***Київський національний університет імені Тараса Шевченка***

Роїк О.С., Усенко Н.І.

# ФІЗИЧНА ХІМІЯ. ТЕРМОДИНАМІКА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЯ.

(Навчальний посібник для студентів хімічних факультетів)

Київ-2022

## ЗМІСТ

**Передмова**…….....5
**§1. Вступ**…….....7
1.1. Предмет термодинаміки…….....7
1.2. Математичний апарат термодинаміки….....9
1.3. Деякі модельні системи та рівняння стану….....12

**§ 2. Перше начало термодинаміки**.....14
2.1. Перше начало термодинаміки для закритих і відкритих систем. Основні поняття і формулювання.....14
2.2. Застосування першого начала термодинаміки до модельних процесів.....18
2.3. Термохімія. Закон Гесса. Залежність теплових ефектів хімічних реакцій від температури……..……..40

**§ 3. Друге начало термодинаміки**.....56
3.1. Ентропія.....56
3.2. Зміна ентропії системи в різних процесах.....63
3.3. Абсолютні значення ентропії. Постулат Планка.....66
3.4. Зміна ентропії оточення. Загальна зміна ентропії системи і оточення……67
3.5. Вільна енергія Гіббса, вільна енергія Гельмгольца. Критерії самочинного перебігу процесів при сталих температурі і тиску, об'ємі і тиску….....87
3.6 Фундаментальні рівняння для закритих і відкритих систем. Співвідношення Максвелла. Рівняння Гіббса–Гельмгольца.....91
3.7. Хімічні потенціали чистих речовин. Хімічний потенціал ідеального газу……..……96

**§ 4. Фазова рівновага в однокомпонентних системах**….....108

**§ 5. Хімічна рівновага**.....121
5.1. Ізотерма хімічної реакції.....121
5.2. Розрахунки рівноважного складу сумішей. Вплив тиску на хімічну рівновагу…….....125
5.3. Вплив температури на хімічну рівновагу.....131

**§ 6. Розчини**.....153
6.1. Ідеальні розчини.....153

6.2. Парціальні мольні величини.....156
6.3. Нескінченно-розведені розчини. Колігативні властивості….161
6.4. Хімічний потенціал компонента реального розчину. Активність та методи її визначення.....171
**§7. Фазова рівновага у багатокомпонентних системах**.....188
7.1. Правило фаз Гіббса.....188
7.2. Фазові діаграми рідина–пара для двокомпонентних систем. Суміші летких рідин.....190
7.3. Фазові діаграми тверде тіло–рідина для двокомпонентних систем. Діаграми евтектичного типу …….....196
7.4. Фазові діаграми тверде тіло–рідина для двокомпонентних систем з утворенням твердих розчинів. Діаграми з перитектичним перетворенням……198
7.5. Фазові діаграми тверде тіло–рідина для двокомпонентних систем з утворенням сполук……201
7.6. Кілька закономірностей будови фазових діаграм двокомпонентних систем……..202
**§ 8. Електрохімія**.....207
8.1. Електролітична дисоціація. Властивості розведених розчинів електролітів…….....207
8.2. Електропровідність сильних та слабких електролітів.....208
8.3. Активність електролітів. …….....220
8.4. Гальванічний елемент……231
**§ 9. Основи статистичної термодинаміки**.....244
9.1. Статистичний метод Больцмана.....245
9.2. Молекулярні суми станів ідеального газу та розрахунок за їх допомогою термодинамічних функцій.....258
9.3. Зв’язок термодинамічних функцій ідеального газу із молекулярною статистичною сумою …….....265
9.4. Розрахунок констант рівноваги для реакцій ідеальних газів….284
**Список використаної літератури**…….....292
**Додатки**……293
**Предметний покажчик**…….

## Передмова

Посібник, що пропонується увазі читача, є переробленим та доповненим виданням посібника Роїк О.С., Усенко Н.І. “Фізична хімія. Основи термодинаміки” виданого у 2010 році. Посібник містить більше 480 задач різного рівня складності із відповідями, для шістдесяти задач різних типів наведені приклади розв’язку. Розглянуті у посібнику питання охоплюють теми практичних занять, що проводяться впродовж двох семестрів вивчення фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, а саме: перше і друге начала термодинаміки, фазову рівновагу в однокомпонентних та багатокомпонентних системах, хімічну рівновагу, термодинаміку розчинів неелектролітів та електролітів, електрохімію та основи статистичної термодинаміки ідеального газу.

Теми, що ввійшли до посібника (зокрема, друге начало термодинаміки, ентропія, вільна енергія, хімічний потенціал, розрахунки змін цих величин в ідеалізованих оборотних та реальних необоротних процесах тощо) є нелегкими для сприйняття для значної кількості студентів, оскільки поняття термодинаміки видаються їм дещо абстрактними та, на перший погляд, віддаленими від уявлень про будову речовини, тобто від тих питань, з якими звикли мати справу студенти-хіміки. В той же час, термодинамічний підхід, наряду із основами квантової теорії та уявленнями про механізми і кінетику хімічних перетворень, є невід’ємною частиною формування наукового світогляду висококваліфікованого спеціаліста-хіміка.

Як відомо, немає кращого засобу глибоко засвоїти теоретичні положення, ніж самостійно розв’язувати задачі. Наш досвід вказує на те, що напружена програма навчального процесу не завжди залишає студентам час звернутися при підготовці до поточних щотижневих практичних занять до багатьох фундаментальних підручників з фізичної хімії. Тож, в посібнику ми намагалися до деякої міри врахувати такі особливості нашої аудиторії, і по можливості, спростити оперативну підготовку до семінарських занять тим, що дещо розширили, порівняно з традиційними задачниками, подання теоретичного матеріалу. Кожен розділ починається з досить ґрунтовної теоретичної частини, в якій висвітлені саме ті питання, які безпосередньо необхідні для розв’язку передбачених програмою задач хімічної термодинаміки, із акцентом на фізичному змісті

понять, рівнянь та математичних перетворень, які слід робити в тому чи іншому випадку.

Ми сподіваємось, що така форма подачі матеріалу сприятиме успішному розв'язанню поданих в посібнику задач, що, в свою чергу, заохотить читача до подальшого більш ґрунтовного вивчення теоретичних питань, налаштує на докладну і зацікавлену роботу із вітчизняними та зарубіжними підручниками з фізичної-хімії.

Кожен розділ посібника містить значну кількість завдань для самостійного розв'язку різного ступеня складності: від найпростіших до таких, що потребують часу на роздуми. Деякі задачі були взяті із відомих підручників з фізичної хімії, частина задач є оригінальними розробками авторів. Всі задачі для самостійного розв'язку наведено з відповідями. Посібник містить також додатки, серед яких необхідний математичний мінімум (що вкрай важливо, враховуючи середній рівень математичної підготовки студентів-хіміків) та довідникові таблиці, що містять термодинамічні властивості речовин, про які йдеться в задачах. Така структура посібника має на меті полегшити користування ним. Деякі із задач є багатоваріантними, що, на думку авторів, буде корисним при проведенні контрольних робіт.

Ми сподіваємось, що посібник стане у пригоді як студентам, для кращого засвоєння матеріалу з фізичної хімії, так і викладачам – при підготовці семінарських занять, а також завдань поточного та підсумкового контролю за розглянутими темами.

*Автори*

ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

# 1. Вступ

## 1.1. Предмет термодинаміки

Вивчення фізичної хімії починається, як правило, з термодинаміки. Термодинаміка – це наука, що вивчає форми ***обміну енергією*** між ***макроскопічними*** системами, ***макроскопічні*** властивості цих систем, а також їх зміну внаслідок обміну енергією та речовиною. Різні форми обміну енергією – це здійснення робіт різного виду (механічної, електричної, магнітних сил, сил поверхневого натягу тощо), а також ***обмін теплотою***. Обов'язкове включення до розгляду ***теплоти*** процесів, а також ***температури*** при якій знаходиться система, та змін температури в ході процесу є специфічною особливістю термодинаміки. Цього достатньо, щоб виділити її в окрему науку.

Застосування основних принципів термодинаміки до хімічних систем дає хімікам можливість відповісти на ряд важливих питань і передбачити, зокрема, буде проходити чи ні певна реакція в заданому напрямку, яким буде вихід продуктів, які треба створити для цього умови (температуру, тиск тощо). Важливими також є питання про склад і кількість фаз, що можуть перебувати в рівновазі за даних умов, про кількість теплоти, що виділяється в тому чи іншому процесі, про ЕРС гальванічних елементів, про напрямок процесів корозії та багато інших. Хімічна термодинаміка (на відміну від статистичної) не розглядає в явному вигляді питань внутрішньої будови речовини, але, не зважаючи на це, загальність термодинамічних принципів і неспростовність та невідворотність їх дії дозволяють хімікам в процесі порівняно нескладного експерименту отримувати надзвичайно важливу інформацію.

Сформулюємо ряд важливих для подальшого вивчення визначень. ***Термодинамічна система*** – це ***макроскопічне*** тіло або група тіл, що відокремлені від оточення ***граничною поверхнею***, що існує реально, або уявною граничною поверхнею. Термодинамічна система може обмінюватись з оточенням енергією і речовиною. За характером такого обміну системи підрозділяються на ***відкриті***, які обмінюються з оточенням і енергією, і речовиною; ***закриті***, що можуть обмінюватися з оточенням лише енергією; та ***ізольовані*** системи, що не обмінюються ні енергією, ні речовиною.

Для системи характерні певні ***термодинамічні властивості***. В класичній термодинаміці це будь-які властивості, що мають кількісну міру, ***крім тих, що містять змінну часу*** і характеризують потоки енергії і маси. До термодинамічних можна віднести не тільки специфічні ентропію, ентальпію, вільну енергію, але і такі властивості як густина, об'єм, тиск, температура, теплоємність, намагніченість і багато інших. Особливістю термодинаміки є те, що вона розглядає всі ці характеристики у їх сукупності, а не ізольовано, і головне – на фоні супроводжуючих теплових процесів.

Властивості можуть бути ***інтенсивними***, тобто такими, що не залежать від кількості речовини в системі (наприклад, тиск, температура, густина тощо) та ***екстенсивними***, що є залежними від кількості речовини (об'єм, теплоємність, внутрішня енергія тощо). Якщо ***інтенсивні властивості*** системи ***однакові*** в усіх точках системи, і немає поверхні поділу, на якій вони стрибкоподібно змінюються – то така система називається ***гомогенною***. Якщо хоча б деякі інтенсивні властивості стрибком змінюються на певній поверхні поділу всередині системи, то така система носить назву ***гетерогенної***.

Величини, які кількісно виражають певні термодинамічні властивості, взаємно пов'язані між собою і, звичайно, поділяються на ***незалежні змінні*** (або ***параметри***) та ***функції*** (по аналогії з аргументами і функціями в математиці). Вибір незалежних змінних диктується, головним чином, вимогами зручності – їх зручно вимірювати або підтримувати постійними. До них, як правило, відносять тиск, температуру, об'єм тощо. А, наприклад, внутрішню енергію, ентропію, теплоємність краще розраховувати – частіше вони виступають як функції.

Набір певних інтенсивних (тиск, температура, електричний потенціал тощо) і одного з екстенсивних (наприклад, об'єм чи кількість речовини) параметрів задають ***стан системи***. В термодинаміці розрізняють ***рівноважний, нерівноважний і стаціонарний*** стани системи. ***Рівноважний*** стан характеризується незмінністю всіх властивостей системи і відсутністю в ній спрямованих потоків речовини або енергії. Будь–який нескінченно малий вплив виводить систему з рівноважного стану лише на нескінченно малу величину, а при зникненні цього впливу система повертається в рівноважний стан. ***Нерівноважний*** стан

характеризується нестійкістю властивостей системи, коли будь–який нескінченно малий вплив призводить до кінцевої зміни стану системи. ***Стаціонарний*** стан, як і рівноважний, характеризується сталістю властивостей системи, але при цьому через систему течуть потоки речовини і енергії.

Якщо стан системи змінюється, говорять, що в системі відбувається ***процес***.

Термодинамічні функції можна поділити на ***функції стану*** і ***функції переходу***. Під ***функцією стану*** розуміють такі термодинамічні величини, значення яких залежать лише від того, в якому стані перебуває система (при яких тиску, температурі вона знаходиться, який об'єм займає і скільки речовини містить), і на ці значення ніяк не впливає те, яким чином був отриманий той чи інший стан. Прикладом функцій стану можуть бути внутрішня енергія, ентальпія або ентропія.

***Функціями переходу*** називають такі термодинамічні величини, значення яких залежить від того, яким саме чином відбувалася зміна стану системи, або іншими словами, яким шляхом відбувався процес. При переході системи між тими самими станом 1 і станом 2 різними шляхами значення функцій переходу буде різним. Прикладами функцій переходу можуть бути теплота і робота.

Початковий вибір незалежних змінних (параметрів стану) може бути, в принципі, довільним, але якщо він уже зроблений, то в процесі розв'язку задачі його не можна довільно змінювати. Всі переходи від однієї сукупності змінних до іншої слід проводити у відповідності з чіткими математичними правилами.

## 1.2. Математичний апарат термодинаміки

Математично функції стану описуються за допомогою теорії функцій багатьох змінних. Основні властивості функцій стану такі:

1) нескінченно мала зміна функції стану $F$ є повним диференціалом, позначається $dF$ ;

2) зміна функції стану при переході від стану 1 до стану 2 визначається лише самими цими станами, і не залежить від того яким шляхом ця зміна відбувалася:

$$\int_{\text{стан 1}}^{\text{стан 2}} dF = F_2 - F_1 = \Delta F\,; \qquad (1.1)$$

3) зміна функції стану внаслідок будь–якого циклічного процесу дорівнює нулю:

$$\oint dF = 0\,. \qquad (1.2)$$

Вірним буде і зворотне твердження, а саме: якщо інтеграл за замкненим контуром від диференціалу деякої функції дорівнює 0, то диференціал є повним, а сама функція є функцією стану.

Що стосується функцій переходу, то їх нескінченно мала зміна в ході процесу не є нескінченно малою ***різницею***, а є просто ***нескінченно малою кількістю***, що позначається знаком $\delta$, наприклад $\delta Q$, $\delta W$.

При інтегруванні функцій стану завжди отримують різницю відповідних величин в стані 2 і стані 1, що позначається знаком $\Delta$. Цей знак в термодинаміці завжди позначає ***скінченну*** різницю між значеннями функцій стану. Коли ж йдеться про функції переходу, то інтегрування їх вздовж певного шляху процесу дає просто значення кількості теплоти $Q$, або значення роботи $W$, які ***ніяким чином не визначаються початковим і кінцевим станами*** системи. Тож позначення $\Delta Q$ або $\Delta W$ є помилкою, якої досить часто припускаються студенти, що починають вивчати фізичну хімію.

При виведенні багатьох термодинамічних співвідношень корисно пам’ятати деякі математичні співвідношення з теорії функцій багатьох змінних. Зокрема, якщо деяка функція, наприклад, внутрішня енергія $U$ є функцією кількох змінних, наприклад температури $T$, об’єму $V$ та кількості частинок $N$, то її нескінченно мала зміна, обумовлена нескінченно малими змінами відповідних аргументів, або диференціал $dU$, визначається співвідношенням:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} dN\,. \qquad (1.3)$$

Величини типу $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$ – частинні похідні першого порядку від функції $U$ за відповідними змінними. Для функцій багатьох змінних існують також похідні другого порядку за будь-яким двома змінними,

наприклад $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)_{V,N}$ (що означає, що від похідної $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$ взяли похідну по температурі, тобто $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$, причому запис іде саме в такому порядку), або $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_{V,N}$ тощо. Якщо з тексту можна зробити однозначний висновок, при яких постійних аргументах береться частинна похідна, то нижні індекси можна випускати. Для змішаних других похідних (а також похідних більш високих порядків) порядок диференціювання несуттєвий, тобто виконується правило:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}. \tag{1.4}$$

Застосування співвідношення (1.4) до довільної функції допомагає з'ясувати: є диференціал функції повним, чи ні. Правило таке: якщо другі змішані похідні дорівнюють одна одній, то функція є функцією стану, і її диференціал є повним диференціалом. В іншому випадку вона є так званим функціоналом, який може приймати довільні значення за рахунок додаткових, не вказаних змінних.

У подальших розділах буде використане ще одне математичне співвідношення для частинних похідних, а саме: якщо є вираз для диференціалу певної функції стану, наприклад $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$, то похідну від цієї функції за однією із змінних, але при іншому сталому параметрі, наприклад $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ (де $P$ – тиск), можна знайти за формулою:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{1.5}$$

тобто, формулюючи спрощено, слід почленно розділити вираз для $dU$ на $dT$ при сталому $P$.

**1.3. Деякі модельні системи та рівняння стану**

Вивчення хімічної термодинаміки починається із засвоєння основних термодинамічних принципів, які потім слід застосовувати до різних хімічних процесів. Для кращого засвоєння матеріалу основні особливості енергообміну в фізико-хімічних системах спочатку демонструють на прикладі простих моделей систем та процесів.

Однією з найкращих модельних систем є ***ідеальний газ***. Ідеальним називають газ, в якому ***відсутня потенціальна енергія*** взаємодії між молекулами, і розміром молекул якого можна знехтувати. Відсутність взаємодії між молекулами ідеального газу має ряд важливих наслідків.

По-перше, це простий вигляд ***рівняння стану*** ідеального газу:

$$PV = nRT \tag{1.6}$$

Це загально відоме рівняння Менделєєва–Клапейрона, яке пов'язує між собою температуру $T$, тиск $P$, об'єм $V$ та кількість молів $n$ ідеального газу. $R$ – універсальна газова стала, яка в системі СІ становить 8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. (Для розв'язання деяких практичних задач іноді корисно пам'ятати ще одне значення цієї константи для випадку, коли тиск виражений в атмосферах, а об'єм – в літрах. Тоді $R$ = 0,082 л·атм·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.)

По–друге, ***внутрішня енергія*** ідеального газу змінюється лише за рахунок зміни ***кінетичної*** енергії руху його частинок, і таким чином ***залежить лише від температури***. Від відстані між частинками, а значить ***від об'єму*** (а також тиску), внутрішня енергія ідеального газу ***не залежить***. Математично це записується так:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0\,. \tag{1.7}$$

Відсутність міжмолекулярних взаємодій має наслідком прості вирази для теплоємності та інших термодинамічних характеристик ідеального газу та відносно прості рівняння для опису різноманітних процесів за його участю. Термодинаміка також завдячує ідеальному газу існуванням ***теоретичної температурної шкали*** ідеального газового термометра, ідеальним ***циклом Карно*** тощо. Тож не дивно, що велика кількість задач, які розв'язуються для кращого засвоєння основ термодинаміки пов'язані з ідеальним газом.

Більш складною системою для вивчення є реальний газ, в якому взаємодію між молекулами слід враховувати. Строго кажучи, ідеальний газ – це певна абстракція. Фактично, всі гази, навіть за умов, коли їх вважають їх ідеальними, проявляють більші або менші відхилення від рівняння стану ідеального газу. Відомо більше сотні різних рівнянь стану реальних газів, але одним з найбільш широко використовуваних в навчальних цілях є рівняння Ван–дер–Ваальса, виведене з модельних посилань. Воно враховує взаємодію молекул (фактично їх притягання на відстані, за що відповідає член, який містить параметр $a$ рівняння) та розмір молекул (іншими словами, їх відштовхування при сильному зближенні, за що відповідає параметр $b$). Для одного моля реального газу рівняння Ван–дер–Ваальса має вигляд:

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT\,. \qquad (1.8)$$

Більш складним є питання про рівняння стану конденсованих фаз – рідин і твердих тіл. Їх можна отримати експериментально, наприклад, вивчаючи залежність об'єму фази від температури і тиску. При цьому використовують величини, які називають ***термічними коефіцієнтами*** – коефіцієнт термічного розширення $\alpha$ та ізотермічний коефіцієнт стисливості $\beta$:

$$\alpha=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad (1.9а)$$

$$\beta=-\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \qquad (1.9б)$$

де $V_0$ – мольний об'єм фази при температурі 0 К.

Якщо відомі термічні коефіцієнти, то рівняння стану конденсованої фази можна отримати інтегруючи диференціальне рівняння

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\,. \qquad (1.10)$$

## 2. Перше начало термодинаміки

### 2.1. Перше начало термодинаміки для закритих і відкритих систем. Основні поняття і формулювання

Перше начало термодинаміки – це практично закон збереження енергії. Перше начало стверджує, що **існує *функція стану* термодинамічної системи, яка називається *внутрішня енергія*, позначається як** $U$ . **Внутрішня енергія *закритої* системи може змінюватись за рахунок передачі системі деякої кількості *теплоти*** $Q$ **або здійснення над системою певної *роботи*** $W$ . Математично перше начало термодинаміки для закритої системи записується так:

в диференціальній формі

$$dU = \delta Q + \delta W ; \tag{2.1}$$

або в інтегральній формі

$$\Delta U = Q + W . \tag{2.2}$$

Розглянемо більш докладно поняття про які йдеться вище.

***Внутрішня енергія*** системи включає в себе ***кінетичну енергію руху частинок***, які складають систему та ***потенціальну енергію взаємодії частинок***, з яких складається система. Враховуються всі типи взаємодій, що існують в системі: взаємодії між молекулами, взаємодія атомів в молекулі, взаємодія електронів з ядрами атомів, взаємодія нуклонів в ядрі тощо. Внутрішня енергія системи ***не включає*** в себе кінетичну енергію системи як цілого та потенціальну енергію системи як цілого, обумовлену її розташуванням в зовнішньому силовому полі.

Враховуючи всю сукупність взаємодій в системі, можна стверджувати, що неможливо уявити собі стан в якому внутрішня енергія системи дорівнювала б нулю. Навіть за абсолютного нуля температур, коли практично припиняється будь-який рух в системі (кінетична енергія окремих молекул стає рівною нулю), енергія взаємодії частинок нікуди не зникає, а також не припиняється, наприклад, рух електронів навколо ядер або коливання атомів з основною частотою тощо. Все це означає, що не доцільно говорити про ***абсолютне значення*** (абсолютний запас) внутрішньої енергії системи.

В той же час, оскільки перше начало термодинаміки стверджує, що внутрішня енергія є функцією стану системи, це означає, що можна прийняти внутрішню енергію системи в певному стані за умовний рівень відліку, від якого будемо відраховувати подальші зміни енергії, і який буде входити у вигляді константи $U_0$ у всі термодинамічні співвідношення. Причому вибір такого нульового рівня не є раз і назавжди встановленим, а визначається питаннями зручності розв'язку тієї чи іншої задачі.

***Теплота*** і ***робота є двома формами передачі енергії*** від оточення до системи і навпаки. Вони мають однакову з енергією розмірність, але величина їх залежить від того, яким чином відбувався процес передачі енергії. Неможливо отримати їх значення, просто задаючи початковий і кінцевий стани, в яких перебувала система. Тобто, теплота і робота є функціями переходу. З цим пов'язані і особливості їх запису порівняно з внутрішньою енергією в диференціальній (2.1) і інтегральній (2.2) формах запису першого начала (докладніше про це в розділі 1.2).

В чому полягає відмінність понять теплоти і роботи? Передача енергії у вигляді ***теплоти*** стимулює в системі ***невпорядкований тепловий рух*** частинок. Енергію такого руху називають тепловою енергією. Як правило, щоб енергія передавалася у вигляді теплоти, необхідно, щоб між системою і оточенням існувала бодай нескінченно мала ***різниця температур***. Передача ж енергії в формі ***роботи*** стимулює в системі ***впорядкований рух*** частинок під дією спрямованих певним чином сил. У термодинаміці розглядаються різні види робіт. Це може бути механічна робота (до якої відноситься і робота стиснення під дією певного зовнішнього тиску), і електрична робота по перенесенню заряду в полі певної напруженості, і робота по зміненню площі поверхні під дією сил поверхневого натягу, і робота намагнічування речовини в магнітному полі тощо.

Теплота і робота можуть переходити одна в одну. Так, наприклад, передаючи теплоту ідеальному газу можна викликати не тільки підвищення його температури, а й певне розширення газу проти зовнішнього тиску (тобто отримати роботу). А стискаючи той самий газ (виконуючи роботу) адіабатично, можна підвищити його температуру, збільшивши енергію невпорядкованого теплового руху молекул газу (тобто, отримати теплоту).

Розглянемо більш детально перетворення енергії в останньому випадку. Спочатку молекулам ідеального газу надається спрямоване прискорення. Вони зіштовхуються зі стінками посудини, що не проводять теплоту до оточення (адіабатичні умови), а також з іншими молекулами. Як наслідок, спрямований спочатку рух молекул стає невпорядкованим, хаотичним, а його енергія розподіляється між всіма молекулами газу, внаслідок чого температура газу підвищується. В цьому процесі робота переходить (іноді кажуть, "вироджується") в теплоту.

З точки зору змісту першого начала різниця між теплотою і роботою як формами передачі енергії не є суттєвою, обидві ці форми дають еквівалентні внески в єдиний банк – внутрішню енергію системи. Різниця між хаотичним та впорядкованим рухом матиме принципове значення для розгляду другого начала термодинаміки, за допомогою якого можна визначити напрямок самочинного перебігу різноманітних процесів.

Для правильного розрахунку змін внутрішньої енергії системи в тому чи іншому процесі слід чітко визначитись із системою знаків для теплоти і роботи. Теплота вважається додатною, якщо вона переходить від оточення до системи, внутрішня енергія системи при цьому збільшується. Аналогічно, робота вважається додатною, якщо оточення виконує її над системою, збільшуючи внутрішню енергію системи. Якщо ж теплота переходить від системи до оточення, то вона вважається від'ємною. Так само і робота, яку система робить над оточенням за рахунок своєї внутрішньої енергії, вважається від'ємною.

(Слід додати, що в значній кількості підручників радянської школи для роботи прийнята протилежна система знаків. Робота розглядається, так би мовити, не з точки зору системи, а з позицій спостерігача, який використовує роботу виконану системою. Робота в такому випадку вважається додатною, якщо її виконує система, зменшуючи свою внутрішню енергію. Тоді перше начало термодинаміки записується як $\Delta U = Q - W$ , а вирази для різного роду робіт в цих двох системах відрізняються знаком "–" Це слід враховувати при розв'язанні задач, взятих з різних джерел.)

Будь-яку нескінченно малу кількість роботи різних видів можна представити у вигляді добутку узагальненої сили (інтенсивного фактору) на приріст відповідної узагальненої координати

(екстенсивного фактору). Наведемо кілька формул для визначення різного роду робіт:

механічна робота $\delta W_{\text{мех}} = -P_{\text{зовн}} dV$; (2.3)

електрична робота перенесення заряду $\delta W_{\text{ел}} = \varphi dq$; (2.4)

робота сил поверхневого натягу $\delta W_{\text{пов}} = \sigma d\Omega$; (2.5)

робота намагнічування $\delta W_{\text{магн}} = HdJ$; (2.6)

де $\varphi$ – різниця потенціалів, під дією якої відбувається переміщення заряду $dq$; σ – поверхневий натяг, під дією якого змінюється площа поверхні $d\Omega$; $H$ – напруженість магнітного поля під дією якої змінюється намагніченість $dJ$.

У хімії в багатьох випадках розглядаються процеси в таких умовах, коли єдиним видом роботи, що здійснюється, є механічна робота. Тоді перше начало термодинаміки для закритої системи записується таким чином:

$$dU = \delta Q - PdV . \qquad (2.7)$$

Що стосується теплоти, то, як правило, передача теплоти гомогенній системі спричиняє підвищення її температури. Між підвищенням температури системи і підведеною до неї теплотою існує прямо пропорційна залежність, яка виражається рівнянням:

$$\delta Q = CdT , \qquad (2.8)$$

де коефіцієнт пропорційності $C$ має назву теплоємності системи. Можна сказати, що теплоємність системи – це та кількість теплоти, яку треба підвести до системи, щоб збільшити її температуру на 1 К. Розмірність теплоємності – Дж·К$^{-1}$. В загальному випадку теплоємність залежить від маси системи (чим більша маса, тим більше теплоти потрібно на нагрівання), від природи внутрішньо– і міжмолекулярних зв’язків у системі, а також від зовнішніх умов, в яких відбувається перехід теплоти (наприклад, при сталому об’ємі, або при сталому тиску). Для практичних цілей має сенс характеризувати теплоємність одиниці маси певної речовини, тоді говорять про питому теплоємність (вимірюється в Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$), або теплоємність одного моля речовини (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$), тоді теплоємність має назву мольної. Надалі позначення $C$ буде використовуватись для позначення мольної теплоємності, якщо не буде вказано інакше.

Додамо лише, що *не обов'язково* підведення до системи теплоти підвищує температуру системи. Якщо, наприклад, система гетерогенна, то вона може поглинати теплоту і без зміни температури, але при цьому в системі відбуваються фазові переходи (плавлення, випаровування тощо), на які і витрачається підведена теплота.

***Перше начало термодинаміки*** справедливе також і для ***відкритих*** систем, але в цьому випадку його не можна записати у формі рівняння 2.1, бо при введенні в систему деякої додаткової кількості речовини важко виділити внески цього додатку у внутрішню енергію системи окремо у вигляді теплоти і у вигляді роботи. Тож, для відкритих систем перше начало термодинаміки записується так:

$$dU = \delta Q + \delta W + dU_{\text{реч}} = \delta Q + \delta W + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} dn_i =$$

$$= \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \ , \qquad (2.9)$$

де величина $dU_{\text{реч}}$ характеризує обмін речовиною між оточенням і системою (або продукування речовини всередині системи внаслідок хімічних реакцій); вона може бути представлена у вигляді суми добутків так званих ***хімічних потенціалів*** $\mu_i$, (визначаються співвідношенням $\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}$) на приріст кількості молів для кожного з компонентів системи. Докладніше про хімічний потенціал розказано в розділі 3.6. Досить часто суму $\sum_i \mu_i dn_i$ називають ***хімічною роботою***, маючи на увазі роботу з переносу певної кількості речовини з оточення в систему.

## 2.2. Застосування першого начала термодинаміки до модельних процесів

Застосування першого начала термодинаміки до процесів, які відбуваються при певних визначених умовах (наприклад, сталих об'ємі, тиску, температурі, або за відсутності теплообміну між системою і оточенням) має ряд важливих наслідків для фізичної хімії.

Аналіз таких процесів (зокрема, в ідеальному газі) дозволяє зробити суттєві висновки про зв'язок між теплотою і роботою в різних процесах; ввести до розгляду нові важливі функції стану, наприклад, ентальпію; вивести термодинамічні вирази, які надалі будуть використовуватись для визначення напрямку самочинного перебігу процесів.

**Ізохорний процес**. Якщо закрита система знаходиться в умовах, коли ніяка робота, окрім механічної, системою не виконується, то підтримання об'єму системи сталим ($V = const$, $dV = 0$) призведе до такого виразу першого закону термодинаміки:

$$dU = \delta Q - PdV = \delta Q_V, \qquad (2.10)$$

тобто ***вся теплота, отримана системою при сталому об'ємі, іде на збільшення її внутрішньої енергії***. Механічна робота при ізохорному процесі дорівнює нулю. Якщо записати вираз для кількості теплоти через ***мольну теплоємність при сталому об'ємі*** $C_V$, отримаємо:

$$dU = \delta Q_V = C_V dT \qquad (2.11)$$

$$\text{або} \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \qquad (2.11а)$$

Величина мольної теплоємності при сталому об'ємі, як випливає з вище наведеного запису, є досить важливою характеристикою, яка показує, як саме змінюється внутрішня енергія системи зі зміною температури, а отже певним чином характеризує природу системи. Проаналізуємо мольну теплоємність $C_V$ різних видів систем. Почнемо з ідеального газу.

Внутрішня енергія ідеального газу включає в себе кінетичну енергію молекул ідеального газу, зокрема, кінетичну енергію поступального і обертального рухів молекул. Якщо газ одноатомний, то його молекули здійснюють лише поступальний рух, і мають три поступальні ступені свободи. Молекули двохатомних газів та лінійних багатоатомних газів мають три поступальні і два обертальні ступені свободи. Нелінійні багатоатомні молекули мають три обертальні і три поступальні ступені свободи. Як відомо з молекулярно-кінетичної теорії газів, згідно з ***теоремою рівномірного розподілу енергії*** на кожен поступальний і обертальний ступінь свободи газу припадає мольна внутрішня енергія $\frac{1}{2}RT$, і відповідно,

згідно з (2.11 а) теплоємність $C_V$, що становить $\frac{1}{2}R$. Звернемо увагу, що ***поступальний і обертальний внески*** в теплоємність ***від температури не залежать***.

