відповідно $-821,37$ і $-1668,20$ кДж/моль.

5. Обчислити теплоту реакції $CO(\text{г.}) + NH_3(\text{г.}) = HCN(\text{г.}) + H_2O(\text{г.})$ за температурою 298 К, знаючи, що теплоти утворення оксиду вуглецю(2), аміаку, ціаністого водню і водяної пари відповідно дорівнюють $-110,42$; $-46,15$; $-130,42$; $-241,60$ кДж/моль.

6. Тепловий ефект утворення $ZnCl_2(\text{р-р})$ з простих речовин дорівнює $-477,77$ кДж/моль, а теплота утворення розчину $CuCl_2(\text{розч.})$ з простих речовин дорівнює $-262,0$ кДж/моль. Знайти теплоту реакції

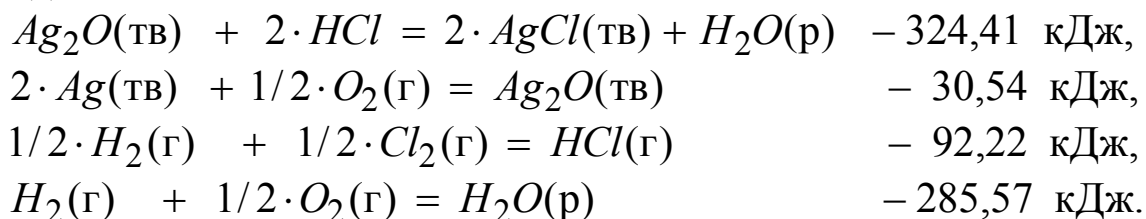


7. Тепловий ефект реакції

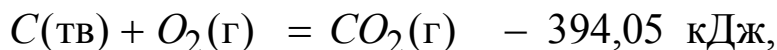


дорівнює $-26,79$ кДж. Теплоти утворення $CO(\text{г.})$ і $CO_2(\text{г.})$ відповідно дорівнюють $-110,42$ і $-393,14$ кДж/моль. Знайти теплоту утворення оксиду заліза(III).

8. Знайти теплоту утворення хлориду срібла на підставі наступних даних:



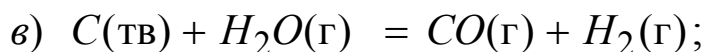
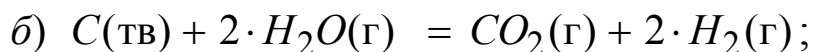
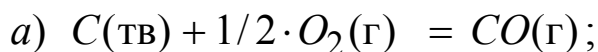
9. Скориставшись наступними даними ($T = 298$ К, $p = const$),



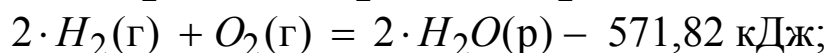
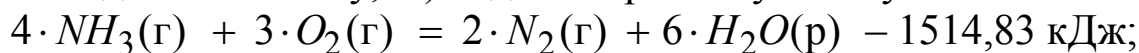
1.4 ТЕРМОХІМІЯ. ЗАКОН ГЕССА



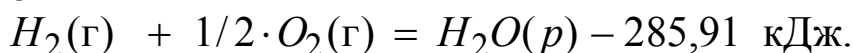
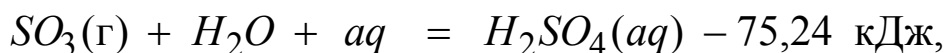
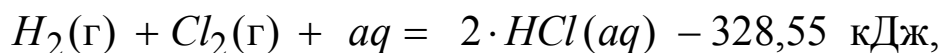
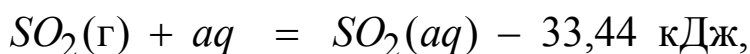
знайдіть теплові ефекти наступних реакцій за температурою 298 К, $p = const$, $V = const$.



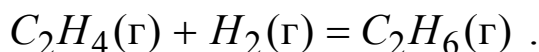
10. На підставі наступних даних розрахувати теплоту утворення а) газоподібного аміаку, б) водяного розчину аміаку



11. Знайти теплоту утворення оксиду сірки(VI) на підставі наступних даних:



12. Стандартні теплоти згоряння ($\Delta_c H_{298}^0$) етану, етилену і водню відповідно дорівнюють: $-1559,88$; $-1410,97$; $-285,57$ кДж/моль, причому кінцевими продуктами згоряння є газоподібний оксид вуглецю(IV) і рідка вода. Розрахувати тепловий ефект реакції гідрування етилену при постійному об'ємі, що йде за рівнянням



13. Обчислити тепловий ефект реакції згоряння рідкого бензолу з утворенням $CO_2(\Gamma)$ і $H_2O(p)$ при температурі 25 °С

а) постійному тиску, б) постійному об'ємі, якщо теплоти утворення бензолу, оксиду вуглецю(IV) і рідкої води ($p = const$) відповідно дорівнюють: 48,99; $-393,44$; $-285,57$ кДж/моль.

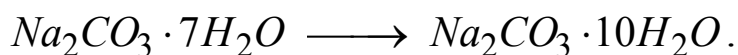
14. Теплота згоряння рідкого бензолу при 17 °С і постійному тиску дорівнює $-3274,61$ кДж/моль. Теплота згоряння ацетилену за тих

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

самих умов $-1305,83$ кДж/моль. Знайти теплоти утворення бензолу й ацетилену з елементів і тепловий ефект реакції утворення бензолу з ацетилену при 17°C й а) $p = \text{const}$; б) $V = \text{const}$. Теплоти утворення $\text{CO}_2(\text{г})$ і рідкої води дорівнюють відповідно: $-394,05$ кДж/моль і $-285,75$ кДж/моль.

