

2. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І РІВНОВАГА

Програмні вимоги до теми:

Термодинамічні системи. Параметри, що характеризують стан системи. Поняття про функцію стану системи. Фізичний зміст внутрішньої енергії системи як функції стану. Ентальпія системи. Тепловий ефект реакції. Одиниці вимірювання теплового ефекту реакції. Термохімічні рівняння реакції. Екзотермічний та ендотермічний процес. Стандартна ентальпія утворення хімічної сполуки. Закони термохімії (закон Лавуазьє-Лапласа та Гесса) і їх наслідки. Ентропійний фактор процесу. Стандартна ентропія речовини. Ізобарно-ізотермічний потенціал та енергія Гіббса.

Швидкість хімічної реакції. Гомогенні та гетерогенні хімічні реакції. Фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій. Закон діючих мас. Константа швидкості хімічної реакції. Фізичний зміст константи швидкості. Закон діючих мас для гетерогенних реакцій. Залежність швидкості хімічної реакції від температури. Температурний коефіцієнт швидкості хімічних реакцій.

Активні молекули. Енергія активації хімічної реакції. Вплив величини енергії активації на швидкість реакції. Класифікація хімічних реакцій по числу часток, що приймають участь в ній участь. Ланцюгові реакції. Механізм їх проходження.

Каталіз. Каталізатори та інгібітори. Вплив каталізатора на енергію активації хімічної реакції. Оборотної та необоротні хімічні реакції. Стан хімічної рівноваги. Константа хімічної рівноваги. Особливості вираження константи рівноваги для гетерогенних хімічних реакцій. Зв'язок константи рівноваги з енергією Гіббса. Умови, що впливають на зміну хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє. Вплив зміни температури, тиску і концентрації на зміщення рівноваги.

Теоретичний виклад матеріалу:

Хімічна термодинаміка вивчає переходи хімічної енергії в інші форми – теплову, електричну і т.п., встановлює кількісні закони для переходів, а також напрямок і межі самовільного протікання хімічних реакцій при заданих умовах.

Об'єктом вивчення в термодинаміці є система. **Системою** називають сукупність речовин, що знаходяться у взаємодії, відокремлену від навколишнього середовища. Розрізняють гомогенні і гетерогенні системи. **Гомогенні** системи складаються з одної фази, **гетерогенні** – з двох або декількох фаз. **Фаза** – це частина системи, однорідна у всіх точках по складу і властивостях і відділена від інших частин системи поверхнею розділу.

Одна і та ж система може знаходитися в різних станах. Кожен **стан системи** характеризується певним набором значень термодинамічних параметрів. До **термодинамічних параметрів** належать температура, тиск, концентрація і т.п. Зміна хоча б тільки одного термодинамічного параметру приводить до зміни стану системи в цілому. Термодинамічний **стан** системи

називають *рівноважним*, якщо вона характеризується сталістю термодинамічних параметрів у всіх точках системи і самовільно не змінюється.

Внутрішня енергія системи (U) – це її повна енергія, що включає кінетичну і потенціальну енергію молекул, атомів, ядер і електронів. Вона включає в себе енергію поступального, обертального та коливного рухів, а також енергію, обумовлену силами притягання й відштовхування, що діють між молекулами, атомами і внутрішньоатомними частками. Вона не включає потенціальну енергію положення системи в просторі і кінетичну енергію руху системи як цілого. Абсолютна внутрішня енергія системи не може бути визначена, але можна виміряти її зміну ΔU при переході з одного стану в інший.

Перший закон термодинаміки: Теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії чи здійснення системою роботи над зовнішнім середовищем: $Q = \Delta U + A$ (1). Оскільки величини Q і A піддаються безпосередньому вимірюванню, то з допомогою рівняння (1) можна розрахувати значення ΔU .

Розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти реакцій, називається **термохімією**. Якщо теплота підводиться до системи ($Q_T > 0$), реакцію називають *ендотермічною*, якщо ж теплота виділяється в навколишнє середовище ($Q_T < 0$), реакцію називають *екзотермічною*.

Тепловим ефектом хімічної реакції називають алгебраїчну суму поглинутої при реакції теплоти і здійсненої роботи без врахування роботи проти сил зовнішнього тиску ($p\Delta V$).

Закони термохімії

1. **Закон Лавуазьє-Лапласа (1780):** Ентальпія прямої реакції рівна за абсолютним значенням і протилежна за знаком ентальпії зворотної реакції. $\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{зв}}$.