Крім поступального і обертального рухів, в молекулах двохатомних і багатоатомних газів здійснюється ще коливальний рух, причому кількість ступенів свободи цього руху становить ($3n-6$) для нелінійних та ($3n-5$) для лінійних молекул, де $n$ – число атомів в молекулі. Енергія і теплоємність коливального руху не можуть бути розраховані за теоремою рівномірного розподілу енергії, вони розраховуються в рамках квантової теорії теплоємності, якщо відомі частоти коливань. ***Коливальні внески*** в теплоємність ***залежать*** певним чином ***від температури***.

Внеском коливального руху в теплоємність $C_V$ для двохатомних газів, як правило, нехтують, оскільки за рахунок міцного зв'язку (а значить, великої частоти коливань $\nu$) в більшості двохатомних молекул ($H_2$, $N_2$, $O_2$, CO, NO тощо) коливальні рівні енергії розташовані дуже далеко один від одного ($\Delta\varepsilon_{кол} = h\nu$). Помірне нагрівання газу при температурах близьких до кімнатної, не спричиняє збільшення коливальної енергії молекул (тобто переходу їх на більш високий коливальний рівень), а отже, коливальний рух в двохатомних молекулах внеску в теплоємність майже не дає.

В багатоатомних молекулах ($H_2O$, $CO_2$, $SO_2$, $NH_3$, $CH_4$ тощо) наявні коливання з різними частотами, і ті з них, що мають більш низькі частоти (це, як правило, деформаційні коливання) можуть давати помітні внески в теплоємність. Ці внески можна або розраховувати в рамках квантової теорії теплоємності, або оцінювати з експериментальних вимірювань теплоємності.

Підсумовуючи викладене, для мольної теплоємності газів при сталому об'ємі маємо: для одноатомних газів $C_V = \frac{3}{2}R$ (точно) і від температури не залежить; для двохатомних газів $C_V = \frac{5}{2}R$ (з дуже великим ступенем точності) і від температури майже не залежить. Для багатоатомних молекул поступально-обертальне наближення виконується тим гірше, чим складніша молекула, і точні дані для теплоємності слід брати з довідників, а також слід враховувати температурну залежність теплоємності.

Теплоємність при сталому об'ємі конденсованих фаз (твердих тіл та рідин) безпосередньо експериментально не вимірюється, тому що для них важко точно забезпечити умову сталості об'єму. Але цю характеристику можна оцінити за експериментальними даними з теплоємності при сталому тиску $C_P$ (дивись нижче), крім того, для не надто складних за будовою кристалічних речовин її також можна розрахувати теоретично в рамках квантової теорії теплоємності. $C_V$ конденсованих фаз визначається коливальним рухом частинок, що їх складають, і також залежить певним чином від температури.

Перед тим, як закінчити коротку характеристику ізохорних процесів, відзначмо один момент, дуже важливий для практичного розв'язання задач. Для ідеального газу внутрішня енергія, яка є функцією стану, залежить лише від температури. Отже, $\Delta U$ ідеального газу не залежить від того, яким чином змінювалась його температура – ізохорно, чи в якому-небудь іншому процесі. Звідси отримуємо важливий висновок, що для ***ідеального газу зміну внутрішньої енергії завжди*** можна розраховувати за формулою $dU = C_V dT$ або $\Delta U = C_V \Delta T$ (якщо $C_V$ – константа), тобто ***не тільки для ізохорного, але й для будь-якого довільного*** процесу.

**Ізобарний процес**. Якщо закрита система знаходиться при сталому тиску, то інтегруючи рівняння першого начала термодинаміки $dU = \delta Q - PdV$ за умови сталого тиску, отримуємо:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q_P - P(V_2 - V_1) = Q_P - P\Delta V . \qquad (2.12)$$

Отже, робота, що здійснюється системою проти сталого тиску становить $-P\Delta V$ . А теплота $Q_P$ дорівнює зміні від стану 1 до стану 2 ще однієї функції стану ($U + PV$), яку називають ***ентальпією***, і позначають як $H$ :

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = \Delta H \qquad (2.13)$$

***У випадку довільного процесу зміну ентальпії*** розраховують за формулою:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P_2V_2 - P_1V_1 . \qquad (2.14)$$

Оскільки теплота процесу при постійному тиску дорівнює зміні ентальпії системи, а проведення хімічних перетворень дуже часто відбувається саме за сталого тиску, стає зрозумілим широке використання в хімії саме величин зміни ентальпії для різних

досліджуваних процесів. Особливе значення така функція стану як ентальпія має при описанні процесів, які відбуваються за участю газів, оскільки саме для таких процесів величина $\Delta(PV)$ (або $P\Delta V$ за умови сталого тиску) може бути досить значною. Процеси за участю лише конденсованих фаз супроводжуються незначними змінами об'єму $\Delta V$, тому для них можна в першому наближенні вважати, що $\Delta H \approx \Delta U$.

Якщо записати вираз для кількості теплоти ***через мольну теплоємність при сталому тиску***, отримаємо:

$$\delta Q_P = dH = C_P dT \tag{2.15}$$

$$\text{або} \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P . \tag{2.15a}$$

Між теплоємностями системи при сталому об'ємі і сталому тиску існує зв'язок, який можна вивести, використовуючи співвідношення (1.5 ) для $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$, а саме:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \tag{2.16}$$

Для ідеального газу внутрішня енергія від об'єму не залежить (див. вираз (1.7) ), а $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$. Підставляючи відповідні величини в співвідношення (2.16), отримуємо зв'язок між мольними теплоємностями $C_P$ і $C_V$ для ідеального газу:

$$C_P = C_V + R . \tag{2.17}$$

Для ідеального газу $C_P$ більше, ніж $C_V$, тому що теплота будь–якого процесу з ідеальним газом при сталому тиску витрачається не тільки на збільшення його внутрішньої енергії на величину $C_V \Delta T$, але й на виконання ним роботи $P\Delta V = R\Delta T$. Якщо відома теплоємність $C_V$ ідеального газу, $C_P$ легко розрахувати з рівняння (2.17), і навпаки.

Для реальних газів різниця між $C_P$ і $C_V$ більша за $R$, і чим сильніше газ відхиляється від ідеальності, тим ця різниця більша.

Для конденсованих фаз різниця величин $C_P$ і $C_V$ значно менша, ніж для ідеального газу, оскільки їх об'єм незначно змінюється з температурою, але для точних розрахунків її треба враховувати. Температурна залежність $C_P$ визначається практично тими самими факторами, що і $C_V$.

Слід відзначити, що теплоємність при сталому об'ємі експериментально можна досліджувати для газів. А для конденсованих фаз експериментально визначається і наводиться в довідниках тільки величина $C_P$. Як правило, дається значення теплоємності для стандартної температури 298 К, а також наводяться коефіцієнти інтерполяційних поліномів, які описують експериментально визначену температурну залежність теплоємності в тому чи іншому температурному інтервалі. Нижче наведено кілька прикладів найбільш вживаних інтерполяційних поліномів:

$$C_P = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 ; \qquad (2.18)$$

$$C_P = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2} ; \qquad (2.18\ а)$$

$$C_P = a_0 + a_1 T + bT \ln T . \qquad (2.18\ б)$$

Експериментальне визначення теплоємностей речовин має надзвичайно велике значення для розрахунку різноманітних термодинамічних властивостей речовин (наприклад, ентропій, або ентальпій та енергій Гіббса утворення речовин) при різних температурах, а також для визначення констант рівноваги хімічних реакцій за участю відповідних речовин при різних температурах.

Завершуючи розгляд ізобарних процесів, зауважимо, що не тільки внутрішня енергія, але й ентальпія ідеального газу також є функцією стану, що залежить лише від температури, і не залежить від тиску і об'єму газу, а значить ***для ідеального газу*** зміну його ентальпії можна завжди розраховувати за формулою $dH = C_P dT$ або $\Delta H = C_P \Delta T$ (якщо $C_P$ – константа) ***не тільки для ізобарного але й для будь–якого довільного*** процесу.

**Ізотермічне розширення (стиснення) ідеального газу. Оборотні і необоротні процеси.** При розгляді ізохорного і ізобарного процесів відзначалось, що теплота цих процесів завжди дорівнює зміні певної

функції стану, а робота в кожному з цих випадків завжди має точно визначену величину. В той же час, оскільки теплота і робота не є функціями стану, то в загальному випадку їх величина залежить від того, яким шляхом відбувається процес. Саме ізотермічне розширення ідеального газу виявляється тим модельним процесом, на прикладі якого це легко продемонструвати. Крім того, саме на прикладі оборотного ізотермічного розширення ідеального газу зручно продемонструвати особливості і дати визначення ***оборотних процесів***.

Почнемо з того, що якщо розширення ідеального газу відбувається при сталій температурі, то його внутрішня енергія і ентальпія не змінюються, тобто $\Delta U = 0$ та $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0$. (Слід підкреслити, що це стосується ізотермічних процесів саме в ідеальному газі, а не в інших системах. Наприклад, кипіння рідини за нормального атмосферного тиску також відбувається при сталій температурі, але стверджувати, що внутрішня енергія рідини при цьому не змінюється не можна.) Отже, для будь-яких ізотермічних процесів в ідеальному газі з першого начала термодинаміки випливає, що

$$\delta Q = -\delta W \text{ (в диференціальній формі)} \qquad (2.19)$$

$$\text{або } Q = -W \text{ (в інтегральній формі).} \qquad (2.19а)$$

Ізотермічне розширення **ідеального газу** може відбуватися різними шляхами. Наприклад, газ може розширюватись у вакуум. Це можна зробити, якщо газ помістити в посудину об'ємом $V_1$, з'єднану краном з іншою вакуумованою посудиною, такою, що сумарний об'єм двох посудин становить $V_2$, і кран відкрити. Тоді газ, розширяючись від стану 1 до стану 2, не робить ніякої роботи, і, згідно з першим началом, не отримує ніякої теплоти з навколишнього середовища. Отже, в цьому випадку $Q = -W = 0$.

Ізотермічне розширення можна організувати і таким чином, що воно буде проводитись проти сталого тиску. Для цього можна уявити собі посудину з ідеальним газом, закриту поршнем, що створює певний тиск $P_{\text{зовн}}$, і двома фіксаторами, що фіксують поршень в положеннях 1 і 2. Якщо прибрати перший фіксатор, то за умови, що внутрішній тиск газу $P_{\text{внутр}}$ більше, ніж $P_{\text{зовн}}$, газ штовхатиме

поршень доти, поки його не зупинить фіксатор 2 (або поки $P_{\text{внутр}}$ і $P_{\text{зовн}}$ не зрівняються). При цьому газ зробить роботу $-P_{\text{зовн}}(V_2 - V_1)$. Щоб його внутрішня енергія не змінилась, і температура залишилась сталою, газ повинен отримати еквівалентну роботі кількість теплоти від оточення. Тобто, в цьому випадку $Q = -W = P_{\text{зовн}}(V_2 - V_1)$. Цей результат відрізняється від попереднього, хоча газ розширяється між тими самими станами 1 і 2, що й в першому випадку.

Обидва розглянуті процеси характеризуються ***необоротністю*** процесу розширення. Щоб зрозуміти, що означає ***необоротність*** і ***оборотність*** (в термодинамічному сенсі) деякого процесу, розглянемо, як можна організувати ***оборотне ізотермічне розширення*** ідеального газу

Для цього припустимо, що 1 моль газу при певній температурі займає об'єм $V_1$ і знаходиться під поршнем, який навантажений великою кількістю піску. В початковий момент часу система поршень – газ знаходиться в рівновазі, і тиск поршня на газ $P_{\text{зовн}}$ дорівнює внутрішньому тиску газу $P_{\text{внутр}}$. Якщо зняти одну пісчинку з поршня, то тиск його на газ дещо зменшиться, і газ зможе розширитись, доки його тиск знову не зрівняється з тиском поршня. Далі можна зняти ще одну пісчинку, і т.д., при цьому газ буде розширюватись проти зовнішнього тиску, який весь час лише на нескінченно малу величину відрізняється від внутрішнього тиску газу. Роботу, яку виконує 1 моль газу в цьому випадку можна визначити за формулою:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{зовн}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{внутр}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (2.20)$$

Тоді теплота, яку газ поглинає з оточення для того щоб його температура залишалася сталою, буде дорівнювати:

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.21)$$

Наведений приклад оборотного розширення допомагає проаналізувати ***основні риси оборотних процесів***:

1) оборотний процес відбувається під ***впливом нескінченно малої різниці зовнішнього і внутрішнього параметрів*** (в даному випадку тисків);

2) процес при такому способі перебігу є вкрай повільним, ***швидкість*** оборотного процесу ***нескінченно мала***;

3) якщо зовнішній параметр змінити ***на нескінченно малу величину в протилежному напрямку*** (в описаному випадку тиск на поршень не зменшити, а збільшити) то ***процес піде в протилежному напрямку*** (в описаному прикладі газ почне стискатися);

4) якщо при оборотному перебігу процесу здійснюється ***робота*** по подоланню зовнішньої сили (в даному випадку механічна, але може бути і яка–небудь інша, наприклад, електрична, в залежності від того, що є рушійною силою процесу – різниця тисків чи різниця електричних потенціалів), то вона ***є максимальною*** (за абсолютною величиною) з усіх можливих робіт, які може здійснити система, оскільки весь час долається максимально можлива протидіюча сила.

Додамо ще, що при оборотному процесі система проходить через нескінченну сукупність станів, кожний з яких є рівноважним, і при перебігу оборотного процесу в зворотному напрямку система проходить через ті самі рівноважні стани. З точки зору другого начала термодинаміки (див. розділ 3.1) при оборотному перебігу процесів в системі не виникає ніякої додаткової розупорядкованості, крім тієї, яку викликає зовнішній вплив. Ідеалізовані оборотні процеси мають велике значення для проведення розрахунків такої важливої термодинамічної характеристики як ентропія системи (розділ 3.1).

Зрозуміло, що оборотний процес є ідеальною моделлю. Будь–які реальні процеси можуть лише до деякої міри наближатись до ідеальних оборотних. Більше за все до оборотних наближаються процеси фазових перетворень при рівноважних умовах. Наприклад, плавлення льоду при 0 °С: якщо температура оточення на нескінченно малу величину перевищить 0 °С, це викличе потік теплоти від оточення до системи, і відповідно деяка кількість льоду розплавиться, поглинувши цю теплоту. Якщо ж температура оточення зменшиться порівняно з 0°С на нескінченно малу величину, то потік теплоти піде вже від системи до оточення, і відповідно деяка кількість води замерзне. Оборотний процес можна організувати також при перебігу певної хімічної реакції в гальванічному елементі, якщо прикладена до електродів різниця потенціалів буде на нескінченно малу величину відрізнятись від рівноважної ЕРС гальванічного елемента.

На відміну від попередніх розглянутих випадків, розширення газів у вакуум – це один з прикладів максимально необоротного швидкого перебігу процесу під дією максимально можливої різниці зовнішнього і внутрішнього параметрів.

Значення оборотних процесів для термодинаміки полягає в тому, що, оскільки вони перебігають через визначену сукупність рівноважних станів, для них завжди досить просто розрахувати роботу, теплоту, а також зміну певних функцій стану системи. В той же час, користуючись тим, що зміна функцій стану не залежить від того, яким шляхом відбувався процес – оборотним чи необоротним, – ***можна порахувати зміну функції стану для будь-якого необоротного процесу***, якщо ***замінити його деякою сукупністю оборотних процесів, що перебігають від того самого вихідного до того самого кінцевого стану***. Причому несуттєво, на які саме оборотні стадії і в якій послідовності розбивати процес, це визначається лише умовою зручності розрахунків. Фактично, заміна реальних необоротних процесів відповідною сукупністю оборотних – це загальний метод розв'язання багатьох термодинамічних задач.

**Адіабатичний процес розширення (стиснення) ідеального газу.** В попередньому розглянутому випадку ідеальний газ розширювався, виконуючи певну роботу над оточенням, але міг отримувати теплоту від останнього, так що температура газу не змінювалась. Але газ може розширюватись і виконувати роботу і в умовах, коли обмін теплотою з оточенням відсутній, тобто ***адіабатичних*** умовах. Тоді робота буде виконуватись за рахунок зменшення внутрішньої енергії ідеального газу, і температура газу буде знижуватись. Дійсно, коли система і оточення не обмінюються теплотою, тобто $\delta Q = 0$, з першого начала термодинаміки для закритих систем отримуємо:

$$dU = \delta W \ . \qquad (2.22)$$

Якщо система є ідеальним газом, то $dU$ можна виразити як $C_V dT$. Якщо ж процес розширення газу є оборотним, це означає, що зовнішній тиск весь час майже дорівнює внутрішньому. Тоді для оборотного адіабатичного розширення маємо:

$$C_V dT = -P_{\text{зовн}} dV = -\frac{RT}{V} dV \ , \qquad (2.23)$$

звідки

$$C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \qquad (2.24)$$

тоді

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}. \qquad (2.25)$$

Останній вираз можна переписати у вигляді:

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}} = \frac{T_2}{T_1}. \qquad (2.26)$$

Введемо позначення $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$. Тоді враховуючи, що $C_P - C_V = R$, з (2.26) можемо записати ***рівняння оборотного адіабатичного процесу*** в ідеальному газі:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \qquad (2.27)$$

$$\text{або} \quad T V^{\gamma-1} = const. \qquad (2.28)$$

Використовуючи рівняння стану ідеального газу, від (2.28) можна перейти до іншої форми рівняння адіабати:

$$PV^{\gamma} = const. \qquad (2.29)$$

Зміну внутрішньої енергії і роботу оборотного адіабатичного процесу для 1 моль газу можемо записати, використовуючи рівняння (2.22) в інтегральному вигляді:

$$\Delta U = W = C_V (T_2 - T_1) \qquad (2.30)$$

Адіабатичний процес не обов'язково може відбуватися оборотно. Один з можливих варіантів – адіабатичне розширення проти сталого тиску. Тоді газ здійснює меншу за абсолютною величиною роботу, ніж в оборотному процесі, відповідно його температура зменшується не так сильно. Кінцеву температуру $T_2$ для адіабатичного розширення проти сталого тиску можна знайти з рівняння:

$$C_V (T_2 - T_1) = -P_{\text{зовн}} (V_2 - V_1) \qquad (2.31)$$

Дійсно, враховуючи, що процес розширення припиниться тоді, коли внутрішній тиск газу зрівняється із зовнішнім, виразимо $V_2$ через кінцеву температуру $T_2$ і тиск $P_{зовн}$. Тоді отримаємо:

$$C_V(T_2 - T_1) = -P_{\text{зовн}}\left(\frac{RT_2}{P_{\text{зовн}}} - V_1\right) = P_{\text{зовн}}V_1 - RT_2 . \qquad (2.32)$$

З останнього рівняння легко знайти $T_2$. Підсумовуючи, можна сказати, що робота адіабатичного процесу в будь–якому разі дорівнюватиме $C_V\Delta T$ (якщо $C_V = const$), тільки $\Delta T$ буде різним для різних шляхів перебігу адіабатичного процесу.

**Задачі до підрозділів 2.1. та 2.2.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1.** Два молі He, що знаходяться при температурі 273 К і тиску 2 атм, розширюють адіабатично до зменшення тиску у два рази: а) оборотно, б) проти сталого зовнішнього тиску 1 атм. Встановіть кінцеву температуру газу, зміну внутрішньої енергії ($\Delta U$), ентальпії ($\Delta H$) та виконану роботу ($W$) для запропонованих процесів. Поясніть отриманий результат.

*Розв'язок.*

а) He – одноатомний газ, $C_V = 3/2R$. При оборотному адіабатичному розширенні для встановлення кінцевої температури можна застосувати рівняння адіабати у формі:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma - 1/\gamma}, \text{ де } \gamma = C_P / C_V = \frac{5}{3}.$$

Таким чином $T_2 = 273 \cdot (1/2)^{2/5} = 206{,}9\ K$;

$W = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = 2 \cdot 1{,}5 \cdot R \cdot (206{,}9 - 273) = -1648$ Дж;

$\Delta H = nC_P(T_2 - T_1) = 2 \cdot 2{,}5 \cdot R \cdot (206{,}9 - 273) = -2747$ Дж.

б) При адіабатичному розширенні за сталого зовнішнього тиску ($P_2$) не можна використовувати рівняння адіабати оскільки процес необоротний. Кінцеву температуру знайдемо, прирівнюючи зміну внутрішньої енергії і роботу процесу, як в рівнянні (2.32).

Початковий об'єм $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{2 \cdot 8{,}314 \cdot 273}{202660} = 22{,}4 \cdot 10^{-3}$ м$^3$, а кінцевий

$V_2 = \frac{n \cdot R \cdot T_2}{P_2} = 16{,}628 \cdot \frac{T_2}{P_2}$. Згідно з (2.32) запишемо, що

$$\Delta U = W = nC_V\left(T_2 - T_1\right) = -P_2\left(V_2 - V_1\right) = -P_2\left(\frac{nRT_2}{P_2} - V_1\right) = P_2V_1 - nRT_2,$$

або $2 \cdot 1{,}5 \cdot R \cdot \left(T_2 - 273\right) = 101330 \cdot 0{,}0224 - 16{,}628T_2$.

Звідки знаходимо, що $T_2 = 218{,}4$ К. Тоді отримуємо

$W = \Delta U = 2 \cdot 1{,}5 \cdot R \cdot \left(218{,}4 - 273\right) = -1362$ Дж,

а $\Delta H = 2 \cdot 2{,}5R \cdot \left(218{,}4 - 273\right) = -2270$ Дж.

У другому випадку температура зменшилася не так сильно, відповідно зміна внутрішньої енергії, ентальпії і виконана робота менші за абсолютною величиною, ніж в першому за рахунок необоротності процесу.

**Приклад 2.** Коли розглядають конденсовані фази (тверді або рідкі) то, як правило, вважають, що $\Delta H \approx \Delta U$. Це правило виконується при відносно невисоких тисках, однак для процесів, що відбуваються при значних тисках, наприклад в центрі Землі, потрібно враховувати, що $\Delta H \neq \Delta U$. Розрахуйте різницю $\Delta H - \Delta U$ процесу перетворення графіту в алмаз при зовнішньому тиску 101330 Па (а) і 500 МПа (б). Відомо, що густина графіту 2,25 г·см$^{-3}$, а алмазу – 3,52 г·см$^{-3}$.

*Розв'язок.*

Зміна ентальпії пов'язана із зміною внутрішньої енергії як $\Delta H = \Delta U + P_2V_2 - P_1V_1$. Оскільки $P_2 = P_1 = P$, то $\Delta H = \Delta U + P\left(V_2 - V_1\right)$.

При перетворені 1 моль графіту на алмаз

$\Delta V = \left(12/3{,}52 - 12/2{,}25\right) \cdot 10^{-6} = -1{,}924 \cdot 10^{-6}$ м$^3$, тому

а) при 101330 Па: $\Delta H - \Delta U = -101330 \cdot 1{,}924 \cdot 10^{-6} = -0{,}195$ Дж·моль$^{-1}$;

б) при 500 МПа: $\Delta H - \Delta U = -500 \cdot 10^6 \cdot 1{,}924 \cdot 10^{-6} = -962$ Дж·моль$^{-1}$.

Висновок: навіть при високому тиску для процесів в конденсованих фазах $\Delta H$ не дуже сильно відрізняється від $\Delta U$.

***Завдання***

**1**. Деяка кількість азоту займає об'єм 20 л при 244 К і тиску 101330 Па. Газ стиснули оборотно ізотермічно удвічі за об'ємом. Якщо отриману в цьому процесі теплоту витратити на нагрівання стиснутого газу, то до якої температури нагріється азот у випадку: а) ізобарного процесу нагрівання; б) ізохорного процесу нагрівання?

Яких кінцевих значень об'єму (при $P = \text{const}$ ) і тиску (при $V = \text{const}$ ) набуде газ внаслідок цих процесів.

( а) 292,3 К, 0,012 л; б) 311,65 К, 259,1 кПа).

**2**. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії, ентальпії і виконану роботу при нагріванні 200 г бензолу від 25ºС до нормальної температури кипіння (80,1ºС) і подальшому повному випаровуванні рідини (зовнішній тиск 1 атм). Прийміть, що мольна теплоємність бензолу не залежить від температури і становить $C_P = 136{,}1$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Питома теплота випаровування бензолу при постійному тиску дорівнює 395 Дж·г$^{-1}$.

( $\Delta H = 98{,}2$ кДж, $\Delta U - 90{,}7$ кДж, $W = -7{,}5$ кДж).

**3**. Сто грамів бензолу перетворюють у пару при температурі його кипіння 80,1°С за зовнішнього тиску 760 мм рт. ст. Відомо, що теплота випаровування бензолу за цих умов становить 30,81 кДж·моль$^{-1}$. Обчисліть теплоту, роботу, а також зміну внутрішньої енергії та зміну ентальпії у розглянутому процесі.

( $Q = \Delta H = 39{,}5$ кДж, $W = -3{,}77$ кДж, $\Delta U = 35{,}73$ кДж).

**4**. Сто грамів азоту, який знаходиться при 25ºС і тиску 760 мм рт. ст. оборотно та ізотермічно розширюють до тиску 100 мм рт. ст. Знайти теплоту та роботу цього процесу, а також зміну внутрішньої енергії та зміну ентальпії. Яке значення матиме робота, яку виконує система, якщо розширення проводити при 100 ºС.

( $\Delta U = \Delta H = 0$ , $W_{298} = -17{,}95$ кДж, $Q = 17{,}95$ кДж, $W_{373} = -22{,}47$ кДж).

**5.** 360 г водяної пари конденсуються у рідину при температурі 373 К і тиску 101330 Па. Відомо, що теплота випаровування води при цій температурі дорівнює 40,66 кДж·моль$^{-1}$. Обчисліть теплоту, роботу, $\Delta H$ та $\Delta U$ у цьому процесі, вважаючи водяну пару ідеальним газом.

( $\Delta U = -751$ кДж, $Q = \Delta H = -813$ кДж, $W = -62$ кДж)

**6**. Система містить 0,5 моль ідеального одноатомного газу, що займає об'єм $V_1 = 1$ л при тиску $P_1 = 10$ атм. Газ розширюється оборотно та адіабатично до тиску $P_2 = 1$ атм. Розрахуйте кінцеві температуру та об'єм газу, виконану роботу, а також зміну внутрішньої енергії і ентальпії в цьому процесі. Розрахуйте ці величини у випадку оборотного ізотермічного процесу.

(для адіабатичного: $T = 97$ К, $V = 4$ л, $\Delta H = -1{,}526$ кДж, $\Delta U = W = -0{,}916$ кДж;

для ізотермічного: $T = 243{,}8$ К, $V = 10$ л, $\Delta H = \Delta U = 0$, $W = -2{,}33$ кДж).

**7**. Початкова температура 2 моль ідеального газу становить 273 К, а об'єм – 44,8 л. Розрахуйте кінцеві температуру та тиск при адіабатичному стисненні цього газу вдвічі за об'ємом, якщо газ: а) He; б) $N_2$; в) $NH_3$. При розрахунку знехтувати коливальними ступенями вільності молекул.

( а) $T_2 = 433{,}5$ К, $P_2 = 321{,}8$ кПа; б) $T_2 = 360$ К, $P_2 = 267$ кПа;
с) $T_2 = 344$ К, $P_2 = 255$ кПа).

**8**. Інертний газ аргон, який знаходиться при температурі 273 К і тиску 1 атм, займає об'єм 5 літрів. Розрахуйте теплоту, яку потрібно надати газу для того, щоб нагріти його до 873 К при сталому об'ємі. Знайдіть зміну внутрішньої енергії, ентальпії та виконану в цьому процесі роботу.

( $\Delta U = Q = 1{,}67$ кДж, $W = 0$, $\Delta H = 2{,}78$ кДж).

**9.** Один моль $O_2$, який займає об'єм 4 л при тиску 5 атм, розширюється адіабатично і оборотно до кінцевого тиску 1 атм. Розрахуйте кінцеві температуру та об'єм, а також виконану роботу, $\Delta U$, $\Delta H$ в цьому процесі.

( $T = 154$ К, $V = 12{,}6$ л, $\Delta U = -W = 1870$ Дж·моль$^{-1}$, $\Delta H = -2610$ Дж·моль$^{-1}$.)

**10**. Якщо один моль ідеального газу розширити оборотно та адіабатично вдвічі за об'ємом, його температура зменшиться від 298 до 244 К. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії, ентальпії, а також виконану роботу, яку здійснює цей газ при ізобарному ( $P = 1$ атм) нагріванні від 298 до 398 К.

( $\Delta H = 3718$ Дж·моль$^{-1}$, $\Delta U = 2887$ Дж·моль$^{-1}$, $W = -831$ Дж·моль$^{-1}$).

**11**. Визначити зміну внутрішньої енергії та ентальпії 1 моль азоту (знаходиться при початковому тиску 1 атм) при нагріванні його від 25 до 50 °С, якщо процес: а) ізохорний; б) ізобарний; в) оборотний адіабатичний. Розрахуйте теплоту та роботу у кожному випадку. В якому випадку зміна внутрішньої енергії буде найбільшою, а в якому – ентальпії? Відповідь поясніть.

( а) $\Delta H = 727$ Дж·моль$^{-1}$, $\Delta U = Q_V = 519$ Дж·моль$^{-1}$, $W = 0$;
б) $\Delta H = Q_P = 727$, $\Delta U = 519$ Дж·моль$^{-1}$, $W = -208$ Дж·моль$^{-1}$;
в) $\Delta H = 727$ Дж·моль$^{-1}$, $\Delta U = W = 519$ Дж·моль$^{-1}$, $Q = 0$ ).

**12**. Три молі ідеального двохатомного газу, що знаходиться при температурі 200 К і тиску 2 атм, оборотно і адіабатично стиснули до досягнення ним температури 250 К. Розрахувати кінцеві тиск та об'єм, а також роботу, зміну внутрішньої енергії та ентальпії газу.

($V = 14{,}1$ л, $P = 4{,}37$ атм, $\Delta U = W = 3117$ Дж, $\Delta H = 4365$ Дж).

**13**. Два з половиною молі двохатомного ідеального газу, який знаходиться при температурі 200 К і тиску 2 атм, оборотно та адіабатично стиснули до температури 250 К. Після цього цей газ стиснули оборотно та ізотермічно вдвічі за об'ємом. Знайти значення *P*, *V* після останнього ізотермічного стиснення, а також сумарні значення виконаної роботи, зміну внутрішньої енергії та зміну ентальпії.

($P = 8{,}77$ атм, $V = 5{,}86$ л, $W = 6200$ Дж, $\Delta U = 2598$ Дж, $\Delta H = 3637$ Дж).

**14**. Два з половиною молі $CO_2$ ($C_P = 37{,}1$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$), що знаходяться при $T_1 = 400$ К та $P_1 = 5$ атм, розширюються оборотно та адіабатично до тиску $P_2 = 1$ атм. Розрахуйте кінцеві температуру, об'єм, $\Delta U$, $\Delta H$ газу та виконану в процесі роботу $W$. Розрахуйте відповідні величини, якщо процес розширення $CO_2$ був би ізотермічним.

(для адіабатичного: $V = 57{,}2$ л, $T = 278{,}8$ К, $W = \Delta U = -8{,}73$, $\Delta H = -11{,}25$ кДж;
для ізотермічного: $V = 82$ л, $W = -13{,}38$ кДж, $\Delta H = \Delta U = 0$ ).

**15**. Два молі $NO_2$ ($C_P = 37{,}2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$), що знаходяться при 273 К та 101330 Па, оборотно та адіабатично стискують. При цьому зміна ентальпії дорівнює 3400 Дж. Розрахуйте кінцеві температуру, об'єм, $\Delta U$ та виконану в процесі роботу $W$. Розрахуйте відповідні величини для випадку ізобарного процесу стиснення, який супроводжується такою самою зміною ентальпії.