15. Теплота розчинення безводного сульфату міді у воді дорівнює $-68,37$ кДж/моль, теплота розчинення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дорівнює $10,50$ кДж/моль. Визначити ентальпію гідратації безводної солі (приєднання 5 молекул води).

16. Теплота розчинення безводного карбонату натрію Na_2CO_3 дорівнює $-23,43$ кДж/моль, а кристалогідратів $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дорівнюють $-45,86$ кДж/моль і $-69,04$ кДж/моль відповідно. Визначити ентальпію гідратації безводної солі при переході її а) у $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, б) у $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Знайти тепловий ефект переходу



17. Теплота нейтралізації нітратної кислоти HNO_3 їдким натром дорівнює $-57,18$ кДж/моль, а дихлороцтової кислоти CHCl_2COOH тим же NaOH $-61,99$ кДж/моль. Якщо додати 1 моль еквіваленту NaOH до розведеного розчину, що містить по одному молю еквівалента HNO_3 і CHCl_2COOH , то виділиться $58,35$ кДж. У якому співвідношенні основа розподіляється між кислотами?

18. Теплота реакції нейтралізації соляної кислоти їдким натром дорівнює $-57,60$ кДж, а монохлороцтової кислоти CH_2ClCOOH тим же їдким натром $-59,69$ кДж. При додатку до розчину, що містить 1 моль еквіваленту монохлороцтовокислого натрію, моль еквівалента соляної кислоти поглинається $1,90$ кДж. Яка частина узятій солі при цьому розкладається?

19. Залежність інтегральної теплоти розчинення CHCl_3 і CCl_4 від молярної частки CHCl_3 отриманого розчину показана в таблиці

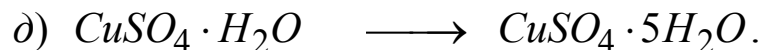
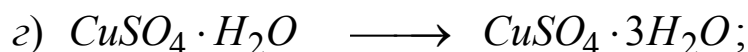
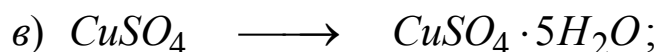
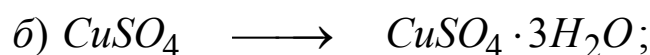
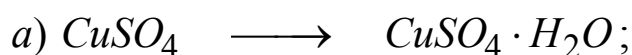
ΔH , кДж/моль розчину	-0,146	-0,185	-0,226	-0,228	-0,219	-0,176	-0,103
x_{CHCl_3}	0,1822	0,2705	0,4869	0,5669	0,6377	0,7572	0,8850

1.4 ТЕРМОХІМІЯ. ЗАКОН ГЕССА

Побудувати графік залежності ΔH від x_{CHCl_3} , знайти диференціальні теплоти розчинення компонентів для розчину, у якому молярна частка $CHCl_3$ дорівнює 0,44.

20. 200 г розчину сірчаної кислоти з масовою часткою кислоти 74,3 % розведені 100 г води. Скориставшись таблицею і графіком приклада рішення задач 6, визначити кількість тепла, що виділилося при розведенні.

21. Розчинення 1 моль $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ і $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 500 моль води супроводжується відповідно виділенням 68,38; 40,42; 12,68 і поглинанням 10,50 кДж теплоти. Знайти теплоти процесів:



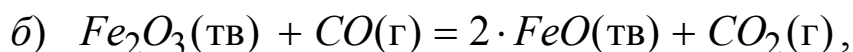
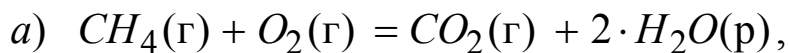
22. Залежність теплоти розчинення азотної кислоти від концентрації отриманого розчину представлена в таблиці

ΔH , кДж/моль	14,63	20,48	23,83	26,30	28,01	29,26
Кількість моль води на 1 моль HNO_3	1	2	3	4	5	6

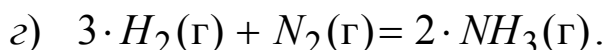
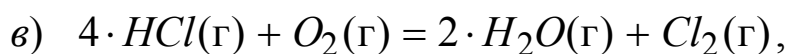
За даними таблиці побудувати графік і, скориставшись ним, визначити, скільки тепла виділиться при розведенні 1000 г 60% розчину азотної кислоти 500 г води.

23. Скориставшись таблицею задачі 22, визначити, скільки тепла виділиться при змішанні 100 г 50 % розчину азотної кислоти з 200 г 40 % розчину.

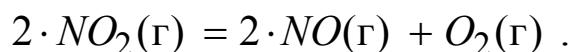
24. Користаючись довідковою літературою визначити ΔH_{298}° і ΔU_{298}° для наступних реакцій



1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА



25. Визначити ΔH дисоціації $0,001 \text{ м}^3$ діоксиду азоту, що узятий за температурою 298 К й тиском $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, якщо реакція йде за рівнянням



Теплоти утворення монооксиду азоту та діоксиду азоту дорівнюють відповідно $90,37$ та $33,89 \text{ кДж/моль}$.

26. Визначити, скільки тепла виділиться при утворенні 1 м^3 аміаку, якщо реакція проходила б необоротно за температурою 298 К та тиском $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Стандартна теплота утворення аміаку дорівнює $-46,19 \text{ кДж/моль}$.