Тобто чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї чи іншої сполуки, тим більше теплоти треба затратити на її розкладання.

2. **Закон Гесса:** Ентальпія реакції залежить лише від початкового та кінцевого станів реагентів і не залежить від шляху перебігу, тобто від числа й характеру проміжних стадій.

Ентропія – термодинамічна функція стану системи. Її величина залежить від кількості речовини, тому величину ентропії відносять до одного моля речовини ($\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$) і виражають як $R \ln W = S$, де $R = kN_A$ – молярна газова стала; N_A – стала Авогадро. Ентропія є мірою неупорядкованості стану системи.

Другий закон термодинаміки: В ізольованій системі спонтанні процеси відбуваються у напрямку збільшення ентропії. Якщо $\Delta S > 0$, то процес термодинамічно можливий, якщо $\Delta S < 0$, то його самочинний перебіг неможливий.

Розділ хімії, що вивчає механізм молекулярних хімічних реакцій і швидкість їх проходження, називається *хімічною кінетикою*.

Швидкістю хімічної реакції (V) називають зміну кількості реагуючих речовин за одиницю часу в одиниці реакційного простору. В гомогенній системі реакційним простором є об'єм. Швидкість реакції вимірюється зміною

концентрації однієї з речовин, що приймають участь у реакції за одиницю часу:
$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Закон діючих мас: При постійній температурі швидкість гомогенної хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у степенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції. Так, швидкість реакції $aA + bB = mM + nN$ $V = kC_A^a \cdot C_B^b$, де v – швидкість реакції; k – константа швидкості реакції (при $C_A = C_B = 1$ моль/л $v = k$); C_A і C_B – концентрації речовин А і В; a і b – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Константа швидкості (k) визначається природою реагуючих речовин і залежить від температури і каталізатору і не залежить від концентрації речовин, що приймають участь в реакціях.

Залежність швидкості реакції від температури визначається **правилом Вант-Гоффа**: при підвищенні температури на кожні десять градусів швидкість більшості реакцій збільшується в 2-4 рази: $V_{t_2} = V_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$, де V_{t_2} і V_{t_1} – швидкості реакції при температурах t_2 і t_1 , γ – температурний коефіцієнт швидкості, показує, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на 10 градусів.

Функціональну залежність константи швидкості хімічної реакції k від температури встановив шведський вчений Ареніус (1889 р.); **рівняння Ареніуса**: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, де A – передекспоненціальний множник; E_a – енергія активації, T – температура.

Якщо в системі швидкість прямої реакції ($\bar{v}_{\text{пр.}}$) дорівнює швидкості оборотної реакції ($\bar{v}_{\text{об.}}$), то такий стан системи називають **хімічною рівновагою**: $V_{\text{пр.}} = V_{\text{об.}}$ – умова хімічної рівноваги; $\Delta G_{p,T} = 0$ – термодинамічна умова хімічної рівноваги.

Величина, що дорівнює відношенню добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у степенях їх стехіометричних коефіцієнтів, називається **константою хімічної рівноваги** (K_C). $K_p = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$ для реакції, рівняння якої має вигляд

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$. Константа рівноваги залежить від природи реагуючих речовин; час, необхідний для досягнення рівноваги, залежить від температури і концентрації вихідних речовин.

Зміна рівноваги в загальному випадку визначається **принципом Ле-Шательє**: якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, подіяти ззовні (змінити концентрацію, тиск, температуру), то рівновага зміститься в тому напрямку, який послаблює ефект зовнішньої дії.

Приклади зміщення рівноваги:

- збільшення концентрації вихідних речовин або зменшення концентрації продуктів реакції зміщує рівновагу вправо;
- збільшення концентрації продуктів реакції або зменшення концентрації вихідних речовин зміщує рівновагу вліво;

- в) якщо пряма реакція іде з поглинанням тепла, то підвищення температури зміщує рівновагу вправо;
г) якщо пряма реакція йде з виділенням тепла, то підвищення температури зміщує рівновагу вліво.

Якщо в оборотних реакціях приймають участь гази, то хімічну рівновагу можна зміщувати, змінюючи парціальні тиски газоподібних речовин. Підвищення тиску завжди зміщує реакцію в бік утворення меншої кількості молей газоподібних речовин.