(для адіабатичного: $T_2 = 318{,}7$ К, $V_2 = 26{,}2$ л, $W = \Delta U = 2{,}64$ кДж;
для ізобарного: $T_2 = 318{,}7$ К, $V_2 = 53{,}3$ л, $W = -0{,}76$ кДж, $\Delta U = 2{,}64$ кДж).

**16**. Десять грамів $O_2$, які займають об'єм $8 \cdot 10^{-3}$ м$^3$ при температурі 298 К, оборотно та адіабатично стискують до того часу, коли кінцевий тиск буде в 1,94 рази більший, ніж початковий ($P_2 = 1{,}94 P_1$). а) Визначте температуру та об'єм газу після стиснення. б) Який буде об'єм кисню, якщо процес стиснення здійснити ізотермічно?

( а) $V_2 = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ м$^3$, $T_2 = 360{,}2$ К; б) $V_2 = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$ м$^3$).

**17**. В циліндрі при тиску 101330 Па і температурі 291 К знаходилася гримуча суміш ( $n(H_2):n(O_2) = 2:1$ ), яка займала об'єм 3,77 м$^3$. Цю суміш стиснули до об'єму 0,302 м$^3$ з такою швидкістю, яка виключала теплообмін з навколишнім середовищем. Суміш вибухнула. Оцініть температуру та тиск в системі за яких гримуча суміш детонувала.

(3,472 мПа, 799 К).

**18**. Визначте зміну внутрішньої енергії та ентальпії при випаровуванні 20 г етанолу при нормальній температурі кипіння та зовнішньому тиску 101330 Па. Відомо, що при цих значеннях температури і тиску питома теплота випаровування етанолу становить 857,7 Дж·г$^{-1}$, а питомий об'єм пари – 607 см$^3$·г$^{-1}$.

( $\Delta U = 15{,}93$ кДж).

**19**. Чайник, який містить 1 кг води при температурі 100 °С, нагрівають до повного її випаровування при зовнішньому тиску 101330 Па. Розрахуйте $\Delta U$ , $\Delta H$ , $Q$ та виконану у цьому процесі роботу, якщо при цій температурі $\Delta H_{\text{вип}}(H_2O)$=40,6 кДж·моль$^{-1}$.

( $\Delta U = 2084$ кДж, $Q = \Delta H = 2256$ кДж, $W = -172$ кДж).

**20**. Посудину, яка містить 1 кг води при температурі 46 °С, нагрівають до повного її випаровування при зовнішньому тиску 10133 Па (за цього зовнішнього тиску вода закипає при 46 °С). Розрахуйте $\Delta U$ , $\Delta H$ , $Q$ та виконану при цьому роботу, якщо при цій температурі $\Delta H_{\text{вип}}(\text{H}_2\text{O})$ =44,0 кДж·моль$^{-1}$.

( $\Delta U = 2297$ кДж, $Q = \Delta H = 2444$ кДж, $W = -147$ кДж).

**21**. Один моль газу, який можна вважати ідеальним, було взято при температурі 273 К та тиску 101330 Па. Його нагріли при сталому об'ємі таким чином, що його ентальпія зросла на 10 кДж. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії та кінцевий тиск, якщо газ а) одноатомний; б) двохатомний.

( а) $\Delta U = 6{,}0$ , $P = 2{,}8 \cdot 10^5$ ; б) $\Delta U = 7{,}15$ кДж, $P = 2{,}3 \cdot 10^5$ Па).

**22**. Мольна теплоємність α-$Al_2O_3$ залежить від температури таким чином: $C_P = 115 + 12{,}8 \cdot 10^{-3} T + 35{,}4 \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Яка

кількість теплоти необхідна для того, щоб нагріти 100 г α-$Al_2O_3$ від 298 до 1273 К? Розрахуйте зміну внутрішньої енергії у цьому процесі.

(128,5 кДж, 128,5 кДж).

**23**. Три молі ідеального одноатомного газу, що знаходиться при температурі 350 К і тиску 5 атм, розширюють оборотно адіабатично до тиску 1 атм. Розрахуйте кінцеві температуру і об'єм газу, виконану роботу та $\Delta U$ , $\Delta H$ у цьому процесі.

($T = 183,4$ К, $V = 45,13$ л, $W = \Delta U = -6,24$ кДж, $\Delta H = -10,29$ кДж).

**24**. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії, ентальпії і виконану роботу при нагріванні 96 г метанолу від 0 ºС до його нормальної температури кипіння (64,5 ºС) і повному випаровуванні рідини (зовнішній тиск 1 атм). Прийміть, що мольна теплоємність метанолу не залежить від температури і становить $C_P = 81,6$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Ентальпія випаровування метанолу при температурі 64,51°С дорівнює 37,9 кДж·моль$^{-1}$.

($\Delta H = 129,5$ кДж, $\Delta U = 121,1$ кДж, $W = -8,4$ кДж).

**25**. Тиск у герметичній кімнаті, що має площу 20 м$^2$ і висоту 4 м, при температурі 0 ºС становить 1 атм. Розрахуйте кількість теплоти, що необхідна для нагрівання повітря в цій кімнаті від 0 до 100 ºС при сталому об'ємі, зміну внутрішньої енергії та ентальпії якщо: а) теплоємність повітря не залежить від температури $C_V = 20,09$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, б) теплоємність залежить від температури: $C_V = 18,88 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$

.

(а) $Q = \Delta U = 7172$ кДж, $\Delta H = 10140$ кДж·моль$^{-1}$;
б) $Q = \Delta U = 7222$ кДж, $\Delta H = 10190$ кДж·моль$^{-1}$).

**26**. Оцініть температуру полум'я воднево-кисневого пальника, якщо при згорянні 1 моль $H_2$ виділяється 241,8 кДж тепла. Вважати, що теплота витрачається лише на нагрівання продуктів реакції, а теплоємність водяної пари у цьому інтервалі температур можна записати як $C_P(H_2O_{(г)}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. У пальник гази поступають за кімнатної температури 298 К.

(4513 К).

**27**. Відомо, що мольна теплоємність азоту при сталому тиску залежить від температури таким чином:

$C_P = 27,2 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Визначте відношення роботи розширення до поглинутої теплоти при нагріванні 2 молів азоту від 25 до 250 ºС при сталому зовнішньому тиску: а) 101330 Па, б) 202660 Па. Поясніть отриманий результат.

(а) 28,75 %; б) 28,75 %).

**28**. Атомна теплоємність твердої міді залежить від температури таким чином: $C_P = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. До 100 г Cu, яка була взята при 25°С, підведені 50 кДж теплоти. Знайти, яка кількість міді розплавилась, якщо її температура плавлення становить $t_{пл} = 1084$ ºС, а $\Delta H_{пл} = 13,05$ кДж·моль$^{-1}$.

(17,5 г).

**29**. Питома теплоємність твердого Pb залежить від температури згідно з рівнянням: $C_P = 0,1233 + 5,682 \cdot 10^{-5} T$ Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$. Яка кількість теплоти необхідна для того, щоб розплавити взятий при 20 ºС 1 моль свинцю. Відомо, що для Pb $t_{пл} = 357,5$ °С, а $\Delta H_{пл} = 4,81$ кДж·моль$^{-1}$.

(13,3 кДж).

**30**. $CaCO_3$ може перебувати у двох формах – кальцит та арагоніт, для яких відомо: $\rho(\text{кальцит}) = 2,71$ г·см$^{-3}$, $\rho(\text{арагоніт}) = 2,93$ г·см$^{-3}$. Розрахуйте різницю $\Delta H - \Delta U$ процесу перетворення кальциту в арагоніт при зовнішньому тиску: 101330 Па (а), 500 МПа (б).

( а) –0,281 Дж; б) –1385 Дж·моль$^{-1}$).

**31.** Мольна теплоємність газоподібного HJ залежить від температури згідно з рівнянням: $C_P = 26,32 + 5,94 \cdot 10^{-3} T + 0,837 \cdot 10^{6} T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Яка кількість теплоти необхідна для того, щоб нагріти 1,5 моль HI від 300 до 400 К при сталому зовнішньому тиску. Розрахуйте $\Delta H$, $\Delta U$ та виконану роботу у цьому процесі.

( $\Delta U = 4,06$ кДж, $\Delta H = Q = 5,31$ кДж, $W = -1,25$ кДж).

**32**. Посудина об'ємом 5 л містить $O_2$ при температурі 305 К і тиску 101330 Па. Газ нагрівають при постійному тиску до температури $T$. Розрахувати: а) кількість поглинутої теплоти; б) виконану роботу; в) $\Delta U$; г) $\Delta H$, якщо в заданому інтервалі температур теплоємність кисню описується такою залежністю: $C_P(O_2) = 25,50 + 13,61 \cdot 10^{-3} T - 42,56 \cdot 10^{-7} T^2$ (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

| № варіанту | $T$, К | $\Delta H$, кДж | Відповідь $\Delta U$, кДж | $W$, кДж |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 400 | 5,86 | 4,28 | –1,58 |
| 2 | 500 | 12,36 | 9,11 | –3,25 |
| 3 | 600 | 19,21 | 14,31 | –4,9 |
| 4 | 700 | 26,44 | 19,87 | –6,57 |
| 5 | 800 | 34,06 | 25,83 | –8,23 |
| 6 | 900 | 42,09 | 32,20 | –9,89 |
| 7 | 1000 | 50,55 | 38,99 | –11,56 |
| 8 | 1100 | 59,44 | 46,22 | –13,22 |
| 9 | 1200 | 68,80 | 53,92 | –14,88 |
| 10 | 1300 | 78,63 | 62,09 | –16,54 |

**33.** Посудина об'ємом 2 л містить $H_2S$ при температурі 0 °С і тиску 1 атм. Газ нагрівають при постійному тиску до температури 100 °С. Розрахувати: а) кількість поглинутої теплоти; б) виконану роботу; в) $\Delta U$; г) $\Delta H$. Відомо, що для сірководню в інтервалі температур від 0 до 100 °С залежність теплоємності від температури має такий вигляд: $C_P = 29{,}92 + 13{,}89 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($\Delta H = Q_P$ = 307 Дж, $\Delta U$ = 233 Дж, $W$ = 74 Дж).

**34***. При низьких температурах мокрий одяг може зіграти фатальну роль. Припустимо, що одяг альпініста містить 1 кг води і висихає на холодному вітрі (при 280 К). Розрахуйте кількість теплоти, яку втратить альпініст, та зміну його внутрішньої енергії внаслідок цього процесу. Скільки грамів глюкози він повинен засвоїти для того, щоб компенсувати втрати внутрішньої енергії. Відомо, що при 373 К $\Delta H_{\text{вип}}(H_2O) = 40{,}67$ кДж·моль$^{-1}$. Теплоємності становлять: для рідкої води $C_P = 75{,}5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а для пари $C_P(H_2O_{(г)}) = 30{,}13 + 11{,}3 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. При засвоєнні глюкози $\Delta H = -2808$ кДж·моль$^{-1}$

($Q = -2475$ кДж, $\Delta U = -2604$ кДж, $m_{\text{глюкози}}$ = 166,9 г).

**35*.** Три молі $N_2$, що займають об'єм $24{,}62 \cdot 10^{-3}$ м$^3$ при тиску 3 атм, розширюють адіабатично до зменшення тиску до 1 атм: а) оборотно, б) проти сталого зовнішнього тиску 1 атм. Встановіть кінцеву температуру газу, $\Delta U$, $\Delta H$, та $W$ для розглянутих процесів. Поясніть отримані результати.

(а) $T = 219{,}2$ К, $W = \Delta U = -5{,}04$ кДж, $\Delta H = -7{,}05$ кДж;
б) $T = 242{,}9$ К, $W = \Delta U = -3{,}56$ кДж, $\Delta H = -4{,}98$ кДж).

**36***. Один моль $H_2$, що знаходиться при температурі 298 К, розширюють адіабатично у два рази за об'ємом: а) оборотно, б) за сталого зовнішнього тиску 1 атм. Встановіть початковий тиск газу та $\Delta U$, $\Delta H$ для розглянутих випадків, якщо кінцевий тиск в обох випадках становив 1 атм.

(а) $P_{\text{поч}} = 267,4$ кПа, $\Delta U = -1,50$ кДж, $\Delta H = -2,10$ кДж;

б) $P_{\text{поч}} = 248,3$ кПа, $\Delta U = -1,03$ кДж, $\Delta H = -1,45$ кДж).

**37***. Атомні теплоємності твердого і рідкого Zn (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) залежать від температури таким чином: для твердого $C_P(Zn_{\text{тв}}) = 18,89 + 17,509 \cdot 10^{-3} T$, а для рідкого $C_P(Zn_{\text{рід}}) = 24,48 + 1,215 \cdot 10^{-3} T$. До герметичної камери, що містить 1 м$^3$ азоту при 1 атм і 298 К, внесли 653,8 г розплавленого цинку, який має температуру 500°С. Знайти кінцеву температуру цієї системи (Zn + $N_2$) після досягнення рівноваги, якщо для цинку $t_{\text{пл}} = 419$ °С, а $\Delta H_{\text{пл}} = 7,66$ кДж·моль$^{-1}$. Відомо, що мольна теплоємність азоту залежить від температури таким чином: $C_V = 18,89 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

(590 К).

**38***. У циліндрі з поршнем, що рухається без тертя, із площею перерізу 20 см$^2$, міститься 2 моль $CO_2$ ($C_P = 37,1$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) при температурі 298 К та тиску 10 атм. Газ розширився, при цьому поршень виштовхується на 40 см. Знайдіть кінцевий тиск, температуру, виконану роботу, а також зміну внутрішньої енергії та зміну ентальпії: а) при адіабатичному розширенні за сталого зовнішнього тиску 1 атм; б) при оборотному адіабатичному розширенні.

(а) $T_{\text{кін}} = 296,6$ К, $P_{\text{кін}} = 8,55$ атм, $W = \Delta U = -81,1$ Дж, $\Delta H = -104,6$ Дж;

б) $T_{\text{кін}} = 285,2$ К, $P_{\text{кін}} = 8,23$ атм, $W = \Delta U = -735$ Дж, $\Delta H = -950$ Дж)

**39***. Твердий $CO_2$ масою 5 г випаровується у посудині ємністю 100 см$^3$, що заповнена азотом при температурі 298 К та тиску 1 атм. Посудина закрита поршнем, що рухається без тертя. Розрахуйте виконану роботу для: а) ізотермічного розширення при зовнішньому тиску 1 атм; б) оборотного ізотермічного розширення.

(а) –281,5 Дж; б) –980 Дж)

**40*.** Система містить 2 моль ідеального одноатомного газу при $T = 298\,\text{K}$ і $P = 2\,\text{атм}$. Система розширюється ізотермічно до зменшення тиску у два рази: а) оборотно, б) проти зовнішнього тиску 1 атм. Розрахуйте кінцевий об'єм, виконану роботу, а також зміну внутрішньої енергії і зміну ентальпії в цьому процесі. Поясніть отриманий результат за допомогою $P - V$ діаграм.

( а) $V = 0{,}0489\,\text{м}^3$, $\Delta H = \Delta U = 0$, $W = -3435\,\text{Дж}$;

б) $V = 0{,}0489\,\text{м}^3$, $\Delta H = \Delta U = 0$, $W = -2478\,\text{Дж}$)

## 2.3. Термохімія. Закон Гесса. Залежність теплових ефектів хімічних реакцій від температури

Велике практичне значення першого начала термодинаміки для хімії полягає в тому, що він є теоретичною базою для розрахунків теплових ефектів хімічних процесів, що є вкрай важливим як для їх теоретичного розгляду, так і для практичних потреб (наприклад, при розробці технологічного устаткування). Якщо досліджувати деякий хімічний процес при сталому тиску (або об'ємі), то тепловий ефект такого процесу дорівнює зміні ентальпії (або внутрішньої енергії), тобто функції стану системи, а значить не залежить від того, яким саме шляхом відбувався процес: якщо початковий і кінцевий стан системи в різних варіантах перебігу процесу співпадають, то й теплові ефекти в кожному випадку будуть однаковими. Це і складає суть ***закону Гесса***, який можна сформулювати таким чином: ***тепловий ефект хімічної реакції, що перебігає при постійному тиску (об'ємі) не залежить від шляху проведення процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станом речовин, що приймають участь у реакції***.

Звідси випливає важливий для хіміків висновок, ***що зміну ентальпії будь–якої реакції можна представити у вигляді суми ентальпій в серії реакцій, на які можна формально підрозділити дану реакцію***. Зверніть увагу, що "формально" означає, що не важливо, можна чи ні практично реалізувати певну реакцію, головне, що є принципова можливість обрахувати зміни ентальпії, які їй відповідають.

Теплові ефекти реакцій в загальному випадку залежать від температури і тиску, тож при їх записі (а також вимірюванні) слід чітко вказувати, до яких умов відноситься даний тепловий ефект. Ентальпії хімічних реакцій в довідниках прийнято наводити у вигляді ***стандартних змін ентальпії*** (позначаються $\Delta H^{o}_{298}$), що означає, що ***всі речовини – учасники реакції знаходяться при стандартних умовах***, а саме, при тиску 1 атм (це позначається символом °) та стандартній температурі 298 К ( в принципі, температура може бути й іншою).

Оскільки нас цікавлять не абсолютні значення ентальпій, а лише їх зміна в ході деякого процесу, то для зручності проведення розрахунків приймають, що ***ентальпії простих речовин в їх***

***найбільш стабільній формі при стандартних умовах дорівнюють нулю*** (при всіх температурах). Тоді, ***стандартною ентальпією утворення*** $\Delta H^{\circ}_{\text{утв, 298}}$ (іноді ще позначають $\Delta H^{\text{o}}_{f,298}$, де індекс *f* означає "formation"), або просто стандартною ентальпією сполуки називають зміну ентальпії в реакції утворення одного моля даної сполуки з відповідних простих речовин, взятих в їх найбільш стабільних модифікаціях за стандартних умов. ***Стандартна ентальпія згорання*** $\Delta H^{\circ}_{\text{згор, 298}}$ (іноді ще позначають $\Delta H^{\text{o}}_{c,298}$, "*c*" від "combustion") – це ентальпія окиснення 1 моль речовини газоподібним киснем при стандартних умовах (при цьому вважається, якщо не вказано інакше, що Карбон окиснюється до $CO_2$, Гідроген – до $H_2O_{(рід)}$, інші продукти згорання прийнято вказувати окремо).

Перелічимо кілька важливих **наслідків із закону Гесса**, які дозволяють розраховувати ентальпії хімічних реакцій:

1) ***Стандартна ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці стандартних ентальпій утворення продуктів і реагентів*** з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.

2) ***Стандартна ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці стандартних ентальпій згоряння реагентів і продуктів*** з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.

3) Крім того, ***ентальпію хімічної реакції*** в першому наближенні ***можна розрахувати як різницю енергій зв'язків, що розриваються та утворюються*** під час реакції. (Нагадаємо, що енергія зв'язку A-B – це ентальпія реакції $AB_{(г)} = A_{(г)} + B_{(г)}$, тобто енергія, яка потрібна для розриву цього зв'язку в газоподібній молекулі та подальшого розведення утворених частинок на нескінченну відстань).

Базуючись на законі Гесса, можна обґрунтувати також зручний практичний метод знаходження невідомої ентальпії певної реакції за наявними даними про ентальпії інших реакцій, які містять ті самі речовини, що і потрібна нам реакція. Метод полягає в тому, що слід записати всі вихідні рівняння, після чого домножити їх на певні прості коефіцієнти, щоб лінійною комбінацією вихідних рівнянь отримати рівняння шуканої реакції. Тоді ентальпія шуканої реакції

буде складатись із суми ентальпій вихідних реакцій, домножених на ті самі коефіцієнти (див. приклад 2).

Зв'язок між тепловим ефектом реакції при сталому тиску $\Delta H^{o}$ та тепловим ефектом при сталому об'ємі $\Delta U^{o}$ можна знайти згідно з рівняннями (2.12) та (2.13). Для перетворень за участю лише конденсованих фаз різниця об'ємів продуктів та реагентів мала, і $\Delta H^{o} \approx \Delta U^{o}$. Для реакцій за участю ідеальних газів доданок $P\Delta V$ в рівнянні (2.12) можна виразити через зміну числа молів газоподібних речовин в реакції $\Delta n = n_{\text{прод}} - n_{\text{реаг}}$, а саме $P\Delta V = \Delta nRT$. Тоді $\Delta H^{o}$ і $\Delta U^{o}$ реакції можна пов'язати рівнянням:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \qquad (2.33)$$

Для того, щоб від стандартних ентальпій реакцій при температурі 298 К перейти до стандартних ентальпій при інших температурах, слід враховувати температурні залежності теплоємностей продуктів та реагентів. По аналогії із рівнянням (2.15а) для теплоємностей і ентальпій індивідуальних речовин можемо записати рівняння, справедливе для хімічних реакцій:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P, \qquad (2.34)$$

де $\Delta C_P$ – різниця теплоємностей продуктів і реагентів реакції з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів (тобто, для реакції $a\text{A} + b\text{B} = d\text{D} + f\text{F}$ $\Delta C_P = dC_P(\text{D}) + fC_P(\text{F}) - bC_P(\text{B}) - aC_P(\text{A})$). Наведена вище формула являє собою так зване ***рівняння Кірхгофа*** в диференціальній формі. Можна записати також інтегральну форму цього рівняння:

$$\Delta H^{o}_{T_2} = \Delta H^{o}_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \qquad (2.35)$$

Користуючись рівнянням Кірхгофа в інтегральній формі (2.35) проводять розрахунки теплових ефектів хімічних реакцій при різних температурах.

**Задачі до підрозділу 2.3.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. Зразок циклопропану спалили у кисні в калориметрі. Стала калориметра (*K*) становить 1,823 кДж·К$^{-1}$. Калориметр працює при постійному тиску. При спалюванні 0,608 г газу, температура калориметра піднялась на 16,58 К. Визначити мольну ентальпію згорання циклопропану та зміну внутрішньої енергії в процесі згорання одного моля $C_3H_6$ при 298 К.

*Розв'язок.*

Теплота згорання 0,608 г циклопропану при сталому тиску співпадає із зміною ентальпії та обчислюється як $\Delta H = -k\Delta T = -1{,}823 \cdot 16{,}58 = -30{,}225$ кДж (знак "–" оскільки теплота виділяється). Враховуючи, що молекулярна маса циклопропану становить 42 г·моль$^{-1}$, отримуємо для мольної ентальпії згорання $\Delta H = \left(-30{,}225 \cdot 42\right) / 0{,}608 = -2087{,}9$ кДж·моль$^{-1}$.

Розрахунок зміни внутрішньої енергії проводиться за формулою (2.33). Згідно з реакцією $C_3H_{6(liq)} + 9/2\,O_2 = 3CO_2 + 3H_2O_{(g)}$ $\Delta n = 3 - (9/2 + 1) = -2{,}5$.

Отже $\Delta U = -2087{,}93 + 2{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 298 = -2081{,}8$ кДж·моль$^{-1}$.

**Приклад 2** Відомі теплові ефекти таких хімічних реакцій при сталому тиску 1 атм:

$CH_{4(g)} = CH_{3(g)} + H_{(g)}$, $\Delta H^{o}_{298}$ = 438,5 кДж·моль$^{-1}$;

$CH_3Br_{(g)} + Br_{(g)} = CH_{3(g)} + Br_{2(liq)}$, $\Delta H^{o}_{298}$ = 45,5 кДж·моль$^{-1}$;

$CH_3Br_{(liq)} = CH_3Br_{(g)}$, $\Delta H^{o}_{298}$ = 23,9 кДж·моль$^{-1}$.

Розрахуйте стандартну ентальпію реакції $CH_{4(g)} + Br_{2(liq)} = CH_3Br_{(liq)} + HBr_{(g)}$, якщо енергія зв'язку в молекулі HBr становить 366,3 кДж·моль$^{-1}$.

*Розв'язок.*

Пронумеруємо хімічні реакції, про які йдеться в умові:

$CH_{4(g)} = CH_{3(g)} + H_{(g)}$ (1); $CH_3Br_{(g)} + Br_{(г)} = CH_{3(g)} + Br_{2(liq)}$ (2);

$CH_3Br_{(liq)} = CH_3Br_{(g)}$ (3); $HBr_{(g)} = H_{(g)} + Br_{(g)}$ (4);

$CH_{4(g)} + Br_{2(liq)} = CH_3Br_{(liq)} + HBr_{(g)}$ (5)

Для того, щоб обчислити стандартну ентальпію реакції (5) необхідно провести алгебраїчні дії із запропонованими в умові задачі рівняннями реакцій з метою отримати шукане рівняння (5).

Рівняння реакції (5) можна отримати, якщо від рівняння (1) відняти рівняння (2), (3), (4), тобто $(5)=(1)-(2)-(3)-(4)$.

Таким чином, для ентальпії реакції (5) маємо:

$$\Delta H_5^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ} = 438,5 - 45,5 - 23,9 - 366 = 2,8 \text{ кДж·моль}^{-1}$$

**Приклад 3.** При 25°С стандартна ентальпія згорання водню дорівнює –241,838 кДж·моль$^{-1}$. Виведіть залежність теплового ефекту від температури та розрахуйте $\Delta H_{1500}^{\circ}$ для реакції $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ у газовій фазі, якщо залежність мольних теплоємностей реагентів від температури має наступний вигляд:

$$C_P(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1};$$

$$C_P(O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1};$$

$$C_P(H_2O) = 30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}.$$

*Розв'язок.*

Для розрахунку $\Delta H_{1500}^{\circ}$ для розглянутої реакції скористаємося рівнянням Кірхгофа у формі (2.35), застосовуючи його для змінної верхньої межі $T$: $\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$.

$$\Delta C_P = 2C_{P\,H_2O} - 2C_{P\,H_2} - C_{P\,O_2} = -26,02 + 11,51 \cdot 10^{-3} T + 3,426 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Отже, отримуємо:

$$\Delta H_T^{\circ} = -241838 \cdot 2 + \int_{298}^{T} \left(-26,02 + 11,51 \cdot 10^{-3} T + 3,426 \cdot 10^5 T^{-2}\right) dT$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -475283 - 26,02T + 5,755 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,426 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_{1500}^{\circ} = -501,6 \text{ кДж}.$$

**Приклад 4.** Теплоти згорання рідкого бензолу і газоподібного етину при 298 К за сталого тиску становлять –3267,7 та –1299,6 кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Обчисліть теплоти утворення рідкого $C_6H_6$ і газоподібного $C_2H_2$, а також теплоту реакції $3C_2H_{2(g)} = C_6H_{6(liq)}$ при температурі 298 К та: а) сталому тиску; б) сталому об'ємі. Відомо, що ентальпії утворення $CO_{2(г)}$ та $H_2O_{(рід)}$ становлять –393,5 та –285,8 кДж·моль$^{-1}$, відповідно.

*Розв'язок.*

а) За умови сталого тиску теплові ефекти реакцій співпадають із зміною ентальпії у процесі реакції.

Згідно з умовою задачі при 298 К тепловий ефект реакції $C_2H_2 + 5/2O_2 = 2CO_2 + H_2O_{(liq)}$ становить –1299,6 кДж. З іншого боку $\Delta H^o = 2\Delta H_f^o(CO_2) + \Delta H_f^o(H_2O) - \Delta H_f^o(C_2H_2)$. Таким чином $\Delta H_f^o(C_2H_2) = 1299,6 - 2 \cdot 393,5 - 285,8 = 226,8$ кДж·моль$^{-1}$.

Аналогічно знаходимо стандартну теплоту утворення бензолу. Враховуючи реакцію $C_6H_6 + 9/2O_2 = 6CO_2 + 3H_2O_{(liq)}$, отримуємо, що $\Delta H_f^o(C_6H_{6(liq)}) = 3267,7 - 6 \cdot 393,5 - 3 \cdot 285,8 = 49,3$ кДж·моль$^{-1}$.

Для реакції $3C_2H_{2(g)} = C_6H_{6(liq)}$ тепловий ефект

$\Delta H^o = \Delta H_f^o(C_6H_6) - 3\Delta H_f^o(C_2H_2) = 49,3 - 3 \cdot 226,8 = -631,1$ кДж.

б) У випадку сталого об'єму теплові ефекти реакцій співпадають із зміною внутрішньої енергії. Для зміни внутрішньої енергії можемо записати: $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$, де $\Delta n$ – це зміна кількості газоподібних речовин у процесі реакції.

Враховуючи, що для реакції $2C_{(s)} + H_2 = C_2H_2$ $\Delta n = 0$, отримуємо: $\Delta U_f^o(C_2H_2) = \Delta H_f^o(C_2H_2) = 226,8$ кДж·моль$^{-1}$.

Для реакції $6C_{(s)} + 3H_2 = C_6H_{6(liq)}$ зміна $\Delta n = -3$;

$\Delta U_f^o(C_6H_6) = 49300 + 3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 56,73$ кДж·моль$^{-1}$.

Відповідно для $3C_2H_{2(g)} = C_6H_{6(liq)}$ тепловий ефект за $V = \text{const}$ $\Delta U^o = \Delta U_f^o(C_6H_6) - 3\Delta U_f^o(C_2H_2) = 56,73 - 3 \cdot 226,8 = -623,7$ кДж.

***Завдання***

**1**. Розрахувати ентальпію утворення $N_2O_5$ при 298 К на підставі наведених рівнянь хімічних реакцій та їх теплових ефектів:

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)} \qquad \Delta H_{298}^o = -114,1 \text{ кДж},$$

$$4NO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2N_2O_{5(g)} \qquad \Delta H_{298}^o = -110,2 \text{ кДж},$$

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)} \qquad \Delta H_{298}^o = 180,5 \text{ кДж}.$$

($\Delta H_{298}^o = 11,3$ кДж·моль$^{-1}$).

**2**. Мольна теплота випаровування метилового спирту при 25 ºС становить 37,4 кДж·моль$^{-1}$. Визначте теплоту випаровування $CH_3OH$

при 50 ºС, якщо теплоємності рідкого та газоподібного метанолу дорівнюють 81,6 та 43,9 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, відповідно.

( $\Delta H^{o}_{323} = 36,46$ кДж·моль$^{-1}$).

**3**. Стандартна ентальпія розчинення безводного $Li_2SO_4$ при 298 К дорівнює –26,71 кДж·моль$^{-1}$, а для кристалогідрату $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ вона становить –14,31 кДж·моль$^{-1}$. Обчисліть процентний вміст води у частково вивітреному $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, якщо при розчиненні 100 грамів цієї солі виділяється 14,6 кДж теплоти.

( $\omega(H_2O) = 10,4$ %).

**4**. Стандартна ентальпія атомізації $H_2$ становить –436 кДж·моль$^{-1}$ , а стандартна ентальпія атомізації $N_2$ становить –941,3 кДж·моль$^{-1}$при 298 К. Знайдіть стандартну ентальпію атомізації аміаку при 298 К, якщо $\Delta H^{o}_{f,298}(NH_3) = -49,7$ кДж·моль$^{-1}$.

(1075 кДж·моль$^{-1}$).

**5**. Стандартна ентальпія утворення $Fe_2O_{3(s)}$ дорівнює -821,3 кДж·моль$^{-1}$, а ентальпія утворення $\Delta H^{o}_{298}(Al_2O_{3(s)}) = -1675$ кДж·моль$^{-1}$. Обчисліть тепловий ефект при отриманні 55,8 кг Fe алюмотермічним методом.

(-426,9 МДж)

**6**. Стандартна ентальпія розчинення безводного $MgSO_4$ при 298 К дорівнює -84,95 кДж·моль$^{-1}$, а для кристалогідрату $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ вона становить 0,42 кДж·моль$^{-1}$. Знайдіть тепловий ефект гідратації $MgSO_4$ до $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Знайдіть вміст (мас. %) безводної солі у частково вивітреному кристалогідраті, якщо тепловий ефект при його розчинені дорівнює нулю.

(–85,37 кДж·моль$^{-1}$, 0,26 %).