27. Ентальпії згоряння α -глюкози, β -фруктози та сахарози за температурою $25 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнюють -2802 , -2810 та -5644 кДж/моль , відповідно. Розрахуйте теплоту гідролізу сахарози.

28. При взаємодії 10 г металевого натрію з водою виділилося $79,91 \text{ кДж}$ теплоти, а при взаємодії 20 г оксиду натрію $76,76 \text{ кДж}$. В обох випадках вода взята у великому надлишку. Розрахуйте теплоту утворення оксиду натрію $\Delta_f H_{298}^\circ(Na_2O)$, якщо теплота утворення води $\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O, p) = -285,8 \text{ кДж/моль}$.

29. Розрахуйте інтегральну теплоту розчинення хлориду амонію, якщо при розчиненні $1,473 \text{ г}$ солі у $528,5 \text{ г}$ води температура знизилася на $0,174 \text{ }^\circ\text{C}$. Теплоємність розчину, що утворився, дорівнює $4,109 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$. Теплоємність калориметру $181,4 \text{ Дж/К}$.

30. На скільки градусів знизиться температура при розчиненні $9,3413 \text{ г}$ хлориду калію в $445,38 \text{ г}$ води, якщо теплоємність отриманого розчину дорівнює $4,068 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$, теплоємність калориметра становить $122,7 \text{ Дж/г}$, а інтегральна теплота розчинення хлориду калію дорівнює $-17,58 \text{ кДж/моль}$.

1.4.4. ВПРАВИ

1. Обчислити тепловий ефект реакції A за температурою 298 К (таблиця 1.4.1). а) при $p=const$; б) при $V=const$;

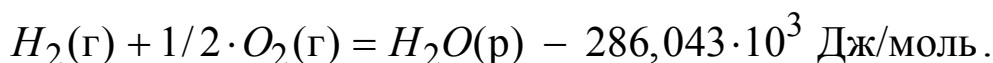
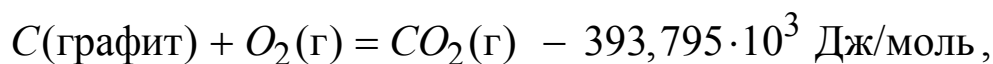
Теплові ефекти утворення речовин за стандартних умов візьміть з довідника.

Таблиця 1.4.1

№ варіанту	Реакція A
1	$2 \cdot H_2(\text{г}) + CO(\text{г}) = CH_3OH(\text{р})$
2	$4 \cdot HCl(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2 \cdot H_2O(\text{р}) + 2 \cdot Cl_2(\text{г})$
3	$NH_4Cl(\text{тв}) = NH_3(\text{г}) + HCl(\text{г})$
4	$2 \cdot N_2(\text{г}) + 6 \cdot H_2O(\text{р}) = 4 \cdot NH_3(\text{г}) + 3 \cdot O_2(\text{г})$
5	$4 \cdot NO(\text{г}) + 6 \cdot H_2O(\text{р}) = 4 \cdot NH_3(\text{г}) + 5 \cdot O_2(\text{г})$
6	$2 \cdot NO_2(\text{г}) = 2 \cdot NO(\text{г}) + O_2(\text{г})$
7	$N_2O_4(\text{г}) = 2 \cdot NO_2(\text{г})$
8	$Mg(OH)_2(\text{тв}) = MgO(\text{тв}) + H_2O(\text{г})$
9	$CaCO_3(\text{тв}) = CaO(\text{тв}) + CO_2(\text{г})$
10	$Ca(OH)_2(\text{тв}) = CaO(\text{тв}) + H_2O(\text{г})$
11	$S(\text{ромб}) + 2 \cdot H_2O(\text{р}) = SO_2(\text{г}) + 2 \cdot H_2(\text{г})$
12	$S(\text{ромб}) + 2 \cdot CO_2(\text{г}) = SO_2(\text{г}) + 2 \cdot CO(\text{г})$
13	$2 \cdot SO_2(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2 \cdot SO_3(\text{г})$
14	$CO(\text{г}) + 3 \cdot H_2(\text{г}) = CH_4(\text{г}) + H_2O(\text{р})$
15	$C_2H_5OH(\text{р}) = C_2H_4(\text{г}) + H_2O(\text{р})$

2. Обчислити стандартну теплоту утворення сполуки з простих речовин, якщо відома його теплота згоряння за стандартною температурою $T = 298$ К і тиском $1,0133 \cdot 10^5$ Па (таблиця 5.2.).

Прийняти, що продукти згоряння – оксиди: $CO_2(\text{г})$, $H_2O(\text{р})$ і $N_2(\text{г})$. Теплоти згоряння простих речовин:



1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Таблиця 1.4.2

№ вар.	Речовина	Теплота згоряння, $\Delta_c H \cdot 10^{-3}$, Дж/моль
1	Сечовина $(NH_2)_2CO$ (тв.)	-634,749
2	Нітрометан CH_3NO_2 (р)	-709,278
3	Глікокол $C_2H_5NO_2$ (р)	-981,852
4	Етиленгліколь $C_2H_4(OH)_2$ (р)	-1180,315
5	Гліцерин $C_3H_5(OH)_3$ (р)	-1662,239
6	Диметиламін $(CH_3)_2NH$ (р)	-1774,229
7	Ацетон $(CH_3)_2CO$ (р.)	-1787,012
8	Бутадієн-1,2 C_4H_6 (г)	-2595,647
9	Акрілонітрил C_3H_3N (г)	-1945,699
10	Пропіловий спирт C_3H_7OH (р)	-2011,853
11	Аміловий спирт $C_5H_{11}OH$ (р)	-2879,191
12	Фенол C_6H_5OH (тв.)	-3398,588
13	Гідрохінон $C_6H_4(OH)_2$ (тв.)	-3323,222
14	Анілін $C_6H_5NH_2$ (р)	-3024,851
15	Бутан C_4H_{10} (г)	-2862,519

3. Обчислити виділяється чи поглинається теплота при розведенні a кг водяного розчину речовини A з масовою часткою речовини $w\%$ з g кг води при 298 К за даними таблиці 1.4.3.