Каталіз – метод прискорення хімічних реакцій за допомогою каталізатора. **Каталізатор** – це речовина, що прискорює хімічну реакцію, але сама не входить в кінцеві продукти реакції. Якщо каталізатор і взаємодіючі речовини перебувають в одній фазі, то каталіз називається **гомогенним**; якщо каталізатор і реагуючі речовини в різних фазах, то каталіз називається **гетерогенним**.

Розрахункові задачі:

1. Які з наведених нижче рівнянь є ендотермічними:

- а) $1/2\text{N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$; $\Delta H^\circ_{298} = 33,5 \text{ кДж/моль}$,
б) $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$; $\Delta H^\circ_{298} = -46 \text{ кДж/моль}$,
в) $1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}$; $\Delta H^\circ_{298} = 90 \text{ кДж/моль}$,
г) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^\circ_{298} = -246 \text{ кДж/моль}$?

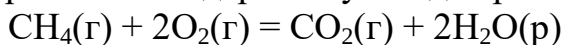
2. Тепловий ефект якої із наведених нижче реакцій відповідає теплоті утворення SO_3 :

- а) $\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$;
в) $\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$; г) $\text{SO}_2 + \text{O}_3 = \text{SO}_3 + \text{O}_2$?

3. Визначити тепловий ефект реакції $2\text{CaO}_{(к)} + \text{P}_2\text{O}_{(к)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(р)} = 2[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{(к)}$ при стандартних умовах. Теплота утворення $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дорівнює – 2397 кДж/моль.

4. Визначте теплоту утворення цинк сульфід, якщо під час реакції 0,25 г сірки з надлишком цинку виділилося 1,6 кДж теплоти. Запишіть відповідне термохімічне рівняння.

5. Обчислити зміну ентропії за стандартних умов для реакції:



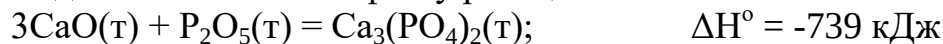
використавши дані стандартних ентальпій та ентропій з довідника.

6. Обчислити тепловий ефект реакції відновлення ферум (II) оксиду воднем (один з продуктів реакції - водяна пара), виходячи з таких термохімічних рівнянь:

- $\text{FeO}(\text{т}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Fe}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ = -13,2 \text{ кДж}$,
 $\text{CO}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ = -283 \text{ кДж}$,
 $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$; $\Delta H^\circ = -241,8 \text{ кДж}$

7. При взаємодії 2,1 г заліза з сіркою виділилося 3,77 кДж теплоти. Розрахуйте теплоту утворення сульфід заліза.

8. Виходячи із теплового ефекту реакції

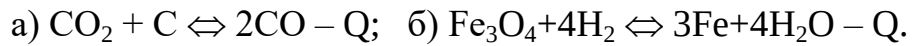


визначте ΔH° утворення кальцій ортофосфату.

9. Обчислити ΔH° утворення $\text{MgCO}_3(\text{т})$ при 298 К, користуючись наступними даними:
- $\text{C}(\text{гр.}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}); \quad \Delta H^\circ = -393,5 \text{ кДж}$
 $2\text{Mg}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{MgO}(\text{т}); \quad \Delta H^\circ = -1203,3 \text{ кДж}$
 $\text{MgO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{MgCO}_3(\text{т}); \quad \Delta H^\circ = -117,7 \text{ кДж}$
10. В яких випадках стандартна ентальпія утворення простої речовини дорівнює нулю, а в яких — відмінна від нуля? Наведіть приклади.
11. Чому, на відміну від стандартної ентальпії утворення простої речовини, її ентропія для стандартного стану не дорівнює нулю? Коли ентропія має нульове значення?
12. Шляхом аналізу рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ визначити можливість самодовільного проходження реакції при таких умовах:
- а) $\Delta H > 0; \Delta S > 0$; б) $\Delta H < 0; \Delta S < 0$; в) $\Delta H > 0; \Delta S < 0$; г) $\Delta H < 0; \Delta S > 0$.
13. Чи завжди реакція, для якої $\Delta G < 0$, дійсно відбувається? Відповідь обґрунтуйте.
14. Які властивості сполук можна характеризувати, маючи у своєму розпорядженні значення їх енергій Гіббса?
15. На основі термохімічних рівнянь реакцій
- а) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3/2\text{O}_2; \quad \Delta H^\circ_{298} = -49,4 \text{ кДж/моль};$
б) $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2; \quad \Delta H^\circ_{298} = 33 \text{ кДж/моль},$
розрахуйте ΔH°_{298} реакції $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$. // -297 кДж
16. Визначити тепловий ефект реакції $4\text{NO}_{(\text{г})} = 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, використовуючи такі дані:
- $1/2\text{N}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})}; \quad \Delta H = 90,0 \text{ кДж};$
 $\text{N}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}; \quad \Delta H = 82,0 \text{ кДж}.$
17. Розрахуйте тепловий ефект реакції горіння сірководню:
- $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$ за наступними даними:
- 1) $\text{S}_{(\text{кр.})} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} \quad \Delta H_1 = -20,17 \text{ кДж}$
2) $\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} \quad \Delta H_2 = -286 \text{ кДж}$
3) $\text{S}_{(\text{кр.})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_{2(\text{г})} \quad \Delta H_3 = -297 \text{ кДж}$
18. За термохімічним рівнянням: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + 297 \text{ кДж}$, обчисліть масу сірки, яка згоряє з виділенням $9,3 \text{ кДж}$ теплоти.
19. При взаємодії алюмінію масою 9 г з киснем виділилось $274,44 \text{ кДж}$ теплоти. Складіть термохімічне рівняння реакції.
20. Складіть термохімічне рівняння горіння метану, якщо відомо, що при згорянні метану об'ємом 105 л (н.у.) виділилось 4187 кДж теплоти.
21. Написати вираз закону діючих мас для реакцій:
- а) $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$
б) $\text{CaCO}_{3(\text{кр.})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{кр.})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$