**7**. При температурі 298 К теплота розчинення безводної солі $CuSO_4$ складає –66,1 кДж·моль$^{-1}$, а тепловий ефект реакції $CuSO_{4(s)} + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}$ дорівнює –77,8 кДж·моль$^{-1}$. Обчисліть теплоту розчинення $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

(11,7 кДж·моль$^{-1}$)

**8**. Залежність теплового ефекту реакції $CH_3OH_{(g)} + 3/2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{(g)}$ від $T$ має наступний вигляд:

$$\Delta H_T^\circ = -684{,}7\cdot 10^3 + 36{,}77T - 38{,}56\cdot 10^{-3}T^2 + 8{,}21\cdot 10^{-6}T^3 + \frac{2{,}88\cdot 10^5}{T}.$$

Розрахуйте зміну теплоємностей $\Delta C_P$ для цієї реакції при 500 К.

(3,22 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**9**. При взаємодії 10 г металічного натрію з водою виділяється 79,91 кДж теплоти, а при взаємодії 20 г оксиду натрію з водою виділення теплоти становить 76,76 кДж. Вода в обох випадках береться у великому надлишку. Розрахуйте теплоту утворення одного моля оксиду натрію $\Delta H^\circ_{f,\,298}(Na_2O)$, якщо $\Delta H^\circ_{f,\,298}(H_2O) = 285{,}8$ кДж·моль$^{-1}$.

( $\Delta H^\circ_{f,\,298}(Na_2O) = -415{,}4$ кДж·моль$^{-1}$).

**10**. Вивести рівняння залежності $\Delta H^\circ$ від температури для гіпотетичної реакції $A_{(s)} + 2B_{2(g)} = AB_{4(g)}$, якщо відомо наступні дані: $\Delta H^\circ_{300} = 500$ кДж; $C_P(A) = 5 + 3\cdot 10^{-3}T$; $C_P(B_2) = 6 + 4\cdot 10^{-3}T$; $C_P(AB_4) = 7 + 5\cdot 10^{-3}T$ ( Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$). Знайдіть значення $\Delta H^\circ_{500}$.

( $\Delta H^\circ_T = 503{,}27\cdot 10^3 - 10T - 3\cdot 10^{-3}T^2$, $\Delta H^\circ_{500} = 497{,}5$ ).

**11**. Відомі теплові ефекти таких реакцій: $MgO_{(s)} + CO_{2(g)} = MgCO_{3(s)}$ $\Delta H^\circ_{298} = -117{,}8$ кДж; $CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta H^\circ_{298} = -283$ кДж; $MgO_{(s)} + C_{(s)} = Mg_{(s)} + CO_{(g)}$, $\Delta H^\circ_{298} = 491{,}2$ кДж. Розрахуйте ентальпію утворення $MgCO_{3(s)}$, $MgO_{(s)}$ та $CO_2$, якщо стандартна ентальпія утворення CO становить $\Delta H^\circ_{298}(CO) = -110{,}5$ кДж·моль$^{-1}$

( $\Delta H^\circ_{298}(MgCO_{3(s)}) = -1113$, $\Delta H^\circ_{298}(MgO_{(s)}) = -601{,}7$, $\Delta H^\circ_{298}(CO_2) = -393{,}5$ кДж·моль$^{-1}$).

**12**. Розрахуйте $\Delta H^\circ_{1273}$ для реакції $O_2 = 2O$, якщо відомо, що для неї $\Delta H^\circ_{298} = 490$ кДж, а мольна теплоємність $C_P\left(O_2\right) = 25{,}72 + 0{,}013T + 3{,}86\cdot 10^{-6}T^2$.

( $\Delta H^\circ_{1273} = 492{,}9$ кДж·моль$^{-1}$).

**13**. Розрахуйте теплоту утворення безводної $CuCl_2$, якщо відомі теплові ефекти таких реакцій:

$CuO_{(s)} + 2HCl_{(aq)} = CuCl_{2(aq)} + H_2O_{(liq)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -63{,}89$ кДж;

$CuCl_{2(s)} + aq = CuCl_{2(aq)}$, $\Delta H^o_{298} = -46,36$ кДж;

$Cu_{(s)} + 1/2\,O_{2(g)} = CuO_{(s)}$, $\Delta H^o_{298} = -155,2$ кДж;

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + aq = 2HCl_{(aq)}$, $\Delta H^o_{298} = -328,9$ кДж;

$H_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)} = H_2O_{(liq)}$, $\Delta H^o_{298} = -285,8$ кДж;

($\Delta H^o_{f,\,298}(CuCl_{2(s)}) = -215,8$ кДж·моль$^{-1}$).

**14**. Стандартна ентальпія згорання алмазу при 298 К становить (-387,9) кДж·моль$^{-1}$, ентальпія згорання графіту за цих умов дорівнює (-386) кДж·моль$^{-1}$. Відомо, що теплоємності цих речовин становлять 0,71 Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$ для графіту та 0,505 Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$ для алмазу. Розрахуйте тепловий ефект алотропного переходу графіту у алмаз при 298 К та при 1000 К.

($\Delta H^o_{298} = 1900$ Дж·моль$^{-1}$, $\Delta H^o_{1000} = 170$ Дж·моль$^{-1}$).

**15**. При 25 ºС стандартна ентальпія згорання газоподібного пропану дорівнює (-2220) кДж·моль$^{-1}$, а мольна ентальпія випаровування рідкого пропану становить 15 кДж·моль$^{-1}$. При постійному тиску теплоємності рідкого пропану і води дорівнюють 39,0 та 75,5 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а газоподібних $O_2$ та $CO_2$ — відповідно 29,3 та 37,1 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. З наведених даних розрахуйте величини $\Delta H^o$ та $\Delta U^o$ для згорання рідкого пропану при 308 К.

($\Delta H^o_{308} = -2203$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta U^o_{308} = -2198$ кДж·моль$^{-1}$).

**16**. В печі згорає кам'яне вугілля, що містить 60 мас. % Карбону (Карбон згорає повністю). У газі, що утворився після спалення вугілля, міститься 14 об'ємних % $CO_2$, 2 % CO, а решта кисень та азот. Визначте теплоту згоряння 1 кг кам'яного вугілля, якщо теплота утворення $CO_2$ становить (–393,5) кДж·моль$^{-1}$, а теплота згоряння CO дорівнює –283 кДж·моль$^{-1}$.

(17,9 МДж).

**17**. Відомі стандартні теплові ефекти таких реакцій:

$C_{(graphite)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta H^o_{298} = -393,5$ кДж;

$CO_{(g)} + 1/2\,O_{2(g)} = CO_{2(g)}$, $\Delta H^o_{298} = -283$ кДж;

$H_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$, $\Delta H^o_{298} = -241,84$ кДж;

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = -802,5\ кДж.$$

Розрахуйте теплові ефекти при 298 К і 1 атм для реакцій: 1) $C_{(graphite)} + 1/2\,O_{2(g)} = CO_{(g)}$; 2) $C_{(graphite)} + 2H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + 2H_{2(g)}$; 3) $C_{(graphite)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_{2(g)}$; 4) $C_{(graphite)} + 2H_{2(g)} = CH_{4(g)}$; 5) $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$; 6) $CO_{(g)} + 3H_{2(g)} = CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$.

(1) –110,5; 2) 90,18; 3) 131,34; 4) –67,7; 5) –74,68; 6) 206,2; 7) –206,27 кДж·моль$^{-1}$).

**18**. На основі наведених теплових ефектів для перелічених реакцій:

(1) $S_{(g)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$, $\Delta H^{o}_{298} = -296\ кДж$; (2) $O_{2(g)} + 2H_{2(g)} = 2H_2O_{(liq)}$, $\Delta H^{o}_{298} = -571,7\ кДж$; (3) $SO_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)} = SO_{3(liq)}$ (на платиновому каталізаторі) $\Delta H^{o}_{298} = -98,2\ кДж$, (4) $SO_{3(liq)} + H_2O_{(liq)} = H_2SO_{4(liq)}$, $\Delta H^{o}_{298} = -130,2\ кДж$; розрахуйте ентальпію утворення $H_2SO_{4(рід)}$.

(–810,85 кДж·моль$^{-1}$).

**19**. Стандартна ентальпія згорання рідкого $C_2H_5OH$ при 298 К становить (-1367) кДж·моль$^{-1}$, а стандартна ентальпія згоряння рідкого $CH_3OH$ становить (–726) кДж·моль$^{-1}$. Ентальпії утворення газоподібного $CO_2$ та рідкої води становлять (–393,5) та (-285,8) кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Знайти ентальпії утворення етанолу та метанолу.

( $\Delta H^{o}_{f,\,298}(CH_3OH) = -239,1$, $\Delta H^{o}_{f,\,298}(C_2H_5OH) = -277,4$ кДж·моль$^{-1}$).

**20**. Стандартні ентальпії згорання $H_2$, $C_{(graphite)}$, $C_{10}H_{8(naphthalene)}$ при 298 К становлять (–285,8), (–393,5) і (–5156,8) кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Визначте стандартну ентальпію утворення нафталіну за реакцією $10C_{(graphite)} + 4H_2 = C_{10}H_{8(naphthalene)}$ (1). Якою буде ентальпія реакції $10C_{(diamond)} + 4H_2 = C_{10}H_{8(naphthalene)}$ (2) (замість графіту взяли алмаз). Відомо, що стандартна ентальпія переходу $C_{diamond} \rightarrow C_{graphite}$ становить 1,9 кДж·моль$^{-1}$.

( 1) 78,6 кДж·моль$^{-1}$, 2) 97,6 кДж·моль$^{-1}$).

**21**. Розрахуйте тепловий ефект для реакції $Na_2SO_{4(s)} + 10H_2O_{(g)} = Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(s)}$ при 298 К, якщо відомо, що $\Delta H_f(Na_2SO_{4(s)}) = -1388$, $\Delta H_f(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(s)}) = -4329,6$,

$\Delta H_f(H_2O_{(liq)}) = -285,8$ кДж·моль$^{-1}$, а теплота випаровування 1 моль води за цієї температури становить 44 кДж·моль$^{-1}$.

(–523,8 кДж).

**22**. При 298 К стандартні ентальпії речовин становлять: $\Delta H_f(CuSO_{4(s)}) = -771,5$, $\Delta H_f(CuSO_4 \cdot 3H_2O_{(s)}) = -1686,7$, $\Delta H_f(CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}) = -2281$, а $\Delta H_f(H_2O_{(g)}) = -241,8$ кДж·моль$^{-1}$. Розрахуйте стандартні теплові ефекти при 298 К для наведених нижче реакцій: 1) $CuSO_{4(s)} + 5H_2O_{(g)} = CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}$; 2) $CuSO_{4(s)} + 3H_2O_{(g)} = CuSO_4 \cdot 3H_2O_{(s)}$; 3) $CuSO_4 \cdot 3H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)} = CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}$.

(1) –300,5 кДж, 2) –189,8 кДж, 3) –110,7 кДж)

**23**. Розрахувати ентальпію утворення $ZnSO_4$ з простих речовин при 298 К на підставі наведених даних:

$$ZnS_{(s)} = Zn_{(s)} + S_{(s)} \qquad \Delta H^o_{298} = 200,5 \text{ кДж},$$

$$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} = 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)} \qquad \Delta H^o_{298} = -839,5 \text{ кДж},$$

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(liq)\,3} \qquad \Delta H^o_{298} = -198,2 \text{ кДж},$$

$$ZnSO_{4(s)} = ZnO_{(s)} + SO_{3(liq)} \qquad \Delta H^o_{298} = 235 \text{ кДж}.$$

(–981,35 кДж·моль$^{-1}$)

**24**. При кімнатній температурі (25°С) стандартна ентальпія згоряння газоподібного пропану становить (–2220 кДж·моль$^{-1}$), а ентальпія випаровування рідкого пропану складає 15 кДж·моль$^{-1}$. Яке значення мають $\Delta H^\circ_{згор}$, $\Delta U^\circ_{згор}$ рідкого пропану при 298 К?

($\Delta U^\circ_{згор} = -2200$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^\circ_{згор} = -2205$ кДж·моль$^{-1}$).

**25**. Вода випаровується при сталому зовнішньому тиску 1 атм і температурі 373 К. Яка частина наданої теплоти витрачається на розширення водяної пари в цьому процесі? Ентальпію випаровування води прийміть рівною 40,67 кДж·моль$^{-1}$. Розрахуйте аналогічну величину при 298 К, якщо для водяної пари $C_P(H_2O_{(g)}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$, $C_P(H_2O_{(liq)}) = 75,35$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

(7,6 % (при 373 К), 5,7 % (при 298 К)).

**26**. Стандартна ентальпія утворення $Al_2O_3$ при 298 К становить – 1675 кДж·моль$^{-1}$. Розрахуйте стандартну ентальпію утворення $Al_2O_3$ при 800 К, якщо мольні теплоємності (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) Al, $O_2$ та $Al_2O_3$ мають таку залежність від температури: $C_P\left(\mathrm{Al}\right) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T$, $C_P\left(\mathrm{O_2}\right) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$, $C_P\left(\mathrm{Al_2O_3}\right) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}$.

(–1672,8 кДж·моль$^{-1}$).

**27**. В адіабатичному бомбовому калориметрі, що працює при постійному об'ємі (константа калориметра становить 641 Дж·К$^{-1}$) при 298 К спалили 0,3212 г глюкози $\mathrm{C_6H_{12}O_{6(s)}} + 6\mathrm{O_{2(g)}} = 6\mathrm{CO_{2(g)}} + \mathrm{H_2O_{(liq)}}$. Температура калориметра піднялася на 7,793 К. Знайдіть величини $\Delta U_{\text{згор}}$, $\Delta H_{\text{згор}}$ та $\Delta H_{\text{утв}}$ глюкози, якщо відомі теплоти утворення $CO_{2(г)}$ та $H_2O_{(рід)}$, що становлять (–393,5) та (–285,8) кДж·моль$^{-1}$.

($\Delta U_{\text{згор}} = \Delta H_{\text{згор}} = -2802,5$, $\Delta H_{\text{утв}} = -1273$ кДж·моль$^{-1}$)

**28**. В адіабатичному бомбовому калориметрі, що працює при постійному об'ємі (константа калориметра становить 1822 Дж·К$^{-1}$) при 298 К спалили 0,608 г циклопропану $C_3H_{6(г)}$. Температура калориметра піднялася на 16,57 К. Знайдіть величини $\Delta U_{\text{згор}}$, $\Delta H_{\text{згор}}$ та $\Delta H_{\text{утв}}$ циклопропану, якщо відомі теплоти утворення $CO_{2\,(г)}$ та $H_2O_{(рід)}$, що становлять –393,5 та –285,8 кДж·моль$^{-1}$.

($\Delta U_{\text{згор}} = -2086$, $\Delta H_{\text{згор}} = -2092$, $\Delta H_{\text{утв}} = 54,1$ кДж·моль$^{-1}$)

**29**. В адіабатичному полуменевому калориметрі, що працює при сталому тиску, в окремих дослідах спалили 102 мг α-D-глюкози $C_6H_{12}O_6$, при цьому температура піднялась на 1,105 К; та 88 мг α-оксіпропіонової кислоти (молочної кислоти) $C_3H_6O_3$, температура піднялась, відповідно, на 0,899 К. Знайдіть $\Delta H_{\text{утв}}$ та $\Delta H_{\text{згор}}$ глюкози, якщо відомі ентальпії утворення $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(рід)}$ та α-оксіпропіонової кислоти, що становлять (–393,5); (-285,8) та (-716,7) кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Оцініть тепловий ефект процесу гліколізу (анаеробного окиснення глюкози до молочної кислоти) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_3H_6O_3$.

($\Delta H^\circ_{\text{згор}} = -2802,1$, $\Delta H^\circ_{\text{утв}} = -1273,7$, $\Delta H^\circ_{\text{гліколіз}} = -159,7$ кДж·моль$^{-1}$).

**30**. Стандартна ентальпія згорання бензойної кислоти ($C_6H_5COOH_{(тв)}$) при 25 °С дорівнює (–3228,9) кДж·моль$^{-1}$, а мольні ентальпії утворення $CO_2$ і $H_2O_{(рід)}$ становлять (–393,5) та (-277,5) кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Знайти $\Delta H^{o}_{f,\,298}$ та $\Delta U^{o}_{f,\,298}$ бензойної кислоти.

($\Delta H^{o}_{298} = -358{,}1$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta U^{o}_{298} = -348{,}2$ кДж·моль$^{-1}$).

**31**. Стандартні ентальпії утворення $CO_{(г)}$ та $CH_3OH_{(г)}$ при 298 К дорівнюють (–110,5) кДж·моль$^{-1}$ і (–201,2) кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Виведіть рівняння залежності теплового ефекту реакції $2H_{2(g)} + CO_{(g)} = CH_3OH_{(g)}$ від температури, якщо залежність мольних теплоємностей реагентів від температури має вигляд:

$C_P(H_2) = 27{,}28 + 3{,}26 \cdot 10^{-3}T + 0{,}502 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$C_P(CO) = 28{,}41 + 4{,}10 \cdot 10^{-3}T - 0{,}46 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$C_P(CH_3OH) = 15{,}28 + 105{,}2 \cdot 10^{-3}T - 3{,}104 \cdot 10^{-5}T^{2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$

($\Delta H^{\circ}_{T} = -74600 - 67{,}69T + 47{,}29 \cdot 10^{-3}T^{2} - 10{,}35 \cdot 10^{-6}T^{3} + 0{,}544 \cdot 10^{5}T^{-1}$).

**32**. Розрахуйте $\Delta H^{o}_{298}$ для реакції $CdSO_{4(s)} + H_2O_{(g)} = CdSO_4 \cdot H_2O_{(s)}$, якщо відомі теплові ефекти таких реакцій:

$CdSO_{4(s)} + aq = CdSO_{4(aq)}$, $\Delta H^{o}_{298} = -45{,}93$ кДж;

$CdSO_4 \cdot H_2O_{(s)} + aq = CuSO_{4(aq)}$, $\Delta H^{o}_{298} = -25{,}503$ кДж;

$H_2O_{(g)} = H_2O_{(liq)}$, $\Delta H^{o}_{298} = -40{,}658$ кДж;

(–61,085 кДж).

**33**. Виведіть залежність теплового ефекту від температури та розрахуйте $\Delta H^{o}_{500}$ та $\Delta H^{o}_{1000}$ для реакції $CO_{(g)} + 1/2\,O_{2(g)} = CO_{2(g)}$, якщо стандартний тепловий ефект цієї реакції при 298 К становить (–283) кДж, а залежність мольних теплоємностей реагентів від температури має вигляд:

$C_P(CO_2) = 44{,}14 + 9{,}04 \cdot 10^{-3}T - 8{,}53 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$C_P(CO) = 28{,}41 + 4{,}10 \cdot 10^{-3}T - 0{,}46 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$C_P(O_2) = 31{,}46 + 3{,}39 \cdot 10^{-3}T - 3{,}77 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$

($\Delta H^{o}_{T} = -285220 + 1{,}6225 \cdot 10^{-3}T^{2} + 3{,}185 \cdot 10^{5}T^{-1}$, $\Delta H^{o}_{500} = -283{,}58$, $\Delta H^{o}_{1500} = -281{,}16$ кДж).

**34**. Розрахуйте значення $\Delta H^{o}_{500}$ та $\Delta H^{o}_{1000}$ для реакції $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$, якщо відомі стандартні ентальпії утворення газоподібних реагентів і продуктів при 25°С: $\Delta H^{o}(H_2O) = -241,76$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^{o}(CH_4) = -74,85$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^{o}(CO_2) = -393,53$ кДж·моль$^{-1}$. Залежність мольних теплоємностей від температури має такий вигляд:

$C_P(CH_4) = 14,31 + 74,67 \cdot 10^{-3}T - 174,30 \cdot 10^{-7}T^2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$;

$C_P(O_2) = 25,50 + 13,61 \cdot 10^{-3}T - 42,56 \cdot 10^{-7}T^2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$;

$C_P(H_2O) = 30,07 + 9,93 \cdot 10^{-3}T - 8,72 \cdot 10^{-7}T^2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$;

$C_P(CO_2) = 26,76 + 42,40 \cdot 10^{-3}T - 147,84 \cdot 10^{-7}T^2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($\Delta H^{o}_{500} = -800,7$ кДж, $\Delta H^{o}_{1000} = -802$ кДж).

**35**. Стандартна зміна ентальпії для реакції $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$, яка перебігає у відкритому контейнері при 1000 К і 1 атм, становить 179 кДж·моль$^{-1}$. Чому дорівнює тепловий ефект цієї реакції, якщо вона перебігатиме в герметичному контейнері при температурах: а) 1000 К; б) 1200 К? Залежність теплоємностей відповідних речовин від температури має вигляд:

$C_P(CaCO_3) = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$C_P(CaO) = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$C_P(CO_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^{5}T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($Q_{1000} = 160,7$ кДж·моль$^{-1}$, $Q_{1200} = 154,4$ кДж·моль$^{-1}$).

**36**. Залежність теплового ефекту реакції $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)}$ від температури при зовнішньому тиску 1 атм має такий вигляд (кДж·моль$^{-1}$): $\Delta H = -475,3 \cdot 10^{3} - 26,02T + 5,78 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,42 \cdot 10^{5}T^{-1}$. Розрахуйте $\Delta C_P$ та $\Delta C_V$ для цієї реакції при 800 та 1000 К. Обчисліть стандартну теплоту згорання водню при 800 К.

(при 800 К $\Delta H^{\circ}_{згор}(H_2) = -246,4$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta C_P = -16,24$, $\Delta C_V = -7,924$ Дж·К$^{-1}$,

При 1000 К $\Delta C_P = -14,2$, $\Delta C_V = -5,8$ Дж·К$^{-1}$).

**37**. Знайдіть, яким чином залежить $C_P(CH_3OH_{(г)})$ від температури. Відомо, що залежність теплового ефекту (кДж·моль$^{-1}$) реакції $2H_{2(g)} + CO_{(g)} = CH_3OH_{(g)}$ від температури виражається рівнянням:

$\Delta H = -74,54 \cdot 10^3 - 67,7T + 47,3 \cdot 10^{-3}T^2 - 10,35 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,544 \cdot 10^5 T^{-1}$,

а також $C_P(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,5 \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$C_P(CO) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($C_P(CH_3OH) = 15,27 + 105,22 \cdot 10^{-3}T - 31,05 \cdot 10^{-6}T^2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$)

**38**. На основі теплових ефектів для наведених реакцій:

$4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} = 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(liq)}$, $\Delta H^o_{298} = -1516,3$ кДж;

$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(liq)}$, $\Delta H^o_{298} = -571,7$ кДж;

$NH_{3(g)} + aq = NH_{3(aq)}$, $\Delta H^o_{298} = -35,15$ кДж

розрахуйте стандартні ентальпії утворення газоподібного аміаку та його розчину ($NH_{3(aq)}$) при 298К. Якою буде $\Delta H^o_f(NH_{3(g)})$ при 500 та 1000 К, якщо залежність теплоємностей при сталому тиску від температури (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) має такий вигляд:

$C_P(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,5 \cdot 10^5 T^{-2}$,

$C_P(N_2) = 19,57 + 4,27 \cdot 10^{-3}T$,

$C_P(NH_3) = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3}T + 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}$.

(при 298 К $\Delta H^o_f(NH_{3(g)}) = -49,7$; $\Delta H^o_f(NH_{3(aq)}) = -84,85$ Дж·моль$^{-1}$;

при 500 К $\Delta H^o_f(NH_{3(g)}) = -52,31$; при 1000 К $\Delta H^o_f(NH_{3(g)}) = -55,75$ кДж·моль$^{-1}$).

**39**. При 298 К стандартна ентальпія гідрування пропену $C_3H_{6(g)} + H_{2(g)} = C_3H_{8(g)}$ дорівнює (–124) кДж·моль$^{-1}$, а ентальпія окиснення пропану $C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} = 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(liq)}$ становить (-2222) кДж·моль$^{-1}$. Знайти стандартні $\Delta H^o_{298}$ та $\Delta U^o_{298}$ реакції згорання пропену $C_3H_{6(g)} + 9/2\,O_{2(g)} = 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(liq)}$, якщо $\Delta H^o_{f,\,298}(H_2O_{(liq)}) = -285,8$ кДж·моль$^{-1}$.

($\Delta H^o_{298} = -2060,2$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta U^o_{298} = -2054$ кДж·моль$^{-1}$).

**40**. Стандартна ентальпія утворення оксиду деякого металу $Me_2O_3$ при 300 К становить (–1500) кДж·моль$^{-1}$. Обчисліть стандартну ентальпію утворення $Me_2O_3$ при різних $T$ (див. таблицю), якщо відомі температурні залежності мольних теплоємностей: $C_P\left(Me_2O_3\right)=120+15\cdot10^{-3}T+34\cdot10^5T^{-2}$ $C_P\left(Me\right)=20+10\cdot10^{-3}T$, $C_P\left(O_2\right)=30+6\cdot10^{-3}T-4\cdot10^5T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

| № варіанту | $T$, К | Відповідь, кДж | № варіанту | $T$, К | Відповідь, кДж |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 400 | –149,37 | 6 | 900 | –147,52 |
| 2 | 500 | –148,88 | 7 | 1000 | –147,25 |
| 3 | 600 | –148,47 | 8 | 1200 | –147,01 |
| 4 | 700 | –148,11 | 9 | 1300 | –146,80 |
| 5 | 800 | –147,80 | 10 | 1400 | –146,59 |

**41**. Відомо, що ентальпія утворення ZnO з простих речовин при 298 К і тиску 101330 Па становить –348 кДж·моль$^{-1}$, а теплоємності ZnO, Zn та $O_2$ (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) визначаються відповідно рівняннями: $C_P\left(ZnO\right)=49,0+5,1\cdot10^{-3}T-9,12\cdot10^5T^{-2}$,

$C_P\left(Zn\right)=22,38+10,04\cdot10^{-3}T$,

$C_P\left(O_2\right)=31,46+3,39\cdot10^{-3}T-3,77\cdot10^5T^{-2}$. Визначте ентальпію утворення ZnO при температурі $T$.

| № варіанту | $T$, К | Відповідь, кДж | № варіанту | $T$, К | Відповідь, кДж |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 350 | –347,68 | 5 | 550 | –345,66 |
| 2 | 400 | –347,27 | 6 | 600 | –345,03 |
| 3 | 450 | –346,79 | 7 | 650 | –344,37 |
| 4 | 500 | –346,25 | 8 | 692 | –343,80 |

## 3. Друге начало термодинаміки

### 3.1. Ентропія

Перше начало термодинаміки встановлює, що енергія в ході будь-яких процесів перетворюється з однієї форми в іншу в строго еквівалентних кількостях. Та цієї інформації недостатньо для того, щоб зробити висновок щодо напрямку, в якому за даних умов процес перебігатиме ***самочинно*** (тобто без затрат енергії зовні). В той же час, з повсякденного досвіду добре відомо, що для переважної більшості процесів такий напрямок існує. Наприклад, якщо шматочок льоду опустити в склянку з гарячим чаєм, то він швидко розтане, а чай охолоне. Але навіть уявити неможливо самочинний процес, при якому частина теплоти перейде від льоду до чаю, внаслідок чого чай стане ще гарячішим, а лід холоднішим. Хоча такий процес зовсім не суперечить першому началу термодинаміки. Так само не буде відбуватись самочинне розділення розведеного розчину цукру на твердий цукор і чисту воду або самочинне підстрибування пружного гумового м'ячика, що до того спокійно лежав на підлозі. В той же час, зворотні процеси – розчинення цукру у воді та поступове згасання підстрибувань пружного м'ячика, кинутого згори на підлогу, і врешті-решт, його зупинка на підлозі – це добре всім нам відомі з дитинства приклади самочинних процесів. Що ж є рушійною силою перебігу цих процесів в певному чітко визначеному напрямку?

Рушійною силою не може бути зменшення загальної енергії, оскільки загальна енергія системи і її оточення згідно з першим началом термодинаміки зберігається.

Навряд чи критерієм самочинності процесу може бути досягнення системою мінімального значення своєї внутрішньої енергії (по аналогії з потенціальною енергією в механіці). Тому що з точки зору стороннього спостерігача система та її оточення – це два рівноправні учасники процесу, і якщо система самочинно зменшує свою внутрішню енергію, то оточення в цей час її самочинно збільшує, а ніяких об'єктивних причин до надання переваг в цьому відношенні системі перед оточенням немає. Крім того, є самочинні процеси, в яких внутрішня енергія системи взагалі не змінюється. Наприклад, якщо розчинення цукру у воді, або змішування води з льодом проводити в теплоізольованих посудинах, при цьому енергія

системою взагалі не втрачається, але процес тим не менше іде в чітко визначеному напрямку.

Якщо проаналізувати уважно, що ж є різного при перебігу самочинного процесу в прямому і зворотному напрямках, то можна побачити, що різним є ***розподілення енергії*** в системі і оточенні в початковому і кінцевому станах. Розглянемо, наприклад, ситуацію з м'ячиком, кинутим згори, який кілька разів підстрибує на підлозі, поступово зупиняючись. В цьому процесі механічна енергія м'яча в полі сили тяжіння поступово зменшується, бо перетворюється внаслідок тертя на теплову енергію мільйонів невпорядкованих теплових коливань атомів підлоги і м'яча. Тобто, механічна ***енергія*** невеликого об'єкта в гравітаційному полі – м'яча – рівномірно розподіляється між численними тепловими рухами, або, як кажуть, ***розсіюється***.

Зворотний процес вимагав би, щоб мільйони невпорядкованих теплових коливань одночасно узгодились, всі атоми почали одночасно рухатись в певних чітко визначених напрямках, передаючи свою енергію невеликій кількості атомів підлоги під м'ячем, а ті, в свою чергу, одночасним коливанням передали б цей узгоджений імпульс молекулам м'яча, внаслідок чого він зміг би підстрибнути. Зрозуміло, що процес такого узгодження невпорядкованих рухів і відповідної концентрації енергії є вкрай ***малоймовірним***.

Так само малоймовірним є й те, що невпорядковані теплові коливання льоду в склянці з гарячим чаєм будуть самоузгоджено зменшувати свою амплітуду, передаючи енергію лише молекулам гарячої води, а останні, в свою чергу, перестануть внаслідок узгоджених теплових рухів передавати енергію теплових коливань шматочку льоду, а будуть обмінюватись енергією лише між собою. Тобто малоймовірно, щоб теплова енергія концентрувалась лише в частині системи, а не розсіювалась по всій системі.

Підсумовуючи повсякденний досвід можна стверджувати, ***що напрямок самочинного перебігу процесів обумовлений розсіюванням енергії***.

В точних науках завжди головним є питання про наявність строгої чітко визначеної кількісної оцінки того чи іншого явища. В даному випадку, питання постає таким чином: що може бути кількісною

мірою розсіювання енергії? Термодинаміка відповідає на це питання, вводячи до розгляду нову функцію стану системи – ***ентропію***.

Введення поняття ентропії в класичній термодинаміці пов'язано з розглядом оборотного циклічного процесу в ідеальному газі – так званого циклу Карно. Карно, розглядаючи принципи дії теплових машин, прийшов до висновку, що кожного разу, коли існує різниця температур між двома тілами (резервуарами теплоти, які можна назвати нагрівачем і холодильником), можна отримати певну роботу за рахунок потоку теплоти між цими тілами. Крім того, він показав, що теплова машина, яка здійснює ***оборотний циклічний процес*** може виробити ***максимально можливу роботу***, і ця робота не залежить від того, якими будуть матеріально-конструктивні особливості двигуна. Вона залежить лише від температур нагрівача і холодильника.

Цикл Карно (на рис.1 представлений як діаграма в координатах $P-V$) розглядається як оборотний циклічний процес, що здійснюється ідеальним газом і має чотири стадії:

1) оборотне ізотермічне розширення при температурі $T_1$ (при цьому газ поглинає від нагрівача з температурою $T_1$ теплоту $Q_1 = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$ і здійснює роботу $W_1 = -RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$);

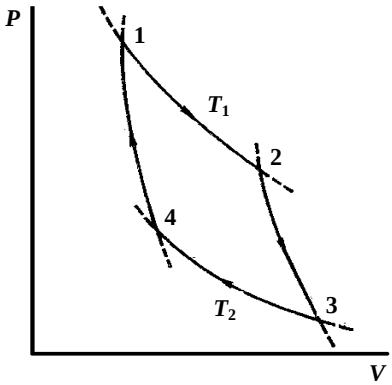


Рис.1 Цикл Карно в координатах $P-V$

2) оборотне адіабатичне розширення до температури $T_2$ $\left(Q_2 = 0;\ W_2 = C_V(T_2 - T_1)\right)$;

3) оборотне ізотермічне стиснення при температурі $T_2$ (газ віддає холодильнику з температурою $T_2$ теплоту, $Q_3 = RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} = RT_2 \ln\frac{V_1}{V_2}$,

$W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$ )

4) оборотне адіабатичне стиснення до вихідної температури $T_1$ ( $Q_4 = 0$ ; $W_4 = C_V (T_1 - T_2)$ ).