Для розрахунку скористайтесь даними з інтегральної теплоти розчинення відповідних сполук, що наведені у додатку.

Таблиця 1.4.3

№ вар.	Речовина A	a , кг	w , %	g , кг	№ вар.	Речовина A	a , кг	w , %	g , кг
1	HCl	1	26	2	8	$NaOH$	4	30	2
2	HCl	2	38	3	9	$NaOH$	5	25	5
3	HCl	3	30	2	10	$NaOH$	1	40	4
4	H_2SO_4	4	90	4	11	KOH	5	40	3
5	H_2SO_4	5	80	1	12	HNO_3	2	50	5
6	H_2SO_4	1	70	2	13	$LiCl$	5	20	2
7	H_2SO_4	2	60	3	14	KI	3	20	1

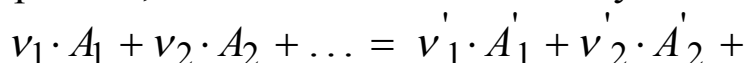
1.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

1.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

У довідниках наведені теплові ефекти за стандартних умов – тиску 101325 Па та за температурою 298,15 К. Для розрахунків теплових ефектів за інших температур треба враховувати залежність теплових ефектів від температури.

Температурним коефіцієнтом теплового ефекту називають збільшенню або зменшенню теплового ефекту, що відповідає зміні температури на 1 градус. Істинна зміна теплового ефекту визначається похідною $\frac{\partial Q_V}{\partial T}$ або $\frac{\partial Q_p}{\partial T}$ залежно від умов протікання реакції.

Для хімічної реакції, що записана в загальному вигляді



зміна внутрішньої енергії має вираз

$$\Delta U = \nu'_1 \cdot U_{A'_1} + \nu'_2 \cdot U_{A'_2} + \dots - \nu_1 \cdot U_{A_1} - \nu_2 \cdot U_{A_2} - \dots = -Q_V$$

Після диференціювання по температурі маємо

$$\frac{\partial Q_V}{\partial T} = - \left(\nu'_1 \frac{\partial U_{A'_1}}{\partial T} + \nu'_2 \frac{\partial U_{A'_2}}{\partial T} + \dots - \nu_1 \frac{\partial U_{A_1}}{\partial T} - \nu_2 \frac{\partial U_{A_2}}{\partial T} + \dots \right),$$

в якому $\frac{\partial Q_V}{\partial T}$ – температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції.

Враховуючи, що $\frac{\partial Q_V}{\partial T} = C_V$, остаточно маємо

$$\frac{\partial Q_V}{\partial T} = - \left(\nu'_1 \cdot C_V(A'_1) + \nu'_2 \cdot C_V(A'_2) + \dots - \nu_1 \cdot C_V(A_1) - \nu_2 \cdot C_V(A_2) + \dots \right).$$

Залежність теплового ефекту реакції від температури виражається *законом Кірхгоффа* – температурний коефіцієнт теплового ефекту дорівнює зміні сумарної теплоємності системи, що обумовлена ходом даної реакції. Як і закон Гесса, з якого випливає цей закон, він правильний за умови постійного об'єму або постійного тиску.

У диференціальній формі закон Кірхгоффа має вигляд:

$$\text{– для ізохорного процесу} \quad \left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V;$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

– для ізобарного процесу $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$,

де $\Delta C_V = \sum_i \nu_i \cdot C_{V,i}(\text{продукти}) - \sum_i \nu_i \cdot C_{V,i}(\text{вихідні});$

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,i}(\text{продукти}) - \sum_i \nu_i \cdot C_{p,i}(\text{вихідні}),$$

де ν_i – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції.

В інтегральній формі рівняння Кірхгоффа мають вигляд

$$Q_V = \Delta_r U_{T_2} = \Delta_r U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V(T) \cdot dT ,$$

$$Q_p = \Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) \cdot dT .$$

Як вихідну температуру зазвичай беруть стандартну температуру 298,15 К, для якої легко розраховуються стандартні теплові ефекти реакцій за законом Гесса за допомогою табличних величин. Тоді рівняння мають вигляд:

$$Q_{V,T} = Q_{V,298} + \int_{298}^T \Delta C_V(T) \cdot dT , \quad \text{і} \quad Q_{p,T} = Q_{p,298} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT .$$

Залежно від температурного інтервалу і характеру зміни теплоємностей від температури рівняння після інтегрування мають вигляд:

– при $\Delta C_p = 0$ (або коли теплоємності невідомі)

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} ;$$

– при $\Delta C_p = const$, (у невеликому температурному інтервалі)

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) ;$$

– у широкому температурному інтервалі ($T_2 - T_1$):

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-2} + \dots) dT .$$

1.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

1.5.1. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Доведіть, що закон Кірхгоффа є наслідком першого закону термодинаміки.