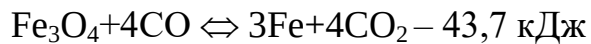
22. В якому випадку швидкість реакції буде залежати від концентрації обох взаємодіючих речовин: а) $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$; б) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$; в) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$.
23. Як зміниться швидкість реакції $\text{A}_2 + 2\text{B} \rightarrow 2\text{AB}$, що відбувається безпосередньо між молекулами в закритій посудині, якщо тиск збільшити у 6 разів?
24. У скільки разів зросте швидкість реакції в результаті підвищення температури від 40 до 80°C, якщо прийняти, що температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 2?
25. Як зміниться швидкість утворення оксиду нітрогену(IV), що відбувається за рівнянням: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, якщо тиск у системі збільшити у 3 рази, а температуру залишити без змін?
26. У скільки разів необхідно збільшити тиск, щоб швидкість утворення NO_2 за реакцією $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ зростає у 1000 разів.
27. Хімічна реакція проходить відповідно до рівняння $\text{A} + 2\text{B} = \text{AB}_2$. Як зміниться швидкість реакції, якщо концентрацію речовини В збільшити в 3 рази, а концентрацію речовини А зменшити вдвічі.
28. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції $\text{A}_2 + 2\text{B} = 2\text{AB}$ при підвищенні температури з 40 до 70°C, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції – 3?
29. Обчислити, як зміниться швидкість реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ внаслідок збільшення тиску втричі?
30. На скільки градусів слід підвищити температуру, щоб швидкість реакції $\text{A} + 2\text{B} = \text{AB}_2$ збільшилася у 8 разів (температурний коефіцієнт швидкості реакції – 2)?
31. Обрахувати температурний коефіцієнт швидкості деяких реакцій, якщо при підвищенні температури: а) від 50 до 100° С швидкість реакції збільшилась в 16 разів; б) від 50 до 100° С швидкість реакції збільшилась в 1200 разів.
32. Температурний коефіцієнт швидкості деякої реакції рівний 1,5. У скільки разів збільшиться швидкість даної реакції при підвищенні температури на 50 і на 20 °С?
33. В якому напрямку зміниться рівновага в системах :
- а) $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{г})}$
б) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$ у випадку збільшення концентрації галогену?
34. Записати вирази для констант рівноваги оборотних реакцій:
а) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$; б) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$.
Вказати напрямок зміщення рівноваги при підвищенні тиску.
35. Як слід змінити концентрацію CO , щоб рівновага в системі $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{Q}$ змістилася вправо?
36. Записати вирази для констант рівноваги ендотермічних оборотних реакцій:
 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

37. Записати вирази для констант рівноваги ендотермічних оборотних реакцій:



Вказати напрямок зміщення рівноваги при підвищенні температури.

38. Як з допомогою температури змістити вправо хімічну рівновагу в системі



39. Як зміститься рівновага реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + Q$ при підвищенні температури?

40. Як з допомогою температури змістити вправо хімічну рівновагу в системі