Оскільки газ повертається у вихідний стан, його $\Delta U = 0$. Робота $W'$, яку отримано від газу (тому знак "–" у наведеному нижче виразі) по циклу Карно становить $W' = -(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$, а теплота, яку газ отримав від нагрівача, відповідно дорівнює $Q = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Запишемо коефіцієнт корисної дії (ККД) циклу, підставляючи вищенаведені вирази для $W'$ і $Q$, отримаємо:

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \qquad (3.1)$$

З останнього рівняння випливає, що ***ККД циклу Карно залежить лише від температури нагрівача і холодильника***. Визначення ***термодинамічної шкали*** температур базується на цій властивості: ***абсолютним нулем*** температури в цій шкалі є температура холодильника, при якій ККД циклу Карно дорівнює одиниці.

Введемо поняття ***приведеної теплоти*** як відношення теплоти деякого процесу до температури при якій цей процес відбувається $\frac{\delta Q}{T}$. Запишемо вираз для суми приведених теплот оборотного циклу Карно:

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_2} = \frac{RT_1 \ln V_2/V_1}{T_1} + \frac{RT_2 \ln V_1/V_2}{T_2} = 0. \qquad (3.2)$$

Це є дуже важливим для подальшого викладу висновком – ***сума приведених теплот циклу Карно дорівнює нулю***.

Як показали Карно і Клаузіус (так звана теорема Карно-Клаузіуса), ККД циклу Карно не залежить від природи робочого тіла, ним в оборотному циклі Карно може бути не тільки ідеальний газ, а і будь-яка інша речовина. ККД циклу все одно визначається лише

температурами, між якими працює цей цикл, а сума приведених теплот в будь-якому разі дорівнює 0.

Для довільного оборотного циклу Клаузіусом було запропоновано представляти його у вигляді комбінації нескінченної кількості нескінченно малих циклів Карно, як це ілюструє рис.2. Нескінченно малим циклом Карно називається цикл, в якого відрізки ізотерм є нескінченно малими, а адіабати, що їх з'єднують, є кінцевими, тобто різниця температур нагрівача і холодильника є певною кінцевою величиною (див. рис.2б). При цьому мається на увазі, що для кожних двох сусідніх циклів Карно температури відповідних ізотерм відрізняються одна від одної на нескінченно маленьку величину (рис.2а). Оскільки для кожного нескінченно малого циклу Карно виконується умова рівності нулю приведених теплот, то і для всього довільного оборотного циклу можемо записати:

$$\oint \frac{\delta Q^{\text{оборот}}}{T} = 0 . \qquad (3.3)$$

Якщо інтеграл за замкненим контуром дорівнює нулю, це означає, що підінтегральний вираз є диференціалом деякої функції стану (див. розділ 1.2), яку називають ***ентропією*** і позначають як $S$ .

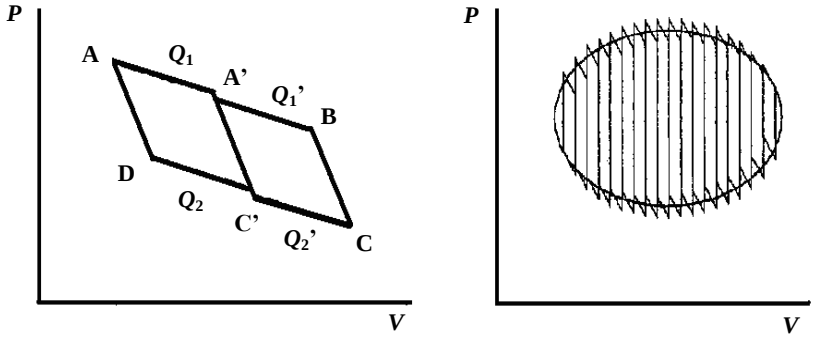



Рис.2 Розбиття довільного циклічного процесу на елементарні цикли Карно.

У випадку оборотного нециклічного процесу зміну ентропії можна розраховувати за формулою:

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{оборот}}}{T}, \qquad (3.4)$$

або $$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q^{\text{оборот}}}{T}. \qquad (3.5)$$

Визначення ентропії як функції стану видається дещо довільним, оскільки вона визначається не через параметри системи, а через теплоту (яка не є функцією стану), отриману системою в певному процесі. Однак, треба звернути увагу, що йдеться про теплоту, яку система отримує оборотним шляхом, тобто переходячи з одного рівноважного стану до іншого нескінченно близького і теж рівноважного. При цьому вся здатність системи до розсіювання енергії змінюється ***виключно за рахунок теплоти наданої системі оточенням***, і в самій системі ніякого додаткового розупорядкування не відбувається. Зверніть увагу також на те, що зміну ентропії можна визначити як ***відношення кількості розупорядковуючого чинника*** – теплоти – ***до міри вже існуючої в системі розупорядкованості*** – температури.

Як змінюється ентропія системи, якщо в ній відбувається необоротний процес? Оскільки ентропія є функцією стану системи, то вона повинна однаково змінюватись при оборотному і необоротному процесах між тими самими вихідним і кінцевим станами. В той же час, випадку необоротного процесу, зміну ентропії вже ***не можна*** рахувати за формулою $dS_{\text{сист}} = \frac{\delta Q^{\text{необор}}}{T}$, оскільки ***у випадку необоротного процесу в системі виникає власна додаткова розупорядкованість***, яка не пов'язана з переданням системі теплоти від оточення. Власне, саме цим зростанням розупорядкованості, або іншими словами, виробництвом ентропії всередині системи пояснюється необоротність процесу. Для необоротного процесу можна записати:

$$dS^{\text{сист}} > \frac{\delta Q^{\text{необорот}}}{T}. \qquad (3.6)$$

Типовим прикладом необоротного процесу може бути ізотермічне розширення ідеального газу у вакуум. При цьому температура газу, а значить і його внутрішня енергія не змінюються, ніякої роботи газ не здійснює. Отже, у відповідності з першим законом термодинаміки,

ніякої теплоти газ від оточення не отримує ( $\delta Q = 0$ ). В той же час, за рахунок збільшення об'єму системи її здатність розсіювати енергію і, відповідно, ентропія відчутно зростають ( $dS > 0$ ).

Як можна розрахувати зміну ентропії для необоротних процесів, зокрема, в цьому випадку? Для цього треба скористатися тим, що ентропія є функцією стану системи, і ***замінити необоротний процес***, для якого треба зробити розрахунок, ***відповідною сукупністю оборотних, що перебігають між тими ж вихідним та кінцевим станами***. Так, для випадку розширення газу у вакуум від об'єму $V_1$ до об'єму $V_2$ можна порахувати ентропію для відповідного оборотного розширення газу при тій же температурі (користуючись виразом (2.21) для теплоти оборотного процесу). Оскільки вихідний і кінцевий стани однакові, то і зміна ентропії системи в цих випадках буде однаковою.

Формули (3.4) та (3.6) можна об'єднати в одну і записати її як:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} . \qquad (3.7)$$

Знак "$>$" відноситься до необоротних процесів, а знак "$=$" до оборотних. Ця формула носить назву ***нерівності Клаузіуса***, і вона фактично є ***математичним виразом другого начала термодинаміки***. Якщо розглянути ізольовану систему, яка не обмінюється теплотою з оточенням, то нерівність Клаузіуса перетворюється на:

$$dS^{\text{ізол}} \geq 0 . \qquad (3.8)$$

Цей запис є також виразом другого закону термодинаміки, одним з формулювань якого може бути таке: ***в ізольованій системі самочинно ідуть лише ті процеси, що супроводжуються збільшенням ентропії***.

Відзначимо, що коли ентропія ізольованої системи досягає максимуму (чому з математичної точки зору відповідає запис $dS = 0$ ), то система переходить в стан термодинамічної рівноваги, в якому може існувати нескінченно довго, і з якого сама без дії зовнішніх чинників вийти не може.

Наведемо ще кілька класичних формулювань другого закону термодинаміки. Наприклад: ***теплота не може самочинно переходити від більш холодного тіла до більш нагрітого***. Або: ***в***

***циклічному процесі теплота, отримана від гарячого джерела не може бути повністю переведена в роботу*** (мається на увазі без передачі частини тепла холодильнику). Зміст останнього твердження полягає в тому, що для отримання впорядкованого спрямованого руху (роботи) з невпорядкованого руху (теплоти) необхідно цей останній організувати. Саме для цього і потрібен холодильник, адже перехід теплоти від більш гарячого до більш холодного тіла утворює ***спрямований*** потік теплоти, за рахунок якого можна виконати роботу.

Звернемо увагу на те, що при обговоренні другого начала термодинаміки до розгляду залучаються поняття розсіювання енергії, впорядкованості і невпорядкованості руху частинок, розупорядковуючого впливу теплоти. Все це дає підстави пов'язати ентропію з мірою невпорядкованості системи і ***дати визначення ентропії як міри молекулярного хаосу***.

Кількісно оцінити молекулярну невпорядкованість можна на основі статистичного підходу, залучаючи математичний апарат теорії імовірностей. Цей підхід застосовується в статистичній термодинаміці, деякі питання якої розглядаються в розділі 7.

## 3.2. Зміна ентропії системи в різних процесах

**Зміна ентропії при нагріванні.** Формули (3.4) та (3.5) є основою для розрахунків зміни ентропії будь-яких систем в найрізноманітніших процесах. Розглянемо спочатку обчислення змін ентропії при нагріванні. Якщо нагрівання здійснюється при сталому тиску, то теплота $\delta Q_P$, що переходить до системи, завжди дорівнює зміні ентальпії системи $dH = C_P dT$, незалежно від того, оборотний процес, чи ні. Тому як би не проводилось нагрівання при сталому тиску – оборотно чи необоротно – зміну ентропії системи завжди можна підрахувати за формулою:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT . \qquad (3.9)$$

Аналогічно підраховують зміну ентропії системи при ізохорному нагріванні:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \qquad (3.10)$$

**Зміна ентропії при фазовому переході.** Якщо речовина плавиться, кипить або переходить з однієї кристалічної модифікації в іншу, її впорядкованість змінюється. Якщо в однокомпонентній системі ***дві фази знаходяться в рівновазі***, (наприклад, лід – вода, або вода – пара), то певному значенню зовнішнього тиску відповідає певна постійна температура фазового переходу. При сталому тиску і температурі перехід деякої кількості речовини з однієї фази в іншу може відбуватись практично оборотно, причому теплота такого переходу дорівнюватиме $\Delta H_{\text{ф.п.}}$. Тоді з формули (3.5) випливає такий вираз для обчислення зміни ентропії при фазовому переході:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} . \qquad (3.11)$$

Цей вираз підходить і в тому випадку, коли фазове перетворення відбувається необоротно, але система все ж знаходиться при рівноважній температурі фазового переходу. Якщо ж фазовий перехід відбувається за нерівноважних умов, коли одна фаза стійкіша за іншу, ентропію процесу вже не можна розраховувати за формулою (3.11), процес слід розбивати на кілька стадій, які можна провести оборотно (див. Приклад 3). Ці стадії включають в себе переведення системи до рівноважних умов фазового переходу, власне фазовий перехід при рівноважних умовах, а також подальше повернення системи до вихідних умов.

**Зміна ентропії при ізотермічному розширенні (стисненні) ідеального газу.** Зміна ентропії при оборотному ізотермічному розширенні 1 моль газу може бути обчислена (з урахуванням того, що $\delta Q^{\text{оборот}} = -\delta W^{\text{оборот}} = \frac{RT}{V} dV$ ) таким чином:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} . \qquad (3.12)$$

Як вказувалось раніше, у випадку необоротного ізотермічного розширення ідеального газу зміна ентропії обчислюється за цією ж формулою.

**Зміна ентропії при ізотермічному змішуванні ідеальних газів.**

Якщо привести в контакт два гази, що знаходяться ***при однакових температурі і тиску*** (наприклад, прибравши перетинку між ними), то вони будуть самочинно дифундувати один в одний, поки суміш не стане однорідною. Таке змішування ідеальних газів є зазвичай необоротним, його рушійною силою є саме продукування ентропії всередині системи. Ентропію такого необоротного процесу можна обчислити, якщо уявити оборотний шлях, яким можна провести змішування газів. На рис.3 зображено можливу схему його реалізації. Спочатку гази займають кожен свій об'єм, і кожен відділений від іншого поршнями, причому поршні напівпроникні: поршень I пропускає молекули газу 1, але не пропускає молекули газу 2, а поршень II, навпаки, є проникний для газу 2 і непроникним для газу 1.

Положення поршнів врівноважено відповідним зовнішнім тиском. Якщо зовнішні тиски на поршні зробити на нескінченно малу величину меншими за внутрішні тиски газів, то кожен з газів буде незалежно один від одного розширюватись, доки вони не займуть весь об'єм посудини ( $V_1 + V_2$ ). Процес в цьому випадку задовольняє умовам оборотності, а зміну ентропії можна підрахувати як суму незалежних змін ентропій газу 1 і газу 2:

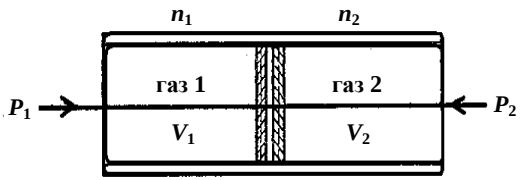



Рис.3. Схема реалізації оборотного ізотермічного змішування двох ідеальних газів

$$\Delta S_{\text{зміш}} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \qquad (3.13)$$

де $n_1$ і $n_2$ – кількості молів, відповідно газу 1 і газу 2. Цю формулу можна перетворити з урахуванням того, що для ідеального газу об'ємні частки дорівнюють мольним часткам (тиск в кожному об'ємі до і після змішування однаковий). Тоді отримаємо:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \qquad (3.14)$$

або для 1 моля суміші двох газів:

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \qquad (3.15)$$

Тут $x_1$, $x_2$ – мольні частки компонентів 1 і 2. Останню формулу можна також розширити на суміш довільної кількості компонентів:

$$\Delta S = -R\sum_i x_i \ln x_i \ . \qquad (3.16)$$

Наведена вище формула є дуже важливою для подальшого визначення хімічних потенціалів компонентів в багатокомпонентних газових сумішах, ідеальних розчинах тощо.

## 3.3. Абсолютні значення ентропії. Постулат Планка

Експериментальні вимірювання теплоємностей речовин при дуже низьких температурах поблизу абсолютного нуля показують швидке виродження теплового руху за цих умов. Мається на увазі, що теплоємності різних речовин швидко прямують до нуля (швидше, ніж прямує до нуля власне температура), причому є серйозні теоретичні і експериментальні свідчення на користь того, що залежність низькотемпературної теплоємності кристалів від температури в переважній більшості випадків можна описати кубічною параболою:

$$C_V = aT^3, \qquad (3.17)$$

де $a$ – певна константа. Тобто, виконується так званий “закон кубів” Дебая (за ім’ям вченого, який теоретично обґрунтував цю залежність).

Крім того, завдяки ретельним вимірюванням теплоємностей поблизу абсолютного нуля температур було встановлено, що зміна ентропії при багатьох реакціях за участю лише твердих речовин (припустимо, переходах з однієї кристалічної модифікації в іншу) прямує до нуля. Якщо розглянути, наприклад, фазовий перехід сірка моноклінна → сірка ромбічна, то для нього ситуація виглядатиме таким чином:

$$S^{\text{мон}}(T) - S^{\text{ромб}}(T) = S^{\text{мон}}(0) - S^{\text{ромб}}(0) + \int_0^T \frac{C_P^{\text{мон}}(T) - C_P^{\text{ромб}}(T)}{T} dT \quad (3.18)$$

і в межах експериментальної похибки знайдено, що різниця $S^{\text{мон}}(0) - S^{\text{ромб}}(0)$ прямує до нуля. Тобто, ентропія двох різних кристалічних форм стає однаковою при абсолютному нулі. Звідси логічно прийняти, що кожна з цих ентропій прямує до нуля. Таке положення, в принципі, узгоджується з уявленням про абсолютно

впорядковане ідеальне кристалічне тіло, яке практично не має можливостей розсіювати енергію при 0 К. В рамках класичної термодинаміки це положення називається ***постулатом Планка***, або ***третім началом термодинаміки: ентропія індивідуальної ідеально сформованої кристалічної речовини при абсолютному нулі дорівнює нулеві***. Постулат Планка знаходить своє теоретичне обґрунтування в рамках статистичної термодинаміки.

Базуючись на постулаті Планка, можна знаходити абсолютні значення ентропій індивідуальних речовин проводячи дослідження їх теплоємності при різних температурах та інтегруючи отримані залежності у вигляді функції $\frac{C_P}{T}(T)$. Якщо речовина при деякій температурі $T_{\text{ф.п.}}$ переходить з однієї стабільної кристалічної модифікації в іншу, а також плавиться при $T_{\text{пл}}$ та кипить при $T_{\text{кип}}$, то її стандартна ентропія при температурі вищій $T_{\text{кип}}$ становитиме:

$$S_T^{\circ} = \int_0^{T_{\text{ф.п.}}} \frac{C_{P\,(\text{тв}_1)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{P\,(\text{тв}_2)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{P\,(\text{рід})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T} \frac{C_{P\,(\text{г})}}{T} dT \quad . \qquad (3.19)$$

Якщо відомі абсолютні ентропії речовин, то можна розрахувати зміну ентропії в хімічній реакції як різницю ентропій продуктів і реагентів реакції з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів. Тобто, для гіпотетичної реакції $a\text{A} + b\text{B} = d\text{D} + f\text{F}$ стандартна зміна ентропії становить:

$$\Delta S^{\circ} = dS^{\circ}(D) + fS^{\circ}(F) - bS^{\circ}(B) - aS^{\circ}(A)\,). \qquad (3.20)$$

### 3.4. Зміна ентропії оточення. Загальна зміна ентропії системи і оточення

***Напрямок перебігу*** процесів в ***ізольованій системі визначається зростанням ентропії*** системи, тобто її здатності розсіювати енергію. В той же час ***ентропія оточення ніяк не змінюється***, тому що оточення не отримує від ізольованої системи і не передає їй ніякої теплоти.

А що буде критерієм самочинності перебігу процесу в неізольованій системі? Раніше стверджувалось, що зміна ентропії системи однакова незалежно від того, оборотний чи необоротний процес відбувається. Тоді чим відрізняються оборотний і необоротний процеси один від одного? Справа виявляється в тому, що в ***оборотному і необоротному процесах по-різному змінюється ентропія оточення*** і, відповідно, ***загальна ентропія*** системи і оточення $S_\Sigma$. Розглянемо це питання докладніше.

Спочатку вирішимо питання про те, як можна розрахувати ентропію оточення. Оточення, порівняно з системою, є величезним резервуаром, об'єм якого ніколи не змінюється при переході теплоти від нього до системи чи від системи до нього. Тому будь-яка кількість теплоти, що перейшла від системи до оточення, може розглядатись як така, що перейшла до нього за умови сталого об'єму, а значить може бути прирівняна до зміни внутрішньої енергії оточення. Тобто, $\delta Q_V^{\text{оточ}} = dU^{\text{оточ}}$. При цьому ***не має значення***, переходила ця теплота внаслідок ***оборотного чи необоротного*** процесу в системі, тому що $\delta Q_{\text{обор}}^{\text{оточ}} = dU^{\text{оточ}}$ і $\delta Q_{\text{необор}}^{\text{оточ}} = dU^{\text{оточ}}$, а значить $\delta Q_{\text{обор}}^{\text{оточ}} = \delta Q_{\text{необор}}^{\text{оточ}}$. І в обох випадках ця теплота йде на збільшення невпорядкованості оточення. Тобто, ***зміну ентропії оточення завжди*** можна обчислювати за формулою

$$dS^{\text{оточ}} = \frac{\delta Q^{\text{оточ}}}{T^{\text{оточ}}}, \tag{3.21}$$

незалежно від способу, яким відбувався перехід $\delta Q$. Якщо температура оточення майже не змінюється внаслідок отримання ним теплоти від системи, то можемо проінтегрувати останній вираз і отримати:

$$\Delta S^{\text{оточ}} = \frac{Q^{\text{оточ}}}{T^{\text{оточ}}}. \tag{3.22}$$

Тепер розглянемо, як змінюється ***загальна ентропія*** системи і оточення $S_\Sigma$ внаслідок перебігу оборотного та необоротного процесів в неізольованій системі. Найзручніше це розглянути на вже добре знайомому нам процесі ізотермічного розширення ідеального газу. Зміна внутрішньої енергії системи і при оборотному, і при

необоротному розширенні дорівнює 0, зміна ентропії системи в обох випадках однакова і дорівнює $R\ln\frac{V_2}{V_1}$.

Якщо розширення відбувається оборотно, то система виконує максимальну роботу $W=-RT\ln\frac{V_2}{V_1}$, причому виконує її за рахунок теплоти, яку отримує з оточення. Отже $Q^{\text{оточ}}=-Q^{\text{сист}}=W=-RT\ln\frac{V_2}{V_1}$, а зміна ентропії оточення відповідно становить $\Delta S^{\text{оточ}}=-R\ln\frac{V_2}{V_1}$. Тоді для зміни ***загальної ентропії в оборотному процесі*** маємо:

$$\Delta S_{\Sigma}=\Delta S^{\text{сист}}+\Delta S^{\text{оточ}}=0. \qquad (3.23)$$

Якщо ж газ розширюється необоротно, наприклад, у вакуум, то система роботу не виконує, теплоту від оточення не отримує, а отже $Q^{\text{оточ}}=0$, і зміна ентропії $\Delta S^{\text{оточ}}$ також дорівнює 0. А загальна ***зміна ентропії*** в такому ***необоротному процесі*** становить

$$\Delta S_{\Sigma}=\Delta S^{\text{сист}}+\Delta S^{\text{оточ}}=R\ln\frac{V_2}{V_1}>0. \qquad (3.24)$$

Власне, на цьому прикладі ми продемонстрували ***загальний критерій, за яким відрізняються оборотні рівноважні процеси і самочинні необоротні процеси***. Таким критерієм є ***зміна загальної ентропії*** системи і оточення $S_{\Sigma}$. При самочинному необоротному перебігу процесу в системі $\Delta S_{\Sigma}>0$. При перебігу рівноважного оборотного процесу в системі $\Delta S_{\Sigma}=0$.

**Задачі до підрозділів 3.1 – 3.4.**

**Приклади розв’язку завдань**

**Приклад 1.** Знайдіть зміну ентропії одного моля гелію при його розширенні від об’єму 2 л при тиску 5 атм до об’єму 10 л при тиску 2 атм.

*Розв’язок.*

Сумарний процес розширення газу можна розділити на дві стадії:

1) ізобарне нагрівання ( $P = 5$ атм), при якому об'єм змінюється від 2 до 10 л, 2) ізохорне охолодження, при якому тиск зменшується від 5 до 2 атм. Оскільки ентропія є функцією стану, то $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ .

При умові $P = \text{const}$ : $\Delta S_1 = n \cdot C_P \cdot \ln(T_2/T_1) = n \cdot C_P \cdot \ln(V_2/V_1)$

$\Delta S_1 = 2,5 \cdot 8,314 \cdot \ln(10/2) = 33,45$ Дж·К$^{-1}$.

При умові $V = \text{const}$ : $\Delta S_2 = n \cdot C_V \cdot \ln(T_2/T_1) = n \cdot C_V \cdot \ln(P_2/P_1)$

$\Delta S_2 = 1,5 \cdot 8,314 \cdot \ln(2/5) = -11,43$ Дж·К$^{-1}$.

$\Delta S = 33,45 - 11,43 = 22,02$ Дж·К$^{-1}$.

Слід відзначити, що сумарний процес можна розділити на стадії іншим чином – кінцевий результат не зміниться (бо ентропія – функція стану).

Наприклад, розділимо сумарний процес на інші дві стадії: 1) ізотермічне розширення, при якому об'єм змінюється від 2 до 10 л, 2) ізохорне нагрівання, при якому тиск зростає до 2 атм.

1) При $T = \text{const}$ : $\Delta S_1 = nR \ln(V_2/V_1) = 8,314 \cdot \ln(10/2) = 13,38$ Дж·К$^{-1}$.

Кінцевий тиск, що досягається при цьому становить: $P_2 = P_1 V_1 / V_2 = 5 \cdot 2/10 = 1$ атм.

2) При $V = \text{const}$ : $\Delta S_2 = n \cdot C_V \cdot \ln(P_3/P_2) = 3/2 \cdot 8,314 R \cdot \ln(2/1) =$ $= 8,64$ Дж·К$^{-1}$. $\Delta S = 13,38 + 8,64 = 22,02$ Дж·К$^{-1}$

**Приклад 2.** Розрахуйте зміну ентропії при додаванні 150 г льоду з температурою –25°С до 1000 г води при 25°С, що знаходиться в ізольованій посудині. Прийміть, що теплоємності води і льоду становлять 75,5 та 37,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, відповідно, а мольна теплота плавлення льоду дорівнює 6 кДж·моль$^{-1}$ при 0°С.

*Розв'язок.*

Спочатку знайдемо рівноважну температуру, яка встановиться в системі. Для цього запишемо (згідно з першим законом термодинаміки для ізольованої системи) *рівняння теплового балансу*:

$$Q_{\text{лід}} + Q_{\text{вода}} = 0$$

де $Q_{\text{лід}}$ – теплота, яка необхідна для того щоб нагріти лід, розплавити його і нагріти отриману з нього воду до рівноважної температури $T_{\text{к}}$, а $Q_{\text{вода}}$ – теплота, яка втрачається водою при її

охолоджені до $T_к$. Запишемо вирази для $Q_{лід}$ та $Q_{вода}$ в явному вигляді:

$$n_{лід}\left(C_{P(лід)}\cdot(273-248)+\Delta H_{пл}+C_{P(вода)}\cdot(T_к-273)\right)=-n_{вода}\left(C_{P(вода)}\cdot(T_к-298)\right);$$

$$8,333\cdot(37,4\cdot(273-248)+6000+75,5\cdot(T_к-273))=-55,556\cdot 75,5\cdot(T_к-273)$$

звідки $T_к = 282,9$ К.

Сумарна зміна ентропії системи $\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3+\Delta S_4$, де $\Delta S_1$ – зміна ентропії при нагріванні 150 г льоду від 248 К до температури плавлення; $\Delta S_2$ – зміна ентропії при плавленні льоду; $\Delta S_3$ – зміна ентропії при нагріванні отриманої з льоду води до $T_к$; $\Delta S_4$ – зміна ентропії при охолоджені 1 кг води від 298 К до $T_к$. Розрахунок цих внесків проводимо за формулами (3.9) та (3.11).

$$\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=8,333\cdot(37,4\cdot\ln\ (273/248)\ +\ 6000/273+$$
$$+\ 75,5\cdot\ln\ (282,9/273))=\ 235,5\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\Delta S_4=55,56\cdot 75,5\cdot\ln\ (282,9/298))=-218,1\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\Delta S=235,5-218,1=17,4\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1};$$

$\Delta S>0$, система ізольована, значить, процес самочинний.

**Приклад 3.** Розрахуйте зміну ентропії при замерзанні 1 моль переохолодженої $H_2O$ за температури –7 °С. Теплота плавлення льоду при температурі 0 °С складає 6008 Дж·моль$^{-1}$. Теплоємність льоду становить 37,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а теплоємність води - 75,3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Поясніть чому процес замерзання іде самочинно, хоча ентропія системи зменшується.

*Розв'язок.*

Для розрахунку змін ентропії при необоротному процесі замерзання води при -7°С не можна безпосередньо скористатися формулою (3.11) для рівноважних фазових переходів. Замінимо нерівноважний процес сукупністю стадій між тим самим початковим і кінцевим станами системи, кожну з яких можна провести оборотно, а саме:

1) нагрівання переохолодженої води від –7 °С до 0 °С,
2) кристалізація води при 0 °С,
3) охолодження льоду від 0 °С до –7 °С.

Оскільки ентропія є функцією стану системи, то зміна ентропії при необоротному процесі кристалізації буде дорівнювати сумі змін на кожній із стадій: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

Таким чином:

$\Delta S_1 = 75,3 \cdot \ln\ (273/266) = 1,96$ Дж·К$^{-1}$,

$\Delta S_2 = -6008/273 = -22,01$ Дж·К$^{-1}$,

$\Delta S_3 = 37,4 \cdot \ln\ (266/273) = -0,97$ Дж·К$^{-1}$,

а $\Delta S = -21,02$ Дж·К$^{-1}$.

Ентропія системи при кристалізації, природно, зменшується. Але оскільки при кристалізації води відбувається теплообмін з навколишнім середовищем, то систему не можна вважати ізольованою, і для неї критерій самочинного перебігу процесів $\Delta S^{\text{ізол}} > 0$ неприйнятний.

Щоб зробити висновок про самочинність процесу слід розглянути систему разом з оточенням.

Враховуючи, що $\Delta S^{\text{оточ}} = Q^{\text{оточ}}/T = -Q^{\text{сист}}/T = \Delta H_{\text{пл}}/T$ при будь-якій температурі $T$, за якої відбувається процес, отримуємо $\Delta S^{\text{оточ}} = \Delta H_{\text{пл},266}/266$, а за законом Кірхгофа $\Delta H_{\text{пл},266}$ становить

$$\Delta H_{266} = \Delta H_{273} + \int_{273}^{266} \Delta C_P \mathrm{d}T = 6008 + \int_{273}^{266} (37,4 - 75,3)\mathrm{d}T = 5742,7 \text{ Дж.}$$

$\Delta S^{\text{оточ}} = 21,59$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_\Sigma = -21,02 + 21,59 = 0,57$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_\Sigma > 0$.

Отже, кристалізація переохолодженої води є самочинним процесом.

**Приклад 4**. Розрахуйте $\Delta S^{\text{o}}$ та $\Delta H^{\text{o}}$ для реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ри 500 К, якщо відомі стандартна ентальпія утворення та абсолютні значення ентропії речовин при 298 К: $\Delta H^{\text{o}}_{\text{f, }298}(NH_3) = -46,19$ кДж·моль$^{-1}$, $S^{\text{o}}_{298}(NH_3) = 192,5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $S^{\text{o}}_{298}(H_2) = 130,68$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $S^{\text{o}}_{298}(N_2) = 191,61$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Залежність мольних теплоємностей від температури (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) має такий вигляд:

$C_P(H_2) = 29,066 - 0,836 \cdot 10^{-3}T + 20,117 \cdot 10^{-7}T^2$,

$C_P(N_2) = 26,984 - 5,91 \cdot 10^{-3}T - 3,377 \cdot 10^{-7}T^2$,

$C_P(NH_3) = 25,895 - 33,0 \cdot 10^{-3}T - 30,46 \cdot 10^{-7}T^2$.