2. Якими емпіричними рівняннями залежності теплоємності від температури користуються при отриманні інтегрального рівняння Кірхгоффа? Яка область (p і T) застосовності таких рівнянь?

3. Як на підставі стандартних теплот утворення з простих речовин і рівнянь залежності теплоємності від температури для вихідних речовин і продуктів реакції визначити постійну інтегрування рівняння Кірхгоффа для даної реакції і дати для цієї реакції рівняння залежності теплового ефекту від температури?

4. Укажіть, у якому температурному інтервалі можна користатися цим рівнянням.

5. Як змінюється тепловий ефект реакції при підвищенні температури, якщо зміна теплоємності в ході реакції в деякому інтервалі температур більше нуля?

6. Запишіть рівняння Кірхгоффа в інтегральній формі у випадку незалежності теплоємностей учасників реакції від температури.

7. Запишіть у найбільш точному наближенні рівняння Кірхгоффа в інтегральній формі (у випадку застосування рівнянь для теплоємностей речовин у вигляді поліномів за ступенем температури).

1.5.2. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Обчислити зміну ентальпії при нагріванні 1 моля $AgCl$ від температури 298 до 1000 К при стандартному тиску, $(H_{1000}^{\circ} - H_{298}^{\circ})$ і повну ентальпію $AgCl$ при 1000 К. При температурі 728 К відбувається плавлення $AgCl$, $\Delta H_{пл.}$ при температурі плавлення дорівнює 13,21 Дж/моль. Теплоємність рідкого $AgCl$ в інтервалі температур від 728 до 1000 К залишається практично постійної і дорівнює 66,99 Дж/(моль·К).

Розв'язання. Залежність теплоємності $C_p(AgCl, тв)$ твердого $AgCl$ від температури візьмемо в довіднику

$$C_p(AgCl, тв) = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{11,30 \cdot 10^5}{T^2}.$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Визначимо теплоту, необхідну для нагрівання $AgCl$ з обліком єдиного фазового перетворення в заданому інтервалі температур:

$$\begin{aligned}(H_{1000}^{\circ} - H_{298}^{\circ}) &= \int_{298}^{728} C_p(AgCl, \text{тв}) \cdot dT + \Delta H_{\text{пл.}} + \int_{728}^{1000} C_p(AgCl, \text{ж}) \cdot dT \\(H_{1000}^{\circ} - H_{298}^{\circ}) &= \int_{298}^{728} \left(62,26 + 0,00418 \cdot T - \frac{11,30 \cdot 10^5}{T^2} \right) \cdot dT + 13210 + \\&+ \int_{728}^{1000} 66,99 \cdot dT = 62,26 \cdot (728 - 298) + 2,09 \cdot 10^{-3} (728^2 - 298^2) + \\&+ 11,30 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{728} - \frac{1}{298} \right) + 13,21 \cdot 10^3 + 66,99 \cdot (1000 - 728) = \\&= 56,88 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 568,8 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

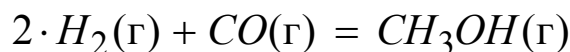
Повну ентальпію обчислюємо по рівнянню

$$H_T^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ} + (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}).$$

Значення $\Delta_f H_{298}^{\circ}(AgCl)$ знаходимо в довіднику, тоді

$$H_{1000}^{\circ} = -126,8 + 56,88 = -69,92 \text{ кДж/моль.}$$

Приклад 2. Визначити залежність теплового ефекту реакції



від температури при постійному тиску, якщо відомо, що стандартні теплоти утворення для $CO(\text{г})$ і $CH_3OH(\text{г})$ відповідно дорівнюють $-110,5$ і $-201,2$ Дж/моль, а залежність молярної теплоємності від температури описується наступними рівняннями, Дж/(моль·К):

$$C_p(H_2, \text{г}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CO, \text{г}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,460 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CH_3OH, \text{г}) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,104 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Обчислити тепловий ефект цієї реакції при температурі 500 К і постійному тиску.

1.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

Розв'язання. Визначаємо тепловий ефект реакції за стандартних умов 298 К ($\Delta_r H_{298}^\circ$) на підставі закону Гесса, користуючись значеннями стандартних теплот утворення учасників реакції:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{г}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}, \text{г});$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -201,2 - (-110,5) = -90,7 \text{ кДж} = -90700 \text{ Дж.}$$

Визначаємо ΔC_p :

$$\Delta C_p = C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{г}) - C_p(\text{CO}, \text{г}) - 2 \cdot C_p(\text{H}_2, \text{г});$$

$$\Delta C_p = -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3} \cdot T - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,544 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Виражаємо тепловий ефект реакції як функцію температури за рівнянням:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) \cdot dT,$$

де ΔH_0 – постійна інтегрування, що визначається за допомогою отриманого на досвіді тепловому ефекту при будь-якій температурі

$$\Delta H_T = \Delta H_0 - 67,69 \cdot T + \frac{94,58}{2} \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \frac{31,04}{3} \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + \frac{0,544 \cdot 10^5}{T}.$$

Визначаємо значення ΔH_0 за значенням ΔH при стандартній температурі 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_0 = -90700 + 67,69 \cdot 298 + \frac{94,58}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - \frac{31,04}{3} \cdot 10^{-6} \cdot 298^3 + \\ + \frac{0,544 \cdot 10^5}{298} = -74500 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Одержуємо вираження для залежності $\Delta_r H$ від температури

$$\begin{aligned} \Delta_r H(T) = -74540 - \\ - 67,69 \cdot T + \frac{94,58}{2} \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \frac{31,04}{3} \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + \frac{0,544 \cdot 10^5}{T}. \end{aligned}$$