*Розв'язок.*

Для реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ при 298 К

$\Delta H^o_{298} = 2\Delta H^o_{f,\,298}(NH_3) = -92,38$ кДж,

$\Delta S^o_{298} = 2S^o_{298}(NH_3) - 3S^o_{298}(H_2) - S^o_{298}(N_2) = 2\cdot 192,5 - 3\cdot 130,68 - 191,61$

$\Delta S^o_{298} = -198,65$ Дж·К$^{-1}$

$\Delta C_P = 2C_P(NH_3) - 3C_P(H_2) - C_P(N_2)$

$\Delta C_P = -62,392 - 57,582\cdot 10^{-3}T - 117,894\cdot 10^{-7}T^2$ Дж·К$^{-1}$

$$\Delta H^o_{500} = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^{500} \Delta C_P \mathrm{d}T =$$

$$= -92380 - \int_{298}^{500} 62,392\mathrm{d}T + \int_{298}^{500} 57,582\cdot 10^{-3}T\,\mathrm{d}T - \int_{298}^{500} 117,894\cdot 10^{-7}T^2\,\mathrm{d}T =$$

$$= -92380 - 62,392\cdot(500-298) + 28,791\cdot 10^{-3}\cdot(500^2 - 298^2) -$$

$$-39,298\cdot 10^{-7}\cdot(500^3 - 298^3) = -110,0 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^o_{500} = \Delta S^o_{298} + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_P}{T}\mathrm{d}T =$$

$$= -198,65 + \int_{298}^{500} 62,392T^{-1}\mathrm{d}T + \int_{298}^{500} 57,582\cdot 10^{-3}\,\mathrm{d}T - \int_{298}^{500} 117,894\cdot 10^{-7}T\,\mathrm{d}T =$$

$$= -198,65 - 62,392\cdot\ln(500/298) + 57,582\cdot 10^{-3}\cdot(500-273) -$$

$$-58,923\cdot 10^{-7}\cdot(500^2 - 273^2) = -243,2 \text{ Дж·К}^{-1}$$

**Приклад 5**. Знайдіть $\Delta S^o$ та $\Delta H^o$ при нагріванні 1 моль NaCl від 0 °С до 1000 °С при постійному зовнішньому тиску, якщо залежності мольних теплоємностей кристалічної та розплавленої солі від температури мають вигляд: $C_{P(s)} = 45,94 + 16,32\cdot 10^{-3}T$ та $C_{P(liq)} = 66,53$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. NaCl плавиться при 800 °С, теплота його плавлення становить 31 кДж·моль$^{-1}$.

*Розв'язок.*

Процес нагрівання NaCl від 0 °С до 1000 °С при постійному зовнішньому тиску можна розділити на кілька стадій:

1) нагрівання кристалічної NaCl від 273 К до 1073 К,

2) плавлення солі при 1073 К,
3) нагрівання розплаву NaCl від 1073 К до 1273 К.
Таким чином, $\Delta S = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$; $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

$$\Delta H^{\circ} = \int_{273}^{1073} (45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} T)\mathrm{d}T + 31000 + \int_{1073}^{1273} 66,53\mathrm{d}T,$$

$$\Delta S^{\circ} = \int_{273}^{1073} (\frac{45,94}{T} + 16,32 \cdot 10^{-3})\mathrm{d}T + \frac{31000}{1073} + \int_{1073}^{1273} \frac{66,53}{T}\mathrm{d}T$$

$\Delta H^{\circ} = 89,85$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S^{\circ} = 116,2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

**Приклад 6**. Один моль He при 100 °С і тиску 1 атм змішують з 0,5 молями Ne при 0 °С і тиску 1 атм. Визначте зміну ентропії, якщо кінцевий тиск становить 1 атм і система не має теплообміну з навколишнім середовищем.
*Розв'язок.*
Процес змішування можна розділити на дві умовні стадії:
1) вирівнювання температури при сталому тиску 1 атм,
2) ізотермічне змішування при сталому загальному тиску.
Сумарна зміна ентропії є сумою змін кожної розглянутої стадії $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$. Для того, щоб знайти рівноважну температуру $T_к$ складаємо рівняння теплового балансу:
$n_{He}\left(C_{P(He)}(373 - T_к)\right) = n_{Ne}\left(C_{P(Ne)} \cdot (T_к - 273)\right)$. Враховуючи, що $C_P(\mathrm{Ne}) = C_P(\mathrm{He})$, отримуємо $1 \cdot (373 - T_к) = 0,5 \cdot (T_к - 273)$,
звідки $T_к = 339,7$ К.

$$\Delta S_1 = 2,5R \cdot \ln(339,7/373) + 0,5 \cdot 2,5R \cdot \ln(339,7/273) =$$
$$= -1,95 + 2,27 = 0,32 \text{ Дж·К}^{-1}$$

При ізотермічному змішуванні за умови сталого тиску зміну ентропії можна розрахувати за формулою (3.15) як $\Delta S = -n_{\Sigma} R(x_{He} \ln x_{He} + x_{Ne} \ln x_{Ne})$, де $x_{He}, x_{Ne}$ – мольні частки газів у кінцевій суміші, а $n_{\Sigma}$ – загальна кількість молей.

$$\Delta S_2 = 1,5R \cdot (0,667 \cdot \ln(0,667) + 0,333 \cdot \ln(0,333)) = 7,94 \text{ Дж·К}^{-1}.$$
$$\Delta S = 0,32 + 7,94 = 8,26 \text{ Дж·К}^{-1}.$$

**Приклад 7**. Один моль $N_2$ при 500 К і тиску 1 атм змішують із 2 моль Ne при 300 К і тиску 2 атм. Визначте зміну ентропії, якщо кінцевий

об'єм газів є сумою початкових. При розв'язку завдання врахувати відсутність теплообміну з навколишнім середовищем.

*Розв'язок.*

Процес змішування також можна розділити на дві умовні стадії, але враховуючи, що гази знаходяться при різних тисках, ці стадії зручно вибрати іншими, а саме: 1) вирівнювання температури при сталому об'ємі, 2) ізотермічне змішування при сталому сумарному об'ємі системи.

Кінцеву температуру при ізохорному процесі вирівнювання температури знаходимо із рівняння теплового балансу

$$n_{N_2}\left(C_{V(N_2)}(500-T_к)\right)=-n_{Ne}\left(C_{V(Ne)}\cdot(T_к-300)\right)$$

$$-1\cdot\left(2{,}5R\cdot(T_к-500)\right)=2\cdot\left(1{,}5R\cdot(T_к-300)\right).\ T_к=390{,}9\,К.$$

Зміну ентропії знаходимо для оборотного ізохорного процесу для кожного з газів:

$$\Delta S_1=2{,}5R\cdot\ln(390{,}9/500)+2\cdot1{,}5R\cdot\ln(390{,}9/300)=1{,}49\ Дж\cdot К^{-1}.$$

Ентропію ізотермічного змішування розраховуємо за рівнянням (3.13), і, враховуючи, що тиск в різних об'ємах газу був різним до і після змішування, відношення об'ємів у відношення мольних часток не переводимо:

$$\Delta S=R(n_1\ln\frac{V_{N_2}+V_{Ne}}{V_{N_2}}+n_2\ln\frac{V_{N_2}+V_{Ne}}{V_{Ne}}).$$

$$V_{N_2}=500\cdot1\cdot8{,}314/101330=41{,}02\cdot10^{-3}\ м^3;$$

$$V_{Ne}=300\cdot2\cdot8{,}314/202660=24{,}61\cdot10^{-3}\ м^3.$$

$$\Delta S_2=R\cdot\ln(65{,}63/41{,}02)+2R\cdot\ln(65{,}63/24{,}61)=20{,}22\ Дж\cdot К^{-1}.$$

$$\Delta S=1{,}49+20{,}22=21{,}71\ Дж\cdot К^{-1}.$$

***Завдання***

**1.** Ідеальна машина Карно працює в інтервалі температур від 200 до 300 К, виконуючи при цьому роботу -83,8 Дж. Яку кількість теплоти ця машина забирає у нагрівача, і яку кількість теплоти вона віддає навколишньому середовищу? Який її ККД?

($Q_{300}=251{,}4$ Дж, $Q_{300}=167{,}6$ Дж, $\eta=33{,}3$ %).

**2**. Згідно з циклом Карно, при початковій температурі 348 К моль $H_2$ спочатку ізотермічно розширюють у два рази за об'ємом ($V_2 = 2V_1$). Згодом знову розширюють ще у два рази адіабатично ($V_3 = 2V_2$). Далі водень стискують до такого об'єму ($V_4$), щоб за допомогою подальшого адіабатичного стискування повернутись до початкового об'єму ($V_1$). Обчисліть роботу на кожному етапі та ККД циклу.

($W_{12} = -2006$ Дж, $W_{23} = -W_{41} = -1752$ Дж, $W_{34} = 1519$ Дж, $\eta = 24,2$ %).

**3**. Запропонуйте циклічний процес з 1 моль ідеального одноатомного газу, який складається із чотирьох оборотних процесів. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії, ентальпії, а також поглинуту і віддану теплоти та роботу, що виконується в цьому циклі. Порівняйте його ККД із циклом Карно, який працює за такої ж різниці температур.

**4**. Стандартна ентропія золота при 25°С $S^{o}_{298} = 47,4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. При нагріванні до 484°С ентропія золота збільшується в 1,5 рази. До якої температури потрібно охолодити золото, щоб його стандартна ентропія була в два рази менша, ніж при 25°С? Прийняти, що теплоємність золота не залежить від температури.

(117,3 К).

**5**. Розрахуйте значення $\Delta U$, $\Delta H$, $\Delta S$, $W$, $Q$ для процесів а) оборотного ізотермічного стиснення азоту від 8 до 1 м$^3$, б) оборотного адіабатичного стиснення азоту від 8 до 1 м$^3$. Початкові умови, при яких знаходяться азот – температура 273 К, тиск 90 кПа.

( а) $W = -Q = 1497$ кДж, $\Delta S = -5,48$ кДж·К$^{-1}$, $\Delta H = \Delta U = 0$;

б) $\Delta S = Q = 0$, $W = \Delta U = 2335$ кДж, $\Delta H = 3269$ кДж).

**6**. 1 моль Ar при 25 °С і тиску 1 атм змішують з 2 моль $N_2$ при 300 °С і тиску 1 атм. Визначте зміну ентропії в процесі змішування, якщо кінцевий тиск становить 1 атм і немає теплообміну з навколишнім середовищем.

(18,8 Дж·К$^{-1}$).

**7**. Обчисліть зміну ентропії, внутрішньої енергії та ентальпії при нагріванні 16 кг $O_2$ (газ вважати ідеальним двохатомним газом) від 273 до 373 К: а) при ізохорному процесі; б) при ізобарному процесі; в) при адіабатичному процесі. Поясніть отриманий результат.

( а) $\Delta S = 3,244$ кДж·К$^{-1}$, $\Delta U = 1039,3$ кДж; $\Delta H = 1455$ кДж;

б) $\Delta S = 4,541$ кДж·К$^{-1}$, $\Delta U = 1039,3$ кДж; $\Delta H = 1455$ кДж;
в) $\Delta S = 0$ кДж·К$^{-1}$, $\Delta U = 1039,3$ кДж; $\Delta H = 1455$ кДж).

**8**. Два літри аргону, що перебувають при температурі 373 К і тиску $1,96 \cdot 10^5$ Па, нагрівають а) до досягнення об'єму 12 л при сталому зовнішньому тиску; б) до досягнення тиску $11,76 \cdot 10^5$ Па при сталому об'ємі; в) до тиску $3,92 \cdot 10^5$ Па при об'ємі 6 літрів. Розрахуйте зміну ентропії системи для всіх запропонованих випадків.

( а) 4,71 Дж·К$^{-1}$; б) 2,82 Дж·К$^{-1}$; в) 3,98 Дж·К$^{-1}$).

**9**. Стандартна ентропія алмазу при 25 ºС $S^{o}_{298} = 2,38$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. При нагріванні до 167°С ентропія алмазу збільшується вдвічі. До якої температури потрібно нагріти алмаз, щоб його стандартна ентропія була в втричі більша, ніж при 25°С? Прийняти, що теплоємність алмазу не залежить від температури.

(649,4 К)

**10**. Розрахуйте зміну ентропії при змішуванні 5 кг води при температурі 80ºС з 10 кг води при 20ºС, якщо питома теплоємність $C_P(\mathrm{H_2O}) = 4,184$ кДж·К$^{-1}$·кг$^{-1}$.

(246,8 Дж·К$^{-1}$).

**11**. Розрахуйте зміну ентропії при додаванні 200 г води з температурою 90°С до 200 г льоду при 0°С. Прийміть, що теплоємність води $C_P = 75,5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, мольна теплота плавлення льоду становить 6,01 кДж·моль$^{-1}$ при 0°С.

(36 Дж·К$^{-1}$).

**12**. Розрахуйте зміну ентропії при додаванні 1 кг льоду з температурою –25°С до 100 г води при 25°С, що знаходиться в ізольованій посудині. Прийміть, що теплоємності води і льоду становлять 75,5 та 37,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, відповідно, а мольна теплота плавлення льоду дорівнює 6 кДж·моль$^{-1}$ при 0°С.

(100 Дж·К$^{-1}$).

**13**. Десятилітровий балон, який містить азот, сполучений через трубку із краном із 30 л балоном, що містить Не. Обидва гази знаходяться при температурі 298 К і тиску 1 атм. Кран відкривають і дають змогу газам ізотермічно змішатись до встановлення рівноваги. Згодом суміш газів нагрівають до температури 350 К. Знайдіть сумарну зміну ентропії даної системи.

(11,48 Дж·К$^{-1}$).

**14**. Один моль фторвуглецю розширюється оборотно та адіабатично до збільшення об'єму у два рази, порівняно із початковим. При цьому температура зменшується від 298,15 до 248,44 К. Знайдіть теплоємність при сталому об'ємі ($C_V$) для фторвуглецю. Розрахуйте $\Delta S$ при ізохорному нагріванні 2 моль фторвуглецю, що знаходяться при 298 К і тиску 1 атм, до температури, при якій тиск складає 1,5 атм.

($C_V = 31,6$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta S = 25,63$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**15**. Два шматочки льоду об'ємом по 8 см$^3$ кожний, що мають температуру –2°С, помістили в ізольовану ємність, що містить 300 г води з температурою 298 К. Розрахуйте зміну ентропії системи під час досягнення нею рівноважного стану. Для льоду $C_P = 37,4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, для рідкої води $C_P = 75,3$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta H_{пл} = 6,0$ кДж·моль$^{-1}$, $\rho_{лід} = 917$ кг·м$^{-3}$.

(1,24 Дж·К$^{-1}$).

**16**. В чайник налили 1,5 л води, температура якої 20°С, і залишили його нагріватися на деякий час без нагляду, внаслідок чого він повністю википів. Всі процеси проходили за нормального атмосферного тиску. Розрахуйте $\Delta U^o$, $\Delta H^o$, $\Delta S^o$ води в процесі нагрівання та випаровування. При 373 К $\Delta H_{вип} = 40,66$ кДж·моль$^{-1}$, теплоємність води вважати такою, що не змінюється в даному інтервалі температур і становить 75,5 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($\Delta S^o = 10,6$ кДж·К$^{-1}$, $\Delta U^o = 3631$ кДж, $\Delta H^o = 3890$ кДж).

**17**. Молярна теплоємність газоподібного $CH_4$ залежить від температури згідно з рівнянням: $C_P = 17,518 + 60,69 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Яке абсолютне значення матиме ентропія 1 літра метану при температурі 800 К і тиску 1 атм, якщо $S^o_{298}(CH_4) = 186,25$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

(3,56 Дж·К$^{-1}$).

**18**. Визначити зміну ентропії ста грамів води, що була взята при 273 К і перетворена у перегріту пару при 390 К за сталого зовнішнього тиску 1 атм. Відомо, що питома теплота випаровування $H_2O$ при температурі 373 К і тиску 1 атм становить 2263,8 Дж·г$^{-1}$,

$C_P(H_2O_{(liq)}) = 4,2$ Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$ та $C_P(H_2O_{(g)}) = 2,0$ Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$. Скільки теплоти необхідно при цьому затратити?

($Q = 271,8$ кДж, $\Delta S = 747$ Дж·К$^{-1}$).

**19**. В ізольованій посудині змішали 5 кг води при температурі 303 К і 1 кг льоду при 263 К. Обчислити зміну ентропії цієї ізольованої системі під час досягнення нею рівноважного стану, якщо теплота плавлення льоду при 273 К становить 334,6 кДж·кг$^{-1}$·, а теплоємності $C_P(H_2O_{(liq)}) = 4,2$ Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$, $C_P(H_2O_{(s)}) = 2,024$ Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$.

(98,9 Дж·К$^{-1}$).

**20**. Знайти зміну ентропії при ізотермічному стисненні 1 моль парів бензолу при 80ºС від тиску 0,4 атм. до 1 атм. з подальшою конденсацією та охолодженням вже рідкого бензолу до 60 ºС. Відомо, що мольна теплота випаровування $C_6H_6$ при 80ºС становить 30,88 кДж·моль$^{-1}$, а $C_P(C_6H_{6(liq)}) = 140,32$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

(–103,3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**21**. Як зміниться ентропія та ентальпія 1 моль моноклінної сірки при нагріванні її за сталого тиску 1 атм від 25 до 200 ºС. Відомо, що теплота плавлення сірки становить 1,72 кДж·моль$^{-1}$, а теплоємності $C_P(S_{(liq)}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T - 3,305 \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $C_P(S_{(s)}) = 23,64$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Температура плавлення моноклінної сірки становить 119,3ºС.

($\Delta H^o = 6,73$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S^o = 17,3$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**22**. Один моль $CH_2F_2$, який знаходився при температурі 273 К, нагріли при постійному тиску 1 атм до подвоєння його початкового об'єму. Розрахуйте $\Delta U^o$, $\Delta H^o$, $\Delta S^o$ у цьому процесі, якщо теплоємність дифторметану залежить від температури таким чином: $C_P = 20,26 + 7,59 \cdot 10^{-2} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($\Delta S^o = 34,8$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta U^o = 11,75$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^o = 14,02$ кДж·моль$^{-1}$).

**23.** Знайдіть зміну ентропії одного моля азоту при його розширенні від об'єму 4 л при тиску 6 атм до об'єму 8 л при тиску 4 атм.

(11,74 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**24.** Знайдіть зміну ентропії суміші, що містить по одному молю гелію і азоту, при її розширенні від об'єму 20 л при температурі 365,5 К до об'єму 30 л при температурі 274 К.

(–2,83 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**25**. Знайти зміну ентропії та ентальпії при нагріванні за сталого зовнішнього тиску (101330 Па) одного моля метанолу від 298 до температури $T$ (наведені в таблиці). Відомо, що теплота випаровування при нормальній температурі кипіння 337,7 К становить 1100,4 Дж·г$^{-1}$, $C_P(\mathrm{CH_3OH_{(liq)}}) = 81,7$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $C_P(\mathrm{CH_3OH_{(g)}})$=15,28+105,8·10$^{-3}T$ – 31,04·10$^{-6}T^2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

| № | $T$, К | Відповідь | | № | $T$, К | Відповідь | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta S^o$, Дж·К$^{-1}$ | $\Delta H^o$, кДж | | | $\Delta S^o$, Дж·К$^{-1}$ | $\Delta H^o$, кДж |
| 1 | 340 | 166,8 | 56,17 | 6 | 390 | 173,6 | 58,66 |
| 2 | 350 | 168,2 | 56,65 | 7 | 400 | 175,0 | 59,18 |
| 3 | 360 | 169,6 | 57,14 | 8 | 415 | 176,9 | 59,98 |
| 4 | 370 | 171,4 | 57,64 | 9 | 430 | 178,8 | 60,80 |
| 5 | 380 | 172,3 | 58,15 | 10 | 450 | 181,4 | 61,91 |

**26**. Два літри метану, що знаходяться під тиском 4 атм, і 4 л кисню при 20 атм переводяться у вакуумовану посудину об'ємом 3 л. Температура підтримується постійною і становить 25°С. Розрахуйте зміну ентропії в цьому процесі, якщо гази вважати ідеальними.

(–6,72 Дж·К$^{-1}$).

**27**. Моль метану, взятий при температурі 25°С і тиску 1 атм, нагрітий за постійного тиску до потроєння свого об'єму. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії, ентальпії та ентропії в цьому процесі, якщо теплоємність метану задається виразом: $C_P = 22,34 + 0,0481T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($\Delta S^o = 53,21$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta U^o = 25,45$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^o = 30,4$ кДж·моль$^{-1}$).

**28**. Один моль дифторметану, який знаходився при температурі 298 К, нагріли при постійному тиску 1 атм до збільшення його об'єму у три рази. Розрахуйте $\Delta U^o$, $\Delta H^o$, $\Delta S^o$ у цьому процесі, якщо теплоємність дифторметану залежить від температури таким чином: $C_P = 20,26 + 7,59 \cdot 10^{-2} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

($\Delta S^o = 67,5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta U^o = 34,08$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^o = 39,04$ кДж·моль$^{-1}$)

**29**. Визначити $\Delta S^{o}$ та $\Delta H^{o}$ при перетворені 180 г води, взятої при 0°С, до стану перегрітої пари при тиску 1 атм і температурі 130°С, якщо теплота випаровування при 373 К становить 2255 кДж·кг$^{-1}$. Теплоємність рідкої води становить 75,3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а пари $C_P = 30{,}13 + 11{,}3 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

( $\Delta H^{o} = 491{,}6$ кДж, $\Delta S^{o} = 1{,}35$ кДж·К$^{-1}$)

**30**. Знайти зміну ентропії при нагріванні за сталого зовнішнього тиску одного моля етанолу від 25 до 100ºС. Скільки теплоти при цьому потрібно надати системі? Відомо, що теплота випаровування етанолу при $t_{\text{кип}} = 78{,}3$ºС становить 863,6 Дж·г$^{-1}$, теплоємність рідкого етанолу $C_P = 111{,}4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а його пари $C_P = 19{,}07 + 212{,}7 \cdot 10^{-3} T - 108{,}6 \cdot 10^{-6} T^2 + 21{,}9 \cdot 10^{-9} T^3$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

( $\Delta H^{o} = 47{,}46$ кДж, $\Delta S^{o} = 136{,}4$ Дж·К$^{-1}$).

**31**. У якому із оборотних процесів для 1 моль одноатомного газу зміна ентропії буде найбільшою: а) ізохорне нагрівання від 273 до 373 К; б) ізобарне нагрівання від 273 до 373 К; в) нагрівання від 273 до 373 К як результат адіабатичного стиснення. Відповідь обґрунтуйте.

(а) 3,892 Дж·К$^{-1}$, б) 6,487 Дж·К$^{-1}$, в) 0 Дж·К$^{-1}$).

**32**. Нарисуйте графік залежності мольної ентропії води в інтервалі від 253 до 473 К при сталому зовнішньому тиску 101330 Па, якщо відомо наступні дані: при 273 К $\Delta H_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{O}) = 6{,}0$ кДж·моль$^{-1}$, при 373 К $\Delta H_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = 40{,}66$ кДж·моль$^{-1}$, $S^{0}_{253}(\text{H}_2\text{O}) = 45{,}1$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $C_P(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 37{,}4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $C_P(\text{H}_2\text{O})_{(g)} = 30{,}13 + 11{,}3 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $C_P(\text{H}_2\text{O}_{(liq)}) = 75{,}3$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

**33**. Обчисліть зміну ентропії при замерзанні 1 моль переохолодженого бензолу при 263 К. Теплота плавлення бензолу при температурі 275 К (рівноважна кристалізація) складає 9960 Дж·моль$^{-1}$. Теплоємність твердого бензолу становить 123,6 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а рідкого 127,3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Вважати, що тиск сталий (1 атм), а теплоємності не залежать від температури.

(–36,05 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**34**. При температурі 298 К $S^{o}_{298}(\text{Fe}) = 27{,}18$, $S^{o}_{298}(\text{FeO}) = 54{,}0$, $S^{o}_{298}(\text{CO}) = 198$, $S^{o}_{298}(\text{CO}_2) = 213{,}8$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а ентальпії утворення: $\Delta H^{o}_{298}(\text{FeO}) = -266{,}5$, $\Delta H^{o}_{298}(\text{CO}) = -110{,}5$, $\Delta H^{o}_{298}(\text{CO}_2) = -393{,}5$ кДж·моль$^{-1}$.Знайдіть значення $\Delta S^{o}$ та $\Delta H^{o}$ для реакції $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ при температурі $T$ (див. табл.), якщо залежності мольних теплоємностей від температури мають вигляд (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$): $C_P(\text{Fe}) = 17{,}27 + 26{,}69 \cdot 10^{-3} T$,

$C_P(\text{CO}) = 26{,}53 + 7{,}68 \cdot 10^{-3} T$,

$C_P(\text{FeO}) = 52{,}81 + 6{,}24 \cdot 10^{-3} T - 3{,}19 \cdot 10^{5} T^{-2}$,

$C_P(\text{CO}_2) = 44{,}14 + 9{,}037 \cdot 10^{-3} T - 8{,}54 \cdot 10^{5} T^{-2}$.

| № | $T$, К | Відповідь | | № | $T$, К | Відповідь | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta S^{o}$, Дж·К$^{-1}$ | $\Delta H^{o}$, кДж | | | $\Delta S^{o}$, Дж·К$^{-1}$ | $\Delta H^{o}$, кДж |
| 1 | 373 | –13,6 | –17,33 | 6 | 800 | –20,36 | –20,62 |
| 2 | 450 | –16,8 | –18,59 | 7 | 900 | –20,39 | –20,63 |
| 3 | 500 | –17,86 | –19,09 | 8 | 1000 | –20,16 | –20,42 |
| 4 | 600 | –19,26 | –19,86 | 9 | 1100 | –19,80 | –19,97 |
| 5 | 700 | –20,03 | –20,37 | 10 | 1200 | –19,13 | –19,29 |

**35**. Розрахуйте ентальпію та ентропію кристалізації 150 г переохолодженого до –10°С пропантріолу (цю рідину легко отримати в переохолодженому стані), якщо температура рівноважної кристалізації пропантріолу становить 13°С, при якій $\Delta H_{\text{пл}}$ = 7,85 кДж·моль$^{-1}$, а теплоємності при сталому тиску мають наступні значення $C_{P(\text{s})} = 111{,}2$, $C_{P(\text{liq})} = 173{,}5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Доведіть, що кристалізація переохолодженого пропантріолу є самочинним процесом.

($\Delta S^{o}_{263} = -36{,}22$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta H^{o}_{263} = -10{,}46$ кДж).

**36**. Розрахуйте зміну ентропії 1000 г метанолу у випадку його кристалізації при –105°С та –98°С. Теплота плавлення твердого метанолу при –98°С (нормальна температура плавлення) становить 3160 Дж·моль$^{-1}$. Теплоємності твердого і рідкого метанолу дорівнюють 55,6 та 81,6 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, відповідно.

($\Delta S^{o}_{175} = -564{,}3$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S^{o}_{168} = -531{,}1$ Дж·К$^{-1}$).

**37**. У двох посудинах, які мають об'єм $V_1$ і $V_2$, знаходяться по $n$ моль однакового газу при різних температурах $T_1$ і $T_2$, відповідно. Посудини сполучаються між собою, гази перемішуються і в системі встановлюється рівновага. Виведіть формулу для розрахунку ентропії цього процесу, якщо теплоємність газу $C_V$.

$$\left(\Delta S = 2nC_V \ln\left(\frac{T_1+T_2}{2\sqrt{T_1T_2}}\right)\right).$$

**38**. У двох посудинах, які мають об'єми $V_1$ і $V_2$, знаходяться по $n$ молей різних газів, які мають однакову теплоємність $C_V$, при різних температурах $T_1$ і $T_2$. Посудини сполучаються між собою, гази перемішуються і в системі встановлюється рівновага. Виведіть формулу для розрахунку ентропії цього процесу.

$$\left(\Delta S = 2n\left(R\ln\left(\frac{V_1+V_2}{\sqrt{V_1V_2}}\right)+C_V\ln\left(\frac{T_1+T_2}{2\sqrt{T_1T_2}}\right)\right)\right).$$

**39**. У двох посудинах, які мають об'єми $V_1$ і $V_2$, знаходяться по $n_1$ і $n_2$ моль різних газів, які мають однакову теплоємність $C_V$, при різних температурах $T_1$ і $T_2$. Посудини сполучаються між собою, гази перемішуються і в системі встановлюється рівновага. Виведіть формулу для розрахунку ентропії цього процесу.

$$\left(\Delta S = (n_1+n_2)\left(R\left(x_1\ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)+x_2\ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right)\right)+C_V\left(\ln\left(\frac{x_1T_1+x_2T_2}{T_1}\right)+\ln\left(\frac{x_1T_1+x_2T_2}{T_2}\right)\right)\right)\right.$$

де $x_1 = n_1/(n_1+n_2)$, $x_2 = n_2/(n_1+n_2)$ ).

**40**. Один моль $H_2$ при 200 K і тиску 2 атм змішують із 2 моль He при 400 K і тиску 1 атм. Визначте зміну ентропії, якщо кінцевий об'єм дорівнює сумі вихідних і немає теплообміну з навколишнім середовищем.

(22,85 Дж·К$^{-1}$).

**41**. Один моль $H_2$ при 200 K і тиску 2 атм змішують із 2 моль He при 400 K і тиску 1 атм. Визначте зміну ентропії, якщо кінцевий тиск становить 1 атм і немає теплообміну з навколишнім середовищем.

(25,5 Дж·К$^{-1}$

**42**. Розрахуйте зміну ентропії при замерзанні 100 г води при температурах: а) -2°С; б) 0°С. Теплота плавлення льоду становить 6008 Дж·моль$^{-1}$, теплоємність льоду становить 37,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а теплоємність води – 75,3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Розрахуйте загальну зміну ентропії (система плюс оточення) при замерзанні 100 г води за вказаних температур. Поясніть, чому цей процес іде самочинно.

( а) $\Delta S = -120,71$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta S_{\Sigma} = 0,8$ Дж·К$^{-1}$;

б) $\Delta S = -122,26$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta S_{\Sigma} = 0$ Дж·К$^{-1}$).

**43**. Два однакові бруски міді масою 63,5 г мають різну температуру: а) 500 К та 250 К; б) 550 К та 300 К; в) 450 К та 200 К. Бруски були приведені у контакт і досягли термічної рівноваги (за відсутності теплообміну з навколишнім середовищем). Розрахуйте зміну ентропії системи, якщо $C_P(\text{Cu}) = 24,4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

( а) 2,87 Дж·К$^{-1}$; б) 2,21 Дж·К$^{-1}$; в) 3,91 Дж·К$^{-1}$).

**44**. У 1000 г води, яка знаходилась при 273,1 К, занурили 600 г заліза, нагрітого до температури 368,1 К. Розрахуйте зміну ентропії $H_2O$, Fe та сумарної ентропії системи ($H_2O$ + Fe). Теплоємність води складає 4,184 Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$, заліза 0,481 Дж·К$^{-1}$·г$^{-1}$. Вважається, що система не обмінюється теплотою із навколишнім середовищем.

( $\Delta S_{H_2O} = 90,93$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta S_{Fe} = -79,88$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta S_{\Sigma} = 11,05$ Дж·К$^{-1}$)

**45*.** Значення теплоємності (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) при сталому тиску для 1,3,5-трихлор-2,4,6-трифторбензену були виміряні у широкому температурному інтервалі.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Т, К | 14,14 | 16,33 | 20,03 | 31,15 | 44,08 | 64,81 |
| $C_P$ | 9,492 | 12,7 | 18,18 | 32,54 | 46,86 | 66,36 |
| Т, К | 100,9 | 140,86 | 183,59 | 225,1 | 263,0 | 298,06 |
| $C_P$ | 95,05 | 121,3 | 144,4 | 163,7 | 180,2 | 196,4 |

Знайдіть значення абсолютної ентропії цієї речовини при температурах: (а) 200; (б) 298 К.

(а) 173 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, б) 243 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$)

**46*.** Значення теплоємності (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) при сталому тиску для гексаціанофератy калію були виміряні у широкому температурному інтервалі.

| Т, К | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_P$ | 2,09 | 14,43 | 36,44 | 62,55 | 87,03 | 111 | 131,4 | 149,4 | 165,3 | 179,6 |
| Т, К | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 |
| $C_P$ | 192,8 | 205 | 216,5 | 227,3 | 237,6 | 247,3 | 256,5 | 265,1 | 273 | 280,3 |

Розрахуйте значення абсолютної ентропії гексаціанофератy при температурах: (а) 50, (б) 100 і (в) 200 К.

(а) 173 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, б) 243 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$)

**47***. Як відомо, при збільшенні зовнішнього тиску температура кипіння води зростає. Припустимо, ми збільшили тиск і отримали рідину при 103ºС, а потім різко зменшуємо тиск до 1 атм, підтримуючи температуру сталою. Розрахуйте зміну ентропії при перетворені за цих умов 1 моль перегрітої води у пару. При 100°С $C_P(\mathrm{H_2O_{(g)}}) = 30{,}13 + 11{,}3 \cdot 10^{-3} T$, $C_P(\mathrm{H_2O_{(liq)}}) = 75{,}96$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta H_{\text{вип}} = 40{,}67$ кДж·моль$^{-1}$. Поясніть, чому перетворення перегрітої води у пару самочинний процес.

( $\Delta S = -108{,}7$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta S_{\Sigma} = 0{,}87$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

**48***. Три молі газоподібного $CO_2$ ізотермічно розширюються (в тепловому контакті з навколишнім середовищем, що має температуру 15ºС) проти сталого зовнішнього тиску 1 атм. Початковий і кінцевий об'єми газу дорівнюють 10 та 30 л, відповідно. Розрахуйте зміну ентропії а) системи, вважаючи $CO_2$ ідеальним газом; б) оточення; в) сумарну (система плюс оточення).

( а) 27,4 Дж·К$^{-1}$; б) –7,04 Дж·К$^{-1}$; в) 20,36 Дж·К$^{-1}$).

**49***. П'ять молів азоту розширюються ізотермічно при температурі 0°С від 20 до 50 л. Розрахуйте зміну ентропії системи, оточення і сумарну ентропію (система плюс оточення) у випадках: а) оборотного розширення; б) розширення проти постійного зовнішнього тиску 1 атм. Поясніть отриманий результат.

( а) $\Delta S_{\text{сист}} = 38{,}09$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\text{оточ}} = -38{,}09$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\Sigma} = 0$ Дж·К$^{-1}$;
б) $\Delta S_{\text{сист}} = 38{,}09$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\text{оточ}} = -11{,}14$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\Sigma} = 26{,}95$ Дж·К$^{-1}$).

**50***. Чотири молі газоподібного $N_2$, що займають об'єм 15 л при температурі 15ºС, розширюються вдвічі за об'ємом в таких процесах: а) ізотермічному оборотному; б) ізотермічному проти постійного

зовнішнього тиску 1 атм. Розрахуйте в кожному випадку зміну ентропії системи, оточення та сумарну ентропію (система плюс оточення). Поясніть отриманий результат.

( а) $\Delta S_{сист} = 23,05$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{оточ} = -23,05$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\Sigma} = 0$ Дж·К$^{-1}$;

б) $\Delta S_{сист} = 23,05$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{оточ} = -5,27$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\Sigma} = 17,78$ Дж·К$^{-1}$).

**51***. Розрахуйте зміну ентропії системи, оточення та сумарну ентропію (система плюс оточення) при збільшенні об'єму одного моля азоту у два рази: а) при ізотермічному оборотному розширенні, б) при ізотермічному необоротному проти зовнішнього тиску 1 атм, в) при адіабатичному оборотному розширенні. Початкові умови при яких знаходився азот: температура 298 К і тиск 2 атм.

( а) $\Delta S_{сист} = 5,76$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{оточ} = -5,76$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\Sigma} = 0$ Дж·К$^{-1}$;

б) $\Delta S_{сист} = 5,76$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{оточ} = -4,16$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{\Sigma} = 1,6$ Дж·К$^{-1}$;

б) $\Delta S_{сист} = 0$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S_{оточ} = 0$ Дж·К$^{-1}$; $\Delta S = 0$ Дж·К$^{-1}$).

## 3.5. Вільна енергія Гіббса, вільна енергія Гельмгольца. Критерії самочинного перебігу процесів при сталих температурі і тиску, об'ємі і тиску

Ентропія є базовим поняттям, яке дозволяє робити висновки про самочинний напрямок перебігу процесів. Але, як показано в попередньому розділі, слід мати на увазі як зміну ентропії системи, так і зміну ентропії оточення. В той же час зміну ентропії оточення завжди досить легко обчислити, бо між кількістю теплоти яку отримало (втратило) оточення і кількістю теплоти, яку отримала (втратила) система завжди існує чітко визначене співвідношення:

$$\delta Q^{\text{оточ}} = -\delta Q^{\text{сист}}. \qquad (3.25)$$

Це співвідношення дозволяє запропонувати простий і надійний метод визначення самочинного напрямку перебігу процесів, що відбуваються при певних сталих зовнішніх параметрах, який дає можливість зосереджувати увагу лише на характеристиках самої системи, без постійного згадування ентропії середовища.

Дійсно, розглянемо систему, що знаходиться в тепловій рівновазі з оточенням, тобто $T^{\text{сист}} = T^{\text{оточ}}$. Нехай в системі відбувається самочинний процес, внаслідок якого в оточення переходить кількість теплоти $\delta Q^{\text{оточ}}$. Умовою самочинності процесу є збільшення загальної ентропії системи і оточення ($dS_{\Sigma} > 0$). Загальну зміну ентропії, враховуючи співвідношення (3.25), можна записати як

$$dS^{\text{всесв}} = dS^{\text{оточ}} + dS^{\text{сист}} = \frac{\delta Q^{\text{оточ}}}{T^{\text{оточ}}} + dS^{\text{сист}} = -\frac{\delta Q^{\text{сист}}}{T^{\text{сист}}} + dS^{\text{сист}}. \qquad (3.26)$$

Отже, отримуємо нерівність

$$-\frac{\delta Q^{\text{сист}}}{T^{\text{сист}}} + dS^{\text{сист}} \geq 0, \qquad (3.27)$$

значення якої полягає в тому, що критерій самочинності процесу виражений лише через властивості системи. Починаючи з цього моменту, для спрощення записів індекс, що позначає систему, можна опустити, маючи на увазі, що всі подальші позначення будуть відноситись до системи (якщо не зазначено інакше).

А тепер розглянемо два конкретні комплекси умов, які цікавлять дослідників взагалі і хіміків зокрема. Це умови сталості температури і тиску, а також температури і об'єму.

Якщо система знаходиться не лише при сталій температурі, а ще й при сталому тиску, то кількість теплоти, отриманої нею в певному процесі дорівнює зміні її ентальпії $\delta Q_P = dH$. Тоді нерівність (3.27) можна переписати як

$$\left(-\frac{dH}{T} + dS\right)_{P,T} \geq 0, \tag{3.28}$$

або $$\left(dH - TdS\right)_{P,T} \leq 0. \tag{3.29}$$

За умови сталої температури ліва частина останньої нерівності являє собою диференціал нової функції стану системи, яку позначають $G$ і називають вільною енергією, або енергією Гіббса системи: $G = H - TS$. Отже, можна записати:

$$dG_{P,T} \leq 0. \tag{3.30}$$

Останній вираз є записом одного з найважливіших для хімії висновків з термодинаміки, а саме: ***в системі, що знаходиться при сталих температурі і тиску самочинно перебігають процеси із зменшенням вільної енергії Гіббса системи. При досягненні системою стану рівноваги її енергія Гіббса досягає свого мінімального значення***.

Дещо далі будуть розглянуті основні наслідки, які має цей вираз для хіміків, а також фізичний зміст і методи розрахунку вільної енергії Гіббса системи та її змін. Додамо, що рівняння (3.29) та (3.30) записані для нескінченно малих змін вільної енергії. Для кінцевих змін вони перетворюються на вираз

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H - T\Delta S \leq 0. \tag{3.31}$$

Іншими практично важливими умовами перебігу процесів є сталі температура і об'єм. Проводячи аналогічні першому випадку міркування, і враховуючи, що за умови сталого об'єму кількість теплоти, отриманої системою, дорівнює зміні її внутрішньої енергії $\delta Q_V = dU$, отримуємо такий вираз для критерію самочинності процесу при $V = \text{const}$, $T = \text{const}$:

$$\left(dU - TdS\right)_{V,T} \le 0. \qquad (3.32)$$

Знову ж таки, за умови сталої температури ліва частина останньої нерівності являє собою диференціал функції стану системи, яку позначають $A$ і називають вільною енергією Гельмгольца: $A = U - TS$. Відповідний критерій можна записати як

$$dA_{V,T} \le 0, \qquad (3.33)$$

$$\text{або } \Delta A_{V,T} = \Delta U - T\Delta S \le 0. \qquad (3.34)$$

Сформулювати його можна таким чином: ***в системі, що знаходиться при сталих температурі і об'ємі самочинно перебігають процеси із зменшенням вільної енергії Гельмгольца системи. При досягненні системою стану рівноваги її енергія Гельмгольца досягає свого мінімального значення***.

Вирази (3.31) та (3.34) іноді інтерпретують таким чином, що система намагається досягнути мінімуму своєї ентальпії (внутрішньої енергії) та максимуму ентропії. У той же час можна вважати, що сутністю цих виразів є відображення тенденції до зростання ентропії системи (чому відповідає внесок $T\Delta S$) та ентропії середовища (за що відповідають внески $\Delta U$ або $\Delta H$ системи).

Фізичний зміст поняття вільної енергії можна висвітлити ще з одного боку, а саме, пов'язуючи її з роботою, яку можна отримати від системи. Дійсно, якщо розглянути певний оборотний процес за умови сталої температури, то можемо для зміни вільної енергії Гельмгольца записати

$$dA = dU - TdS = \delta Q^{\text{обор}} + \delta W^{\text{обор}} - TdS. \qquad (3.35)$$

Враховуючи, що для оборотного процесу $\delta Q^{\text{обор}} = TdS$, отримуємо:

$$dA = \delta W^{\text{обор}}, \qquad (3.36)$$

$$\text{або для кінцевих змін } \Delta A = W^{\text{обор}}. \qquad (3.37)$$

Нагадаємо, що для роботи прийнята система знаків**,** згідно з якою робота системи, при якій зменшується її внутрішня енергія, є від'ємною. В той же час, з точки зору оточення (або користувача цієї роботи), вона буде додатною, тобто можемо записати

$W^{\text{обор}}_{\text{системи}} = -W^{\text{обор}}_{\text{користувача}}$. Тоді отримуємо запис, більш звичний з точки зору традиційних підручників (в яких прийнята протилежна система знаків для роботи): $\Delta A = -W^{\text{обор}}_{\text{користувача}}$. Оскільки робота системи в оборотному процесі є максимальною (за абсолютною величиною) з усіх можливих робіт, що може здійснити система, то ми бачимо, що ***зміна вільної енергії Гельмгольца дорівнює максимальній роботі, яку користувач може отримати від системи*** (що означає отримувати цю роботу при оборотному перебігу процесу), ***взятій з протилежним знаком***.. Власне саме з цим і пов'язана назва "***вільна енергія***", тобто мається на увазі, що це та частина зміни внутрішньої енергії, що може бути перетворена на роботу в ході оборотного процесу. Внесок $TS$ у формулі $A = U - TS$ іноді називають "зв'язаною енергією", щоб підкреслити, що це та частина внутрішньої енергії, яка нерозривно пов'язана із ентропією системи і не може бути перетворена на роботу.

Аналогічно, можемо записати для вільної енергії Гіббса в деякому оборотному ізотермічному процесі, що перебігає при сталому тиску:

$$dG = dH - TdS = dU + PdV - TdS = \delta Q^{\text{обор}} + \delta W^{\text{обор}} + PdV - TdS \,. \quad (3.38)$$

Як і в попередньому випадку, $\delta Q^{\text{обор}} = TdS$. Крім того, роботу такого процесу можна представити у вигляді двох частин – роботи проти зовнішнього тиску $-PdV$ та інших видів роботи (наприклад по переміщенню заряджених частинок, намагнічування тощо). Останню частину назвемо корисною роботою і запишемо $\delta W^{\text{обор}} = -PdV + \delta W^{\text{обор}}_{\text{корисна}}$. Тоді для $dG$ отримаємо:

$$dG = \delta W^{\text{обор}}_{\text{корисна}} = \delta W^{\max}_{\text{корисна}}, \quad (3.39)$$

або для кінцевих змін:

$$\Delta G = W^{\max}_{\text{корисна}} \,. \quad (3.40)$$

Тобто ***зміна вільної енергії Гіббса дорівнює*** максимальній за абсолютною величиною корисній роботі, яку може здійснити система, ***або максимальній корисній роботі, яку користувач може отримати від системи, взятій з протилежним знаком***.

## 3.6. Фундаментальні рівняння для закритих і відкритих систем. Співвідношення Максвелла. Рівняння Гіббса-Гельмгольца

В попередніх розділах було показано, що для оборотного процесу справедливим є співвідношення $\delta Q^{\text{обор}} = TdS$. Якщо вираз для теплоти рівноважного оборотного процесу підставити в рівняння першого начала термодинаміки $dU = \delta Q + \delta W$, то для випадку, коли ніяка робота, крім механічної не виконується, отримаємо такий вираз:

$$dU = TdS - PdV\,. \tag{3.41}$$

Цей запис є об'єднаним рівнянням першого і другого начал термодинаміки для рівноважних процесів. Часто його називають ***фундаментальним рівнянням*** (або основним рівнянням термодинаміки) для ***закритих систем постійного складу***. Це рівняння можна застосовувати до розрахунків змін внутрішньої енергії для оборотних рівноважних процесів. Розрахунки же для необоротних здійснюють, як вже неодноразово відзначалось, замінюючи їх відповідною сукупністю оборотних.

***Внутрішня енергія*** в такому записі представлена ***як функція змінних*** $S$ і $V$, що ***природним чином*** випливає із законів термодинаміки. Використовуючи рівняння (3.41), а також зв'язок між функціями стану $U$, $H$, $G$ та $A$ можна отримати інші фундаментальні рівняння, в кожному з яких певна функція стану буде виражатися через властиві для неї, "***природні***" змінні. Так, для ентальпії маємо:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP\,, \tag{3.42}$$

і її природними змінними, відповідно, є $S$ і $P$. Слід відзначити, що змінна $S$, хоча її поява закономірно випливає з основних термодинамічних співвідношень, не є зручною, тому що не підлягає безпосередньому вимірюванню, її розраховують на основі функціональних залежностей між нею та параметрами стану системи. Більш зручною змінною для термодинамічної функції була б температура, яка у вирази для $dH$ і $dU$ входить у вигляді добутку $TdS$. У такому випадку можна легко перейти від змінної $S$ до змінної $T$ за допомогою так званого перетворення Лежандра. Сутність цього перетворення полягає в введенні нової функції, яка отримується із

вихідної додаванням або відніманням добутку тих змінних, які треба замінити одну на одну у виразі для диференціалу вихідної функції. Таким чином, ми можемо отримати функції $U - TS$, $H - TS$, вже відомі нам як вільна енергія Гельмгольца $A$ і вільна енергія Гіббса $G$, відповідно. Для диференціалів $dA$ і $dG$ будемо мати такі вирази:

$$dA = d(U - TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT; \qquad (3.43)$$

$$dG = d(H - TS) = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT. \qquad (3.44)$$

Отже, доцільність введення до розгляду функцій $A$ і $G$, з одного боку, має глибокий фізичний зміст (вони розглядаються як критерії самочинного перебігу процесів за певних умов, див. розділ 3.4), а з іншого – диктується умовами формально-математичної зручності проведення відповідних розрахунків. До речі, це ж саме можна констатувати й стосовно ентальпії, яку було введено при розгляді першого начала термодинаміки у застосуванні до процесів при сталому тиску. В той же час, цю функцію можна розглядати як утворену з внутрішньої енергії $U$ перетворенням Лежандра, метою якого є перехід від змінної $V$ до змінної $P$.

З виразів (3.43) та (3.44) можна зробити висновок, що природними змінними функції $G$ є ***температура*** і ***тиск***, а природними змінними функції $A$ є ***температура*** і ***об'єм***. Вирази (3.43) та (3.44) є основними для обчислення змін $A$ і $G$ в різних процесах.

Для того, щоб легше і ефективніше запам'ятати вирази для $dG$ і $dA$, корисно нагадати, що раніше ці функції прийнято було називати ***ізобарно-ізотермічним потенціалом*** ($G$) та ***ізохорно-ізотермічним потенціалом*** ($A$). Ці назви, з одного боку, підкреслюють те, що по аналогії з механікою зміна цих функцій з протилежним знаком дорівнює максимальній роботі, яку можна отримати від системи при певних умовах, а з іншого, містять в собі назви природних змінних, які входять у вираз диференціалу відповідної функції.

Для ***відкритих систем***, враховуючи рівняння першого начала для відкритих систем (2.9) ***фундаментальне рівняння*** (3.41) матиме вигляд:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i. \qquad (3.45)$$

Тоді для інших розглянутих функцій стану для відкритих систем можемо записати:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \; ; \qquad (3.46)$$

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \; ; \qquad (3.47)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \; . \qquad (3.48)$$

Фундаментальні рівняння для закритих і відкритих систем, особливо останній вираз (3.48), який також називають ***фундаментальним рівнянням Гіббса***, є основою для проведення розрахунків відповідних функцій стану, а також фазової і хімічної рівноваги у різних системах.

**Важливі співвідношення, що є наслідком фундаментальних рівнянь.**

Наведемо деякі співвідношення, які слід пам'ятати для коректного проведення термодинамічних розрахунків.

По-перше, рівняння (3.45) – (3.48) є виразами для повних диференціалів, а значить, ми можемо записати відповідні вирази для частинних похідних. Наприклад, з виразу (3.48) маємо:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \; ; \qquad (3.49)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \; ; \qquad (3.50)$$

та $$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \mu_i \; . \qquad (3.51)$$

Ці похідні показують, як змінюється енергія Гіббса з температурою, тиском або кількістю молів відповідної речовини. Відзначимо, що останній вираз – це ***хімічний потенціал компонента*** в багатокомпонентній системі, про який вже йшлося у розділі 2.1, де його було визначено як частинну похідну $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \mu_i$. Оскільки поняття хімічного потенціалу є

надзвичайно важливим для фізичної хімії, то наведемо ще дві рівноцінні форми запису цієї величини, які випливають з (3.46) та (3.47):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} . \qquad (3.52)$$

Тобто, хімічний потенціал компонента можна записати як частинну похідну за кількістю молів цього компонента від чотирьох різних функцій стану, але треба мати на увазі, що в кожному окремому випадку ці частинні похідні беруться при різних сталих параметрах. Найчастіше користуються виразом (3.51), виражаючи $\mu_i$ саме через енергію Гіббса системи, оскільки умови сталості тиску і температури найлегше задовольнити практично.

По аналогії з (3.49) – (3.51) можна записати частинні похідні по відповідним змінним від інших функцій стану (це читачі мають можливість зробити самостійно).

Іншим прикладом корисних співвідношень, які можна отримати з фундаментальних рівнянь, є ***співвідношення Максвелла***. Використовуючи властивість (1.4) (рівність одна одній других змішаних похідних функції стану незалежно від порядку їх диференціювання) можемо з виразу (3.44) записати для двох змішаних похідних від функції $G$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T , \qquad (3.53)$$

і таким чином отримуємо вираз, який є одним із співвідношень Максвелла, а саме:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T . \qquad (3.54)$$

Аналогічні співвідношення можна записати, використовуючи вирази (3.41) – (3.43) для інших функцій стану – $A, U, H$. Запишемо, наприклад, який вигляд має співвідношення Максвелла, отримане з виразу для $dA$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T . \qquad (3.55)$$

Співвідношення Максвелла, які можна отримати з виразів для $dU$ та $dH$ читачам пропонується записати самостійно. Співвідношення Максвелла дозволяють розраховувати зміни ентропії, пов'язані із змінами тиску і об'єму системи, виражаючи їх через вимірювані експериментально величини на зразок $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Крім того, вони мають велике значення для отримання різноманітних термодинамічних співвідношень, дозволяючи замінювати "екзотичні" похідні за участю ентропії на похідні, які мають ясний фізичний зміст і можуть бути визначені експериментально.

Ще одне важливе співвідношення, яке випливає з фундаментальних рівнянь для закритих систем, – це так зване ***рівняння Гіббса–Гельмгольца***. Щоб отримати його, запишемо вираз для $\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P$ як похідну від добутку функцій $G$ та $1/T$, проводячи певні подальші перетворення:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{1}{T} + G \cdot \frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial T} = -S \cdot \frac{1}{T} + G \cdot \left(-\frac{1}{T^2}\right) =$$

$$= -\frac{TS + G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} . \qquad (3.56)$$

Це рівняння може бути також записано для кінцевих змін вільної енергії та ентальпії в ході певного процесу:

$$\left(\frac{\partial\left(\Delta G/T\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} . \qquad (3.57)$$

Можна також аналогічно записати рівняння, справедливе для умов сталості об'єму:

$$\left(\frac{\partial\left(\Delta A/T\right)}{\partial T}\right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2} \qquad (3.57а)$$

З рівняння Гіббса-Гельмгольца випливає, що температурну залежність енергії Гіббса системи ми можемо отримати, знаючи температурну залежність ентальпії системи. З іншого боку, це рівняння показує, яким чином пов'язані між собою максимальна корисна робота, яку можна отримати в певному процесі при його оборотному перебігу (наприклад, якщо проводити хімічну реакцію в гальванічному елементі) із тепловим ефектом цього ж процесу, коли він перебігає повністю необоротно. Рівняння такого типу широко використовуються при вивченні хімічної і фазової рівноваги.

## 3.7. Хімічні потенціали чистих речовин. Хімічний потенціал ідеального газу

В попередньому розділі зазначалося, що хімічний потенціал речовини найчастіше розглядають як частинну похідну від енергії Гіббса по кількості молів певної речовини при сталих температурі, тиску та кількості інших речовин.

Якщо ж йдеться про однокомпонентну систему, то логічним продовженням буде прийняття ***вільної енергії Гіббса 1 моль речовини*** за ***хімічний потенціал чистої речовини***. Дійсно, з (3.48) за відсутності інших компонентів крім даного, можемо записати, що

$$dG_{P,T} = \mu dn\,. \qquad (3.58)$$

Інтегруючи це рівняння від 0 до 1 моль компоненту, отримуємо, що $G_{P,T}(1\ \text{моль}) = \mu$. Тож, хімічний потенціал окремої речовини дорівнює вільній енергії Гіббса одного моля цієї речовини, і так же як і вона є ***функцією температури і тиску***.

Хімічний потенціал речовини при тиску 1 атм прийнято вважати ***стандартним*** і позначати як $\mu^{\circ}$. Залежність хімічного потенціалу від тиску визначається рівнянням

$$d\mu_T = V_{\text{м}} dP\,, \qquad (3.59)$$

де $V_{\text{м}}$ – мольний об'єм речовини.

Для конденсованих фаз об'єм від тиску практично не залежить, і з високим ступенем точності можна, інтегруючи це рівняння, записати, що

$$\mu_T(P) - \mu_T^\circ = V_м(P - P^\circ)\,. \qquad (3.60)$$

Оскільки для конденсованих фаз величина $V_м(P - P^\circ)$, як правило, є незначною (крім випадку надвисоких тисків), то в першому наближенні для твердих тіл і рідин приймають, що $\mu_T(P) \approx \mu_T^o$.

Інша ситуація має місце для речовин в газоподібному стані, для яких об'єм сильно залежить від тиску. Якщо прийняти, що газ підлягає рівнянню стану ідеального газу, можемо записати, що

$$d\mu_T = V_м dP = \frac{RT}{P} dP\,, \qquad (3.61)$$

інтегруючи яке отримуємо

$$\mu_T(P) - \mu_T^o = RT \ln \frac{P}{P^o}\,. \qquad (3.62)$$

Враховуючи, що стандартний тиск $P^o = 1$ атм, в записі (3.62) $P^o$ в знаменнику випускають. Тоді вираз для хімічного потенціалу ідеального газу має вигляд:

$$\mu_T(P) = \mu_T^o + RT \ln P\,. \qquad (3.63)$$

При такій формі запису слід обов'язково мати на увазі, що під логарифмом стоїть <u>безрозмірна</u> величина. Причому тиск, як правило, <u>слід виражати в атмосферах</u>. Якщо тиск в це рівняння підставляти в паскалях, це означатиме, що за стандартний стан прийнятий стан газу при тиску в 1 Па, в той час як в довідниках значення термодинамічних функцій наведені для стандартного тиску 1 атм. Можна, звичайно, здійснити перерахунки $\mu^o$ і на інший стандартний стан, але це, як мінімум, недоцільно.

Що стосується конкретних числових значень стандартної енергії Гіббса та стандартного хімічного потенціалу, то для практичних розрахунків прийняті такі ж формальні правила, як і для ентальпій, тобто: ***стандартні мольні енергії Гіббса всіх простих речовин в їх найбільш стабільних модифікаціях прийняті за нуль*** (при всіх

температурах). ***Стандартна мольна енергія Гіббса (утворення) сполуки*** – це зміна енергії Гіббса при утворенні 1 моль цієї сполуки з простих речовин, взятих в їх найбільш стабільних модифікаціях, коли всі реагенти і продукти знаходяться при стандартних умовах (в таблицях наводяться, як правило, значення при температурі 298 К).

**Задачі до підрозділів 3.5. – 3.7.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. Розрахуйте тиск, при якому відбуватиметься перехід $\mathrm{CaCO_{3(кальцит)}} = \mathrm{CaCO_{3(арагоніт)}}$, при сталій температурі 500 К. Відомо, що для кальциту $\Delta G^{o}_{298} = -1128{,}8$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^{o}_{298} = -1206{,}9$ кДж·моль$^{-1}$, $\rho_{(кальцит)} = 2{,}71$ г·см$^{-3}$; для арагоніту $\Delta G^{o}_{298} = -1127{,}75$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta H^{o}_{298} = -1207{,}13$ кДж·моль$^{-1}$, $\rho_{(арагоніт)} = 2{,}93$ г·см$^{-3}$. Вважайте, що для даного переходу $\Delta C_P = 0$.

*Розв'язок.*

Фактично, слід знайти тиск, за якого $\Delta G_{500}$ переходу кальцит – арагоніт дорівнює нулю (що означає, що дві форми перебувають в рівновазі). Розрахунок проводимо в кілька етапів:

1) З даних, наведених в умові задачі, розраховуємо $\Delta G^{o}_{298}$, $\Delta H^{o}_{298}$ і $\Delta S^{o}_{298}$ для процесу $\mathrm{CaCO_{3(кальцит)}} = \mathrm{CaCO_{3(арагоніт)}}$:

$\Delta G^{o}_{298} = \Delta G^{o}_{298(арагоніт)} - \Delta G^{o}_{298(кальцит)} = -1127{,}75 + 1128{,}8 = 1{,}05$ кДж·моль$^{-1}$.

Аналогічно для зміни ентальпії

$\Delta H^{o}_{298} = -1207{,}13 + 1206{,}9 = 0{,}23$ кДж·моль$^{-1}$;

$\Delta S^{o}_{298} = \left(\Delta H^{o}_{298} - \Delta G^{o}_{298}\right) / T = (-0{,}23 - 1{,}05)\cdot 10^{3} / 298 = -4{,}295$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

2) Для того, щоб розрахувати $\Delta G_{500}$ скористаємось рівнянням: $\mathrm{d}(\Delta G) = -\Delta S\,\mathrm{d}T + \Delta V\,\mathrm{d}P$.

3) Спочатку знайдемо величину $\Delta G^{o}_{500}$. За умови сталого тиску 1 атм маємо: $\mathrm{d}(\Delta G^{o}) = -\Delta S^{o}\,\mathrm{d}T$, звідки $\Delta G^{o}_{T_2} - \Delta G^{o}_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S^{o}\,\mathrm{d}T =$ $= -\Delta S^{o}(T_2 - T_1)$ (тут враховано, що $\Delta S^{o}_{298} = \Delta S^{o}_{500} = \Delta S^{o}$, тому що

$\Delta C_P = 0$ ).

Тоді $\Delta G^{o}_{500} = \Delta G^{o}_{298} - \Delta S^{o}(500-298) = 1050 + 4,295\cdot(500-298) =$ $= 1918$ Дж·моль$^{-1}$ (більше 0, процес самочинно не відбувається).

4) При збільшенні тиску від 1 атм до деякого значення $P$ при постійній температурі 500 К маємо: $\Delta G_P - \Delta G^{o} = \int\limits_{P^{o}}^{P} \Delta V \, \mathrm{d}P$, звідки $\Delta G_P = \Delta G^{o} + \Delta V(P - P^{o})$. Враховуючи, що $\Delta G_P$ повинно дорівнювати нулю, отримуємо рівняння, з якого можна знайти $P$:

$\Delta G_P = 1918 + \left(\frac{100}{2,93} - \frac{100}{2,71}\right)\cdot 10^{-6}\cdot(P - 101330) = 0$. Таким чином знаходимо, що $P = 6,925\cdot 10^{8}$ Па $\approx 6834$ атм.

**Приклад 2**. Відомо, що теплота плавлення льоду при 273 К і тиску 1 атм становить 6,008 кДж·моль$^{-1}$, густина води 1 г·см$^{-3}$, а льоду 0,917 г·см$^{-3}$. Розрахуйте зміну енергії Гіббса в процесі плавлення льоду при 273 К за зовнішнього тиску 100 атм. Яка буде температура рівноважного плавлення льоду при зовнішньому тиску 100 атм. При розрахунках знехтувати залежністю $\Delta S_{пл}$ від температури.

*Розв'язок.*

Спочатку розраховуємо $\Delta S_{пл}$ при 273 К: $\Delta S_{пл} = 6008/273 = 22,01$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Розглянемо перехід від тиску $P_1 = 1$ атм до $P_2 = 100$ атм при сталій температурі $T = 273$ К, використовуючи рівняння $\mathrm{d}(\Delta G) = -\Delta S \mathrm{d}T + \Delta V \mathrm{d}P$, інтегруючи яке отримуємо $\Delta G_P - \Delta G^{o} = \int\limits_{P^{o}}^{P} \Delta V \mathrm{d}P = \Delta V(P - P^{o})$. Оскільки при тиску 1 атм і температурі 273 К плавлення льоду – процес рівноважний, і для нього $\Delta G^{o} = 0$, то

$$\Delta G_{100\ атм} = 0 + \left(\frac{18}{1} - \frac{18}{0,917}\right)\cdot 10^{-6}\cdot(1,0133\cdot 10^{7} - 101330) = -16,3 \quad Дж\cdot моль^{-1}$$

(менше 0, отже за цих умов процес плавлення самочинний і необоротний).

Для розрахунку рівноважної температури плавлення $T_2$ при тиску 100 атм розглянемо перехід від $T_1 = 273\,\text{К}$ до $T_2$ при сталому тиску 100 атм: $\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S\,\mathrm{d}T = -\Delta S(T_2 - T_1)$. Враховуючи, що при рівноважній температурі плавлення $\Delta G_{T_2} = 0$, отримуємо рівняння $16{,}3 = -22{,}01 \cdot (T_2 - 273)$. Звідки $T_2 = 272{,}26$.

**Приклад 3**. Розрахуйте значення $\Delta G^{\text{o}}$ для процесу переходу перегрітої рідини у пару при 105ºС за зовнішнього тиску 1 атм. Відомо, що температурна залежність теплоти випаровування має вигляд $\Delta H = 56340 - 42{,}0 \cdot T$, теплоємність $C_P$ рідкої води становить 75,96 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а пари – 34,36 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Наскільки потрібно збільшити зовнішній тиск, щоб зміна енергії Гіббса у процесі випаровування при 105ºС дорівнювала нулю. $\Delta G = 0$. Густина рідкої води $\rho = 0{,}958$ г·см$^{-3}$, пару можна вважати ідеальним газом.

*Розв'язок.*

$\Delta H^{\text{o}}_{373} = 56340 - 42 \cdot 373 = 40674$ Дж·моль$^{-1}$;

$\Delta H^{\text{o}}_{378} = 56340 - 42 \cdot 378 = 40464$ Дж·моль$^{-1}$;

$\Delta S^{\text{o}}_{373} = 40678/373 = 109{,}05$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$;

$$\Delta S^{\text{o}}_{378} = \Delta S^{\text{o}}_{373} + \int_{373}^{378} \frac{\Delta C_P}{T}\mathrm{d}T = 109{,}05 + \int_{373}^{378} -41{,}6T^{-1}\mathrm{d}T = 109{,}05 - 41{,}61\ln\frac{378}{373}$$

$\Delta S^{\text{o}}_{378} = 108{,}5$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

$\Delta G^{\text{o}}_{378} = \Delta H^{\text{o}}_{378} - T\Delta S^{\text{o}}_{378} = 40464 - 378 \cdot 108{,}5 = -549$ Дж·моль$^{-1}$.

Розглянемо процес ізотермічного збільшення тиску від $P_1$ до $P_2$ $\Delta G_{P_2} - \Delta G_{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} \Delta V\,\mathrm{d}P$. Підставляючи $\Delta V = V_{(\text{g})} - V_{(\text{liq})} \approx V_{(\text{g})} = RT/P$ та враховуючи, що при рівноважному переході рідини у пару $\Delta G_{P_2} = 0$, отримуємо: $549 = 8{,}314 \cdot 378 \cdot \ln(P_2/101330)$. Звідки $P_2 = 120{,}67$ кПа.