Визначаємо $\Delta_r H$ при 500 К

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{500} = -74540 - 67,69 \cdot T + \frac{94,58}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 - \frac{31,04}{3} \cdot 10^{-6} \cdot 500^3 + \\ + \frac{0,544 \cdot 10^5}{500} = -97750 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Значення $\Delta_r H_{500}$ можна розрахувати, якщо записати вираження закону Кірхгоффа в наступному вигляді:

$$\Delta_r H_{500} = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{500} \Delta C_p(T) \cdot dT,$$

$$\Delta_r H_{500} = -90700 - 67,69 \cdot (500 - 298) + \frac{44,58}{2} \cdot 10^{-3} \cdot (500^2 - 298^2) - \frac{31,04}{3} \cdot 10^{-6} \cdot (500^3 - 298^3) - 0,544 \cdot 10^5 \cdot (1/298 - 1/500) = -97750 \text{ Дж.}$$

Приклад 3. Визначити тепловий ефект реакції $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ за температурою 800 К і стандартному тиску.

Розв'язання. Скористаємося таблицею значень $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ для речовин, що беруть участь у хімічній реакції, яку візьмемо з довідника

T, К	$(H_T^\circ - H_{298}^\circ) \cdot 10^{-3}$, Дж/моль			T, К	$(H_T^\circ - H_{298}^\circ) \cdot 10^{-3}$, Дж/моль		
	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2		SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2
298	0,000	0,000	0,000	700	35,087	18,590	14,424
300	0,167	0,084	0,064	800	44,466	23,740	18,134
400	8,248	4,271	3,538	900	53,970	29,058	21,860
500	16,874	8,793	7,109	1000	63,559	34,459	25,604
600	25,834	13,566	10,748				

Тепловий ефект хімічної реакції при будь-якій температурі може бути розрахований за законом Гесса

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \sum_i \nu_i \cdot (H_T^\circ - H_{298}^\circ),$$

де ΔH_{298}° – тепловий ефект реакції при 298 К; $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ – зміна ентальпії під час нагрівання речовини від температури 298 до T К.

У довідковій літературі знаходимо значення $\Delta_f H_{298}^\circ$:

$$\Delta_f H_{298}^\circ = (-358,7 + 296,9 - 0) \cdot 10^3 = -61,8 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -61,8 \text{ кДж}$$

і значення $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ для речовин, що беруть участь у реакції,

$$\Delta H_{800}^\circ = (-61,8 + 44,466 - 23,740 - 18,134) \cdot 10^3 = -59,208 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

1.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

1.5.3. ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗАННЯ

1. Залежність теплоти утворення сірчистої ртуті (у Дж/моль) від температури в інтервалі 273–371 К відбивається рівнянням

$$\Delta_f H = -43442,7 - 19634 \cdot T + 66,46 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 77,29 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 .$$

Знайти: а) залежність $C_p = f(T)$; б) $C_p(Hg)$ при температурі 323 К, якщо при цій температурі теплоємності ромбічної сірки і сірчистої ртуті відповідно дорівнюють 33,41 Дж/(моль·К) і 50,16 Дж/(моль·К).

2. Молярні теплоємності при постійному об'ємі для водню, кисню і водяної пари в Дж/(моль·К) мають наступні значення:

$$C_V(H_2) = 18,97 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,5023 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_V(O_2) = 23,15 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,770 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_V(H_2O, г) = 21,7 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,330 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Питома теплота згоряння водню в рідку воду при 0 °С дорівнює –142,2 кДж/г. Питома теплота випару води при 0 °С дорівнює 2552 Дж/г. Розрахувати молярну теплоту утворення водяної пари при 100 °С.

3. Молярна теплота згоряння графіту при температурі 298 К дорівнює –393,795 кДж/моль, а молярна теплота згоряння алмазу при тій же температурі дорівнює –395,692 кДж/моль. Питомі теплоємності цих речовин відповідно дорівнюють 720,83 і 505,58 Дж/(кг·К). Розрахувати тепловий ефект алотропічного переходу графіту в алмаз при 273 К.

4. Знайти при температурі 1000 К тепловий ефект для реакції $O_2(г) = 2 \cdot O(г)$, якщо $\Delta_r H_{298} = 489,23$ кДж; $C_p(O, г) = 5/2 \cdot R$, а залежність ізобарної теплоємності кисню в Дж/(моль·К) відбивається рівнянням

$$C_p(O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,770 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} .$$

5. Виведіть рівняння температурної залежності теплового ефекту реакції $N_2(г) + O_2(г) = 2 \cdot NO(г)$, якщо за стандартних умов він дорівнює 180,74 кДж, а залежність молярних теплоємностей у Дж/(моль·К) від температури виражається рівняннями:

$$C_p(NO) = 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,90 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

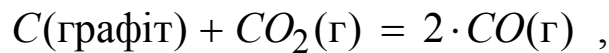
$$C_p(N_2) = 27,28 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T ;$$

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

$$C_p(O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,770 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

6. Середня питома теплоємність бензолу в інтервалі температур 0–80 °С дорівнює 1,745 Дж/(г·К). Тепловий ефект реакції $3 \cdot C_2H_2 = C_6H_6$ за стандартних умов дорівнює –630,8 кДж. Розрахувати тепловий ефект цієї реакції при температурі 75 °С. Молярна теплоємність ацетилену дорівнює 49,93 Дж/(моль·К).