***Завдання***

**1**. Тепловий ефект реакції $Ag + 1/2Cl_2 = AgCl$ при температурі 298 К і тиску 1 атм становить (–127,07) кДж·моль$^{-1}$. Доведіть, що при $T = 298$ К і $P = 1$ атм ця реакція перебігає самочинно, використовуючи наведені термодинамічні дані: $S^o_{298}(AgCl) = 96,07$; $S^o_{298}(Cl_2) = 223$; $S^o_{298}(Ag) = 42,69$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

( $\Delta G^o_{298} = -109,8$ кДж·моль$^{-1}$)

**2**. При температурі 298 К змішали 2 моль $N_2$ і 1 моль $O_2$. Вихідні парціальні тиски цих газів складали 1 атм. Після змішування загальний тиск становив 1 атм. Обчисліть зміну ентальпії, зміну ентропії та зміну енергії Гіббса у процесі змішування, якщо гази вважати ідеальними.

( $\Delta H = 0$ , $\Delta S = 15,88$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta G = -4,73$ кДж)

**3**. Обчисліть зміну вільної енергії Гіббса при збільшенні об'єму одного моля гелію у два рази у випадку: а) ізотермічного; б) ізобарного; в) адіабатичного процесів. У початковому стані температура гелію становить 473 К, а тиск 4,76 кПа. Стандартна ентропія He при 298 К становить 126,0 Дж·моль$^{-1}$.

( а) –2,73 кДж; б) –67,96 кДж; в) 20,10 кДж)

**4**. Стандартні ентропії ромбічної сірки і моноклінної сірки при 298 К становлять $S^o(S_{ромб}) = 32,04$ і $S^o(S_{мон}) = 32,68$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Теплоти згорання при цій температурі становлять: $\Delta H^o_{згор}(S_{ромб}) = -297,95$ і $\Delta H^o_{згор}(S_{мон}) = -298,25$ кДж·моль$^{-1}$. Розрахуйте зміну енергії Гіббса в результаті переходу $S_{ромб} \rightarrow S_{мон}$ при $T = 298$ К і $P = 1$ атм. Яка алотропічна форма сірки являється більш стабільною за цих умов?

(109 Дж·моль$^{-1}$, ромбічна)

**5**. Обчисліть зміну енергії Гіббса при стискуванні від 1 атм до 3 атм при 298 К: а) одного моля рідкої води, б) одного моля азоту. Вважати об'єм рідкої води незалежним від тиску.

(а) 3,647 Дж·моль$^{-1}$, б) 2722 Дж·моль$^{-1}$)

**6**. Один моль He при сталому зовнішньому тиску 1 атм оборотно охолоджується від 473 до 373 К. Обчисліть зміну енергії Гіббса в цьому процесі, якщо стандартна ентропія гелію при 373 К становить

$S(\text{He}) = 131{,}7$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Чи може бути цей процес самочинним? Відповідь поясніть.

(13,427 кДж·моль$^{-1}$, так)

**7**. Калориметричні дослідження окиснення глюкози $C_6H_{12}O_6$ при 298 К дають такі результати: $\Delta S^{o} = 182{,}4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta U^{o} = -2810$ кДж·моль$^{-1}$. Яка частина зміни внутрішньої енергії може бути отримана у вигляді теплоти, а яка у вигляді роботи при $V = \text{const}$ ? Поясніть отриманий результат.

( $Q_V = -2810$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta A = -2864$ кДж·моль$^{-1}$)

**8**. Обчисліть значення $\Delta G^{o}$ і $\Delta A^{o}$ при а) 800 К; б)1000 К для реакції $\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}_{(s)} + 1/2\text{Cl}_{2(g)}$, якщо відомі такі дані для цієї реакції: $\Delta C_P = -6{,}63 - 15{,}97 \cdot 10^{-3} T - 1{,}42 \cdot 10^{5} T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta S^{o}_{298} = 130{,}95$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\Delta H^{o}_{298} = 518{,}7$ кДж·моль$^{-1}$.

( а) $\Delta G^{o} = 418{,}4$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta A^{o} = 409{,}8$ кДж·моль$^{-1}$;
б) $\Delta G^{o} = 397{,}6$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta A^{o} = 385{,}2$ кДж·моль$^{-1}$)

**9**. Нормальна температура кипіння етанолу становить 351 К. Розрахуйте зміну вільної енергії Гіббса та Гельмгольца для процесу переходу спирту із газоподібного у рідкий стан при 351 К, якщо тиск парів етанолу становить: а) 101,33 кПа; б) 111,46 кПа; в) 91,2 кПа. Які висновки можна зробити про напрямок процесів на основі отриманих результатів?

( а) 0; б) –307 Дж·моль$^{-1}$, в) 278 Дж·моль$^{-1}$)

**10**. $CaCO_3$ може перебувати у двох формах – кальцит та арагоніт, для яких відомі такі дані: $\Delta_f G^{o}_{298(\text{кальцит})} = -1128{,}8$ кДж·моль$^{-1}$ $\Delta_f G^{o}_{298(\text{арагоніт})} = -1127{,}75$ кДж·моль$^{-1}$, $\rho_{(\text{кальцит})} = 2{,}71$ г·см$^{-3}$, $\rho_{(\text{арагоніт})} = 2{,}93$ г·см$^{-3}$. Розрахуйте тиск при якому кальцит та арагоніт будуть знаходитись у рівновазі при температурі 298 К.

(379,1 МПа)

**11**. Розрахуйте температуру, при якій кальцит та аргоніт будуть знаходитись у рівновазі, якщо зовнішній тиск становить 1000 МПа. Відомі такі дані для кальциту: $\Delta_f G^{o}_{298} = -1128{,}8$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_f H^{o}_{298} = -1206{,}9$ кДж·моль$^{-1}$, $\rho_{(\text{кальцит})} = 2{,}71$ г·см$^{-3}$; для аргоніту:

$\Delta_f G^o_{298} = -1127,75$, $\Delta_f H^o_{298} = -1207,13$ кДж·моль$^{-1}$, а $\rho_{(арагоніт)} = 2,93$ г·см$^{-3}$. Вважайте, що для цього переходу $\Delta C_P = 0$.

(700 К)

**12**. Значення $\Delta G^o_{298}$ для рідкої та газоподібної води при 25ºС становлять (-237,13) кДж·моль$^{-1}$ та (–228,57) кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Розрахуйте тиск води при а) 273 К; б) 298 К; в) 323 К, якщо для води $C_P = 75,96$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а для пари $C_P = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Пару можна вважати ідеальним газом.

(а) 600 Па; б) 3110 Па; в) 12150 Па)

**13**. Відомо, що при зовнішньому тиску 1 атм і температурі 298 К зміна енергії Гіббса при переході графіту в алмаз становить 2900 Дж·моль$^{-1}$. Знайдіть при якому зовнішньому тиску міг би відбуватися самочинно перехід графіт → алмаз при 298 К, якщо густини речовин становлять $\rho_{(графіт)} = 2,26$ г·см$^{-3}$, а $\rho_{(алмаз)} = 3,513$ г·см$^{-3}$.

(1,531·10$^9$ Па)

**14.** Використовуючи наведені нижче дані обчисліть значення $\Delta H^o$, $\Delta S^o$ та $\Delta G^o$ для реакції $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$ при температурі $T$ (її значення наведені в таблиці). Теплота утворення NO становить $\Delta H^o_{298} = 90,3$ кДж·моль$^{-1}$; абсолютні значення ентропії (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$): $S^o_{298}(O_2) = 205,14$; $S^o_{298}(N_2) = 191,61$; $S^o_{298}(NO) = 210,76$; молярні теплоємності речовин (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) можна представити у вигляді:

$C_P(O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$;

$C_P(N_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$;

$C_P(NO) = 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3} T - 0,59 \cdot 10^5 T^{-2}$.

| | $T$, К | Відповідь | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta H^o$, кДж | $\Delta S^o$, Дж·К$^{-1}$ | $\Delta G^o$, кДж |
| 1 | 298 | 90,30 | 24,77 | 82,92 |
| 2 | 400 | 90,51 | 27,32 | 79,58 |
| 3 | 600 | 90,69 | 29,057 | 73,26 |
| 4 | 800 | 90,77 | 29,65 | 67,05 |
| 5 | 1000 | 90,81 | 29,91 | 60,90 |
| 6 | 1300 | 90,83 | 30,09 | 51,72 |
| 7 | 1600 | 90,84 | 30,17 | 42,57 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 8 | 2500 | 90,81 | 30,25 | 15,19 |
| 9 | 3000 | 90,80 | 30,26 | 0,00 |

**15**. Стандартні ентропії ромбічної сірки і моноклінної сірки при 298 К становлять $S^{o}(\mathrm{S_{ромб}}) = 32,04$ і $S^{o}(\mathrm{S_{мон}}) = 32,68$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Зміна ентальпії в процесі переходу від однієї алотропічної модифікації до іншої ($\mathrm{S_{ромб}} \rightarrow \mathrm{S_{мон}}$) становить $\Delta H^{o} = 0,3$ кДж·моль$^{-1}$, а значення відповідних теплоємностей $C_P(\mathrm{S_{ромб}}) = 22,61$ та $C_P(\mathrm{S_{мон}}) = 23,65$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Розрахуйте зміну енергії Гіббса переходу $\mathrm{S_{ромб}} \rightarrow \mathrm{S_{мон}}$ при при $T = 473$ К і $P = 1$ атм. Яка алотропічна форма сірки являється більш стабільною за цих умов?

(–48 Дж·моль$^{-1}$, моноклінна)

**16**. Теплота плавлення льоду при 273 К становить 6,0 кДж·моль$^{-1}$, густина води 1,0 г·см$^{-3}$, а льоду 0,917 г·см$^{-3}$. Розрахуйте якому зовнішньому тиску відповідає значення зміни енергії Гіббса при плавленні льоду $\Delta G_{273} = -165$ Дж·моль$^{-1}$. Яка буде температура рівноважного плавлення льоду за цього тиску, якщо знехтувати залежністю $\Delta S_{\text{пл}}$ від температури?

(1,013·10$^{8}$ Па, 265,5 К)

**17**. Знайдіть залежність зміни стандартної енергії Гіббса випаровування води від температури, якщо $\Delta H^{\circ}_{\text{вип}} = 56336 - 42,0 \cdot T$. Розрахуйте значення $\Delta G^{o}$ при а) 363 К; б) 373 К; в) 383 К.

($\Delta G^{\circ}_{\text{вип}} = 56336 + 42T\ln T - 399,74T$ ; а) 1096; б) 0; в) –1084 Дж·моль$^{-1}$)

**18**. Розрахуйте значення $\Delta G^{o}$ для процесу переходу перегрітої рідини у пару при 110 ºС при зовнішньому тиску 1 атм. Відомо, що температурна залежність теплоти випаровування води виражається рівнянням $\Delta H = 56340 - 42T$ (Дж·моль$^{-1}$); теплоємність $C_P$ рідкої води становить 75,96 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, теплоємність пари $C_P(\mathrm{H_2O_{(g)}}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3}T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. За якого тиску рівноважне випаровування (кипіння) води буде спостерігатися при 110ºС? Густину рідкої води прийняти 0,958 г·см$^{-3}$, а пару вважати ідеальним газом.

(–1090 Дж·моль$^{-1}$; 142,7 кПа).

**19**. Стандартні ентропії алмазу і графіту при температурі 298 К становлять: $S^{o}_{(алмаз)} = 2,377$, $S^{o}_{(графіт)} = 5,74$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Теплоти згорання за цих умов складають: $\Delta_c H^{o}_{(алмаз)} = -387,9$, $\Delta_c H^{o}_{(графіт)} = -386,0$ кДж·моль$^{-1}$. Розрахуйте $\Delta G^{o}$ переходу графіту в алмаз при $T = 298$ К і $P = 1$ атм. Знайдіть $\Delta G$ процесу перетворення графіту в алмаз при $T = 298$ К і тиску а) $10^9$ Па; б) $10^{10}$ Па, якщо $\rho_{(графіт)} = 2,26$ г·см$^{-3}$, а $\rho_{(алмаз)} = 3,513$ г·см$^{-3}$.

( $\Delta G^{o}_{298} = 2,9$ кДж·моль$^{-1}$, а) $\Delta G_{298} = 1,01$ кДж·моль$^{-1}$, б) $\Delta G_{298} = -16,04$ кДж·моль$^{-1}$).

**20**. Обчисліть різницю між вільною енергією Гіббса газоподібного та рідкого метанолу при зовнішньому тиску 1 атм та температурах: а) 64,7 ºС; б) 60 ºС; в) 70 ºС. Відомо, що при температурі кипіння (64,7 ºС) ентальпія випаровування метанолу становить 37,40 кДж·моль$^{-1}$, для газоподібного метанолу теплоємність $C_P = 15,3 + 0,106T - 31 \cdot 10^{-6} T^2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а для рідкого $C_P = 81,7$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

(а) 0 Дж·моль$^{-1}$; б) 0,54 кДж·моль$^{-1}$, в) –0,60 кДж·моль$^{-1}$).

**21**. Розрахуйте значення $\Delta G^{o}$ для процесу переходу рідкого метанолу у газоподібний стан при температурі 80°С та зовнішньому тиску а)1 атм; б) 1,5 атм; в) 2 атм. Чи буде існувати метанол у рідкому стані за цих умов? Відомо, що його нормальна температура кипіння становить 64,7°С, теплота випаровування становить 37,4 кДж·моль$^{-1}$, для рідкого метанолу $C_P = 81,7$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а для газоподібного $C_P = 47,6$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Газоподібний метанол вважати ідеальним газом, а густину рідкого метанолу прийняти 0,765 г·см$^{-3}$.

( а) –1,68 кДж·моль$^{-1}$; б) –0,49 кДж·моль$^{-1}$; в) 0,35 кДж·моль$^{-1}$)

**22**. Розрахуйте значення $\Delta G^{o}$ для процесу переходу переохолодженої води у лід при –5ºС (а) та –10ºС (б). Теплота плавлення льоду при температурі 0°С складає 6008 Дж·моль$^{-1}$, теплоємність льоду 37,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а теплоємність води 75,3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Густину рідкої води прийняти 1,0 г·см$^{-3}$, а льоду 0,917 г·см$^{-3}$.

( а) –107,9 Дж·моль$^{-1}$; б) –211,2 Дж·моль$^{-1}$)

**23**. Який знак буде мати величина $\Delta G^{o}$ для процесу переходу

переохолодженої води у лід при –5 ºС? Який стан – рідкий чи твердий – є більш стійким при –5ºС, 0ºС та 5 ºС? Відповідь підтвердіть розрахунками. Теплота плавлення льоду при температурі 0°С складає 6008 Дж·моль$^{-1}$, теплоємність льоду 37,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а теплоємність води 75,3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Густину рідкої води прийняти 1 г·см$^{-3}$, а льоду 0,917 г·см$^{-3}$.

**24*.** Камера Вільсона працює за таким принципом, що пролітання іонізованих частинок крізь переохолоджену пару спричиняє її конденсацію. а) Розрахуйте наскільки хімічний потенціал водяної пари при 95 ºС перевищує хімічний потенціал води при тій же температурі. б) Нехай, замість зниження температури, пару ізотермічно стиснули при 100°С до тиску 1,2 атм. Якою буде різниця потенціалів у цьому разі? При розв'язку задачі можна прийняти, що ентропія випаровування практично не змінюється з температурою ( $\Delta S_{373} = 109$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$), а також знехтувати залежністю густини води і водяної пари від тиску (при 373 К $\rho_{(\text{вода})} = 958$ кг·м$^{-3}$, $\rho_{(\text{пара})} = 0,598$ кг·м$^{-3}$).

( а) 545 Дж·моль$^{-1}$, б) 610 Дж·моль$^{-1}$)

**25*.** Як і у попередній задачі (**24**), розрахуйте, наскільки хімічний потенціал водяної пари перевищує хімічний потенціал води а) при 95ºС і зовнішньому тиску 1 атм; б) при 100°С та зовнішньому тиску 1,2 атм. При розв'язку задачі врахуйте залежність ентропії випаровування від температури, для чого скористайтеся наведеними даними: $C_{P(\text{вода})} = 75,96$, $C_{P(\text{пара})} = 34,35$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а ентропія випаровування води $\Delta S^{\circ}_{\text{вип},373} = 109$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Густину води за наведених умов прийміть сталою ( $\rho_{(\text{вода})} = 958$ кг·м$^{-3}$), а водяну пару вважайте ідеальним газом.

(а) 546 Дж·моль$^{-1}$, б) 565 Дж·моль$^{-1}$).

**26***. При 298 К зміна енергії Гіббса при переході ромбічної сірки у моноклінну ($S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$) становить $\Delta G^{\circ} = 109$ Дж·моль$^{-1}$. Стандартні ентропії ромбічної і моноклінної сірки становлять $S^{\circ}(S_{\text{ромб}}) = 32,04$, а $S^{\circ}(S_{\text{мон}}) = 32,68$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Розрахуйте зміну енергії Гіббса переходу $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$ при $T = 573$ К і $P = 100$ атм, якщо відомі відповідні значення теплоємностей і

густин: $C_P(\text{S}_{\text{ромб}}) = 22,61$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $C_P(\text{S}_{\text{мон}}) = 23,65$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $\rho(\text{S}_{\text{ромб}}) = 2,07$ г·см$^{-3}$, $\rho(\text{S}_{\text{мон}}) = 3,513$ г·см$^{-3}$. При якому зовнішньому тиску розглянуті алотропічні модифікації сірки будуть перебувати у рівновазі при 298 К?

(–234 Дж·моль$^{-1}$; 170,4 атм).

## 4. Фазова рівновага в однокомпонентних системах

Виведені в попередніх розділах рівняння можна застосовувати до термодинамічного аналізу різних процесів, зокрема процесів фазових переходів в однокомпонентних системах. В таких системах компонент може перебувати у різному фазовому стані, наприклад, в рідкому, газоподібному, або у вигляді певної кристалічної модифікації. Хімічний потенціал компонента в кожному фазовому стані дорівнює відповідній мольній енергії Гіббса фази, і залежить лише від температури і тиску, при яких фаза знаходиться. Якщо за певних умов хімічний потенціал однієї фази вищий за хімічний потенціал іншої, то у відповідності з другим началом термодинаміки починається перехід компоненту із фази з більшим хімічним потенціалом в фазу з меншим. Якщо зовнішні умови (температура, тиск) під час цього переходу не змінюються, то процес завершиться повним переходом речовини з одного агрегатного стану в інший. Але умови можуть бути й такими, що хімічні потенціали двох (або трьох) фаз стануть рівними. Тоді встановлюється стан фазової рівноваги.

З термодинамічної точки зору стан фазової рівноваги в однокомпонентній системі, яка складається з фаз $\alpha$ і $\beta$, описується рівнянням

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \tag{4.1}$$

Як можна змінювати зовнішні параметри, щоб рівновага між фазами зберігалася? Для відповіді на це питання запишемо умову

$$d\mu_\alpha(P,T) = d\mu_\beta(P,T)\,. \tag{4.2}$$

Враховуючи, що вираз для $d\mu$ такий самий, як і для $dG$, маємо:

$$-S_\alpha dT + V_\alpha dP = -S_\beta dT + V_\beta dP\,, \tag{4.3}$$

де $S_i$ та $V_i$ – відповідно мольні ентропія і об'єм фаз $\alpha$ або $\beta$.

Рівняння (4.3) можна переписати у вигляді

$$S_\beta dT - S_\alpha dT = V_\beta dP - V_\alpha dP\,, \tag{4.4}$$

звідки отримуємо так зване ***рівняння Клапейрона***, яке описує процеси рівноважних фазових переходів (ф.п.) - це можуть бути,

наприклад, випаровування, сублімація, кристалізація або перехід з однієї кристалічної модифікації в іншу

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}. \qquad (4.5)$$

Враховуючи, що для рівноважного фазового переходу $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$ рівняння Клапейрона ще можна записати у вигляді

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}. \qquad (4.6)$$

За допомогою цього рівняння можна знайти ентальпію фазового перехода, якщо відомі експериментальні дані з температур і тисків, при яких відповідний перехід перебігає рівноважно. І навпаки, якщо відомі експериментальні дані з ентальпії фазового переходу, можна оцінити, наприклад, температуру, за якої цей перехід відбуватиметься при підвищеному тиску. Дійсно, інтегруючи рівняння (4.6) за умови, що $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ і $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ в першому наближенні можна прийняти константами, що не залежать від температури і тиску, отримуємо:

$$(P_2 - P_1) = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} \ln \frac{T_2}{T_1}, \qquad (4.7)$$

звідки можемо знаходити відповідні температури (або тиски) за різних умов.

У випадку, коли однією з рівноважних фаз є газоподібна, рівняння Клапейрона дещо видозмінюється. Дійсно, в цьому випадку об’ємом конденсованої фази можна знехтувати порівняно з парою ( $\Delta V_{\text{ф.п.}} = V_{(\text{г})} - V_{(\text{конд})} \approx V_{(\text{г})}$), а мольний об’єм пари в першому наближенні можна виразити через рівняння стану ідеального газу ( $V_{(\text{г})} = RT/P$ ). Підставивши останній вираз в рівняння Клапейрона, отримуємо так зване ***рівняння Клапейрона-Клаузіуса***

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}, \qquad (4.8)$$

яке застосовується для розрахунку процесів випаровування та сублімації. Інтегрування цього рівняння за умови сталості $\Delta H_{\text{вип}}$ або $\Delta H_{\text{субл}}$ (що справедливо у невеликому температурному інтервалі) дає вираз:

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (4.9)$$

Фазову рівновагу в однокомпонентних системах можна представити графічно (рис. 4). Зокрема в координатах ($P$, $T$) вся площина може бути схематично розділена на три області, які відповідають стабільності твердої фази (область низьких температур та високих тисків), газоподібної фази (область високих температур та низьких тисків) та рідкої фази (відповідно, область високих температур та високих тисків). Між цими трьома областями проходять граничні лінії, які відповідають рівновазі кожної пари фаз. Ці лінії описуються наведеними вище рівняннями Клапейрона (рівновага тверде тіло – рідина) та Клапейрона-Клаузіуса (тверде тіло – пара; рідина – пара). Нахил цих ліній визначається величинами ентальпій фазових переходів та відповідними змінами об'ємів. Найкрутіше (майже вертикально) проходить лінія рівноваги між двома конденсованими фазами, оскільки величина $\Delta V_{\text{пл}}$, що стоїть в знаменнику дуже мала в цьому випадку. Як правило, об'єм при плавленні збільшується, тому ця лінія має додатній нахил $dP/dT$, але в деяких випадках (зокрема для води)

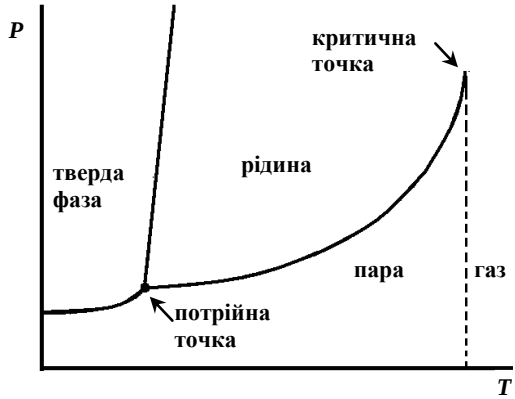


Рис. 4 Фазова діаграма однокомпонентної системи в координатах P-T.

об'єм твердої фази при плавленні зменшується, тоді нахил $dP/dT$ відповідної кривої від'ємний.

Всі три криві, що описують подвійну рівновагу, перетинаються в одній точці, яка називається потрійною. За певних температури і тиску, що відповідають потрійній точці, хімічні потенціали всіх трьох фаз (тверде тіло, рідина, пара) однакові, і за цих умов три фази одночасно перебувають в рівновазі. Ні за яких інших температур і тисків три фази однокомпонентної системи одночасно перебувати в рівновазі не можуть (це є наслідком так званого правила фаз Гіббса, яке буде розглянуте в подальших частинах посібника).

**Задачі до розділу 4.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. Теплота випаровування води при 0°С становить 44,85 кДж·моль$^{-1}$. Потрійна точка води на діаграмі $P-T$ відповідає температурі 273,16 К і тиску 4,58 мм рт.ст. Розрахуйте тиск насиченої пари води при температурі а) 288 К; б) 303 К. Вважати теплоту випаровування незалежною від температури.

*Розв'язок.*

При сталому значенні теплоти випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}$) застосовуємо формулу: $\ln\frac{P_2}{P_1}=\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{вип}}}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right)$. Отже $P_2=P_1\exp\left\{\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{вип}}}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right)\right\}$

а) Для 15 °С $P=4,58\cdot\exp\left\{\frac{44850}{8,314}\left(\frac{288-273,16}{288\cdot 273,16}\right)\right\}=12,7$ (мм рт.ст.)

б) Для 30 °С $P=4,58\cdot\exp\left\{\frac{44850}{8,314}\left(\frac{303-273,16}{303\cdot 273,16}\right)\right\}=32,0$ (мм рт.ст.)

**Приклад 2**. Розрахуйте рівноважний тиск пари води при 200 ºС, приймаючи, що: а) теплота випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}$) при 100 ºС становить 40,67 кДж·моль$^{-1}$ і з температурою не змінюється; б) для процесу випаровування $\Delta C_P=-42$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ і $\Delta H_{\text{вип}}$, відповідно, змінюється з температурою.

*Розв'язок.*

а) $$P_2 = P_1 \exp\left\{\frac{\Delta H^\circ_{\text{вип}}}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)\right\} = 1 \cdot \exp\left\{\frac{40670}{8,314}\left(\frac{473-373}{473 \cdot 373}\right)\right\} = 16,0$$

атм.

б) Спочатку за формулою Кіркгофа знаходимо залежність теплоти випаровування від температури: $\Delta H_{\text{вип}}(T) = \Delta H_{\text{вип},\,373} + \int\limits_{373}^{T} \Delta C_P dT$

$$\Delta H_{\text{вип}}(T) = 40670 - 42(T - 273) = 56336 - 42T\,.$$

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \int\limits_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_{\text{вип}}}{RT^2} dT = \frac{1}{R}\int\limits_{T_1}^{T_2}\left(\frac{56336}{T^2} - \frac{42}{T}\right)dT = \frac{56336}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right) - \frac{42}{R}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P = 1 \cdot \exp\left\{\frac{56336}{8,314}\left(\frac{473-373}{373 \cdot 473}\right) - \frac{42}{8,314}\ln\left(\frac{473}{373}\right)\right\} = 14,0 \text{ атм.}$$

**Приклад 3.** Тиск насиченої пари деякої рідини в інтервалі температур 200–300 К описується наступним рівнянням: $\ln P = 79,35 - 5534T^{-1} - 9,26\ln T + 8,51 \cdot 10^{-3}T$, де тиск задається у мм рт.ст. Виведіть рівняння залежності ентальпії випаровування від температури. Розрахуйте ентальпію випаровування та тиск насиченої пари при 273 К.

*Розв'язок.*

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{вип}}}{RT^2}\,,\ \Delta H^\circ_{\text{вип}} = RT^2\frac{d}{dT}\left(77,35 - 5534T^{-1} - 9,26\ln T + 8,51 \cdot 10^{-3}T\right)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{вип}} = 46010 - 77 \cdot T + 7,075 \cdot 10^{-2}T^2\,.$$

При 273 К $\Delta H^\circ_{\text{вип}} = 46010 - 77 \cdot 273 + 7,075 \cdot 10^{-2}273^2$

$$\Delta H^\circ_{\text{вип}} = 30,26 \text{ кДж·моль}^{-1}$$

$$P = \exp\left(77,35 - 5534/273 - 9,26\ln 273 + 0,00851 \cdot 273\right) = 1735 \text{ мм рт.ст.}$$

**Приклад 4**. Густини рідкого та твердого Bi при $t_{\text{пл}} = 271$ °C і зовнішньому тиску 1 атм становлять 10005 кг·м$^{-3}$ та 9637 кг·м$^{-3}$, відповідно, а ентальпія плавлення дорівнює 10,878 кДж·моль$^{-1}$. Визначте температуру плавлення Bi при зовнішньому тиску 1000 атм, вважаючи незалежною від температури: а) ентальпію плавлення; б) ентропію плавлення.

*Розв'язок.*

а) $\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta S}{\Delta V}$ або $\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}$, звідки $\int_{T_1}^{T_2} T^{-1}dT=\frac{\Delta V}{\Delta H}\int_{P_1}^{P_2} dP$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=\frac{\Delta V}{\Delta H}(P_2-P_1)$$

$$\Delta V=(1/10005-1/9637)\cdot 0,209=-0,7977\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\mathrm{T}_2=544\cdot\exp\left\{999\cdot 101330\cdot(-0,7977\cdot 10^{-6})/10878\right\}=540,0\,\text{К або 267 °C}$$

б) $\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta S}{\Delta V}$ Звідки $\int_{T_1}^{T_2} dT=\frac{\Delta V}{\Delta S}\int_{P_1}^{P_2} dP$, що дає $(T_2-T_1)=\frac{\Delta V}{\Delta S}(P_2-P_1)$

$$T_2=544+\left(999\cdot 101330\cdot(-0,7977\cdot 10^{-6})/20,0\right)=540,0\ \text{К}$$

Наведені розрахунки показують, що для конденсованих фаз, коли гілка плавлення на діаграмі стану круто піднімається вгору завдяки дуже малим значенням різниці об'ємів $\Delta V$ двох фаз, наслідком чого є невеликі відмінності в температурах плавлення при різних тисках, результати розрахунків в межах того чи іншого наближення співпадають.

Це можна пояснити таким чином: $\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=\ln\left(\frac{T_1+\Delta T}{T_1}\right)=\ln\left(1+\frac{\Delta T}{T_1}\right)$, коли $\frac{\Delta T}{T_1}<<1$ отримуємо $\ln\left(1+\frac{\Delta T}{T_1}\right)\approx\frac{T_2-T_1}{T_1}$. Тоді, при умові, що ентальпія плавлення не залежить від температури, маємо: $\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=\frac{\Delta V}{\Delta H}(P_2-P_1)=\frac{T_2-T_1}{T_1}$, або $T_2-T_1=\frac{\Delta V\cdot T_1}{\Delta H}(P_2-P_1)=\frac{\Delta V}{\Delta S}(P_2-P_1)$, що співпадає із рівнянням для розрахунку $T_2$ у випадку, коли ентропія плавлення не залежить від температури.

***Завдання***

**1**. Пропен має тиск насиченої пари 198 мм рт.ст. при 200 К і 2074 мм рт.ст. при 250 К. Визначте мольну теплоту випаровування, тиск пари

при 210 К, а також нормальну (при зовнішньому тиску 1 атм) температуру кипіння пропену. Вважати мольну теплоту випаровування сталою в інтервалі 200 – 250 К.

( $\Delta H_{вип} = 19{,}5$ кДж·моль$^{-1}$; $P = 346$ мм рт.ст.; $\grave{O}_{èèï} = 226$ К)

**2**. Тиск насиченої пари над твердим $CO_2$ становить 1 мм рт.ст. при (-134,3) ºС і 20 мм рт.ст. при (–114,4) ºС. Обчисліть мольну теплоту сублімації та рівноважний тиск $CO_2$ при температурі (–120) ºС.

( $\Delta H_{суб} = 27{,}53$ кДж·моль$^{-1}$; $P = 9{,}31$ мм рт.ст.)

**3**. Визначте температуру перегонки гліколя при тиску 20 мм рт.ст., якщо нормальна температура кипіння гліколя становить 470 К, а ентальпія випаровування не залежить від температури і дорівнює 49,63 кДж·моль$^{-1}$. Знайти тиск насиченої пари гліколя при температурі 400 К.

( $T = 365{,}4$ К; $P = 82{,}3$ мм рт.ст.)

**4**. Визначте температуру перегонки бензолу при зовнішньому тиску 300 мм.рт.ст., якщо нормальна температура кипіння становить 353,2 К, а при температурі 303 К тиск насиченої пари складає 134 мм рт.ст. Яким буде тиск насиченої пари бензолу при 70°С? Вважати, що ентальпія випаровування не залежить