7. Виразити $\Delta_r H$ як функцію температури для реакції



якщо $\Delta_r H_{298} = 172,5$ кДж; а теплоємності речовин у Дж/(моль·К) виражені рівняннями

$$C_p(C, \text{графіт}) = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,89 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CO_2, \text{г}) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CO, \text{г}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

8. На підставі експериментальних даних по залежності C_p від температури були запропоновані наступні емпіричні рівняння для водню, етилену і етану в Дж/(моль·К)

$$C_p(H_2, \text{г}) = 29,08 + 4,05 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(C_2H_6, \text{г}) = 6,77 + 175,98 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5810 \cdot 10^{-7} \cdot T^2;$$

$$C_p(C_2H_4, \text{г}) = 8,69 + 130,0 \cdot 10^{-3} \cdot T - 445,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2.$$

Визначте збільшується або зменшується тепловий ефект реакції гідрування етилену в інтервалі температур 300–1000 К? Роста чи падає швидкість його зміни з підвищенням температури?

9. Тепловий ефект реакції $4 \cdot HCl + O_2 = 2 \cdot Cl_2 + H_2O(\text{г})$ за температурою 298 К та постійному тиску дорівнює –114298 Дж. Тепло утворення водяної пари за тих самих умов дорівнює –241596 Дж. Визначити теплоту утворення HCl при постійному тиску і температурі 423 К, якщо середні питомі теплоємності мають наступні значення:

$$c_p(H_2) = 14,5 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}; \quad c_p(Cl_2) = 0,489 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)};$$

$$c_p(HCl) = 7,97 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}.$$

10. Молярна теплоємність при постійному тиску для газоподібного бромистого водню залежить від температури згідно рівняння

1.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

$$C_p(HBr, г) = 31,2 + 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

а для газоподібного водню і броду відповідно

$$C_p(H_2, г) = 31,2 + 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$C_p(Br_2, г) = 31,2 + 27 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Знайти рівняння температурної залежності теплоти утворення бромистого водню і розрахувати значення теплового ефекту цього процесу при температурі 1000 К, якщо при температурі 320 °С тепловий ефект дорівнює -50578 Дж/моль.

11. Стандартні теплоти утворення $FeO(тв)$, $CO(г)$ і $CO_2(г)$ відповідно дорівнюють $-263,7$; $-110,5$ і $-393,5$ кДж/моль. Визначити кількість теплоти, що виділиться при відновленні 100 кг оксиду заліза(II) при температурі 1200 К та постійному тиску, якщо молярні теплоємності реагентів у Дж/(моль·К) визначаються за рівняннями:

$$C_p(Fe, тв) = 19,25 + 21,0 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

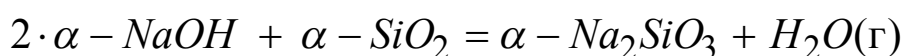
$$C_p(CO_2, г) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CO, г) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2};$$

$$C_p(FeO, тв) = 52,80 + 6,24 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,19 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}.$$

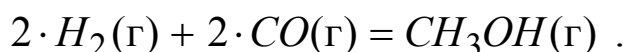
12. Обчислити тепловий ефект реакції $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ при температурі 500 К. Для рішення використайте значення $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$, наведеними в прикладі 5.

13. Визначити тепловий ефект реакції:



при стандартному тиску і температурі 800 К. Необхідні дані візьміть з довідника. Теплота плавлення $NaOH$ при температурі 595 К складає 6,36 кДж/моль.

14. Обчислити тепловий ефект реакції синтезу метанолу з водню й окису вуглецю на твердому каталізаторі при температурі 500 К



Як зміниться тепловий ефект при підвищенні температури від $T_1=298$ К до $T_2=500$ К? Теплоти утворення $CO(г)$ та $CH_3OH(г)$ дорівнюють $-110,53$ кДж/моль та $-200,66$ кДж/моль відповідно. Для

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

рішення задачі використайте дані залежності теплоємності компонентів реакції, Дж/(моль·К):

$$C_p(H_2, \text{г}) = 27,28 + 3,28 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CO, \text{г}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CH_3OH, \text{г}) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 31,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

15. Визначити рівняння залежності теплового ефекту хімічної реакції $CH_3OH(\text{г}) + 3/2 \cdot O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + 2 \cdot H_2O(\text{г})$, що правильне в інтервалі температур 298–1000 К. Для рішення задачі використайте наступні дані: теплоти утворення $H_2O(\text{г})$, $CO_2(\text{г})$ і $CH_3OH(\text{г})$ відповідно дорівнюють: $-241,84$; $-393,51$ і $-201,2$ кДж·моль⁻¹, а залежність теплоємностей від температури відбивається рівняннями, Дж/(моль·К)

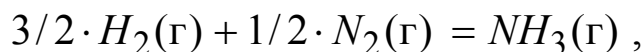
$$C_p(H_2O, \text{г}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,33 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CO_2, \text{г}) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(O_2, \text{г}) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,770 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(CH_3OH, \text{г}) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 31,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

16. Визначити рівняння залежності теплового ефекту хімічної реакції від температури $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$:



що справедливо в інтервалі температур 298–1000 К. Для розрахунків використайте наступні дані:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(NH_3, \text{г}) = -46,19 \text{ кДж·моль}^{-1};$$

$$C_p(H_2, \text{г}) = 27,28 + 3,28 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p(N_2) = 27,28 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$C_p(NH_3, \text{г}) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,67 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Розрахуйте тепловий ефект реакції при температурі 1000 К за отриманим рівнянням та скориставшись середніми в інтервалі температур 298–1000 К значеннями. Зробіть розрахунок $\Delta_r H_{1000}^\circ$ за допомогою таблиці функцій $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$. Порівняйте результати розрахунків різними методами.

1.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. РІВНЯННЯ КІРХГОФА

1.5.4. ВПРАВИ

1. Виведіть аналітичну залежність теплового ефекту (Дж) реакції A (таблиця 1.5.1) від температури, якщо відомий тепловий ефект цієї реакції при температурі 298 К. Рівняння залежності $C_p^\circ = f(T)$ візьміть з довідника. Обчисліть тепловий ефект реакції при температурі T . Побудуйте графіки залежностей:

$$\sum_i (v_i \cdot C_{p,i}^\circ)_{\text{прод.}} = f(T); \quad \sum_i (v_i \cdot C_{p,i}^\circ)_{\text{вих.}} = f(T); \quad \Delta H_T^\circ = f(T)$$

у тому інтервалі температур, для якого справедливе виведене рівняння залежності $\Delta H_T^\circ = f(T)$. Визначте графічно $\partial \Delta H / \partial T$ за температурою T_1 . Розрахуйте ΔC_p° за цією температурою.

Таблиця 1.5.1

№ вар.	Реакція A	T , К	T_1 , К
1	$2 \cdot H_2 + CO = CH_3OH(\text{г})$	800	350
2	$4 \cdot HCl + O_2 = 2 \cdot H_2O(\text{р}) + 2 \cdot Cl_2$	750	650
3	$\beta - NH_4Cl = NH_3 + HCl$	455	450
4	$2 \cdot N_2 + 6 \cdot H_2O(\text{г}) = 4 \cdot NH_3 + 3 \cdot O_2$	1300	1000
5	$2 \cdot NO + 6 \cdot H_2O(\text{г}) = 4 \cdot NH_3 + 5 \cdot O_2$	1000	900
6	$2 \cdot NO_2 = 2 \cdot NO + O_2$	700	500
7	$N_2O_4 = 2 \cdot NO_2$	400	350
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O(\text{г})$	500	310
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	1000	700
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O(\text{г})$	500	340
11	$1/2 \cdot S_2(\text{г}) + 2 \cdot H_2O(\text{г}) = SO_2 + 2 \cdot H_2$	1000	900
12	$1/2 \cdot S_2(\text{г}) + 2 \cdot CO_2 = SO_2 + 2 \cdot CO$	900	850
13	$2 \cdot SO_2 + O_2 = 2 \cdot SO_3$	700	600
14	$CO + 3 \cdot H_2 = CH_4 + H_2O(\text{г})$	400	300
15	$C_2H_5OH(\text{г}) = C_2H_4 + H_2O(\text{г})$	1000	900

1. Визначити тепловий ефект хімічної реакції A за температурою T , К (таблиця 1.5.2). Для розрахунку використайте дані таблиці 1.5.3 функцій $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Таблиця 1.5.2

№ вар	Реакція <i>A</i>	T, К	№ вар	Реакція <i>A</i>	T, К
1	$CO + Cl_2 = COCl_2$	500	9	$H_2 + 1/2 \cdot O_2 = H_2O$	600
2	$CO + 1/2 \cdot O_2 = CO_2$	500	10	$CO + Cl_2 = COCl_2$	700
3	$H_2 + 1/2 \cdot O_2 = H_2O$	500	11	$CO + 1/2 \cdot O_2 = CO_2$	700
4	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	400	12	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	500
5	$2 \cdot NaOH + CO_2 =$ $= Na_2CO_3 + H_2O$	500	13	$2 \cdot NaOH + CO_2 =$ $= Na_2CO_3 + H_2O$	600
6	$H_2 + 1/2 \cdot S_2 = H_2S$	500	14	$H_2 + 1/2 \cdot S_2 = H_2S$	500
7	$CO + Cl_2 = COCl_2$	600	15	$CO + Cl_2 = COCl_2$	800
8	$CO + 1/2 \cdot O_2 = CO_2$	600	16	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	600

Таблиця 1.5.3

Функції ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$) для деяких речовин, кДж/моль

T, К	H ₂ O	H ₂	O ₂	CO ₂	CO	COCl ₂	HCl
300	0,084	0,054	0,054	0,084	0,084	0,126	0,084
400	3,743	2,958	3,025	4,017	3,012	6,234	2,971
500	6,945	5,883	6,084	8,326	5,941	12,845	8,889
600	10,544	8,812	9,242	12,929	8,953	19,790	9,870
700	14,226	11,749	12,502	17,782	12,050	27,029	11,841
800	18,033	14,703	15,841	22,803	15,188	34,434	14,853
900	21,966	17,673	19,246	28,033	18,410	42,007	17,949

T, К	NH ₃	NH ₄ Cl	Na ₂ CO ₃	NaOH	S ₂	H ₂ S
300	0,084	0,159	0,205	0,109	0,042	0,084
400	3,807	9,680	11,996	6,350	4,640	3,556
500	7,824	23,470	26,295	13,300	8,565	7,196
600	12,217	33,090	40,593	34,200	12,150	11,046
700	16,862	43,820	57,612	42,748	15,498	15,021
800	21,840	–	73,630	51,296	73,341	19,205
900	27,112	–	91,251	59,727	75,174	23,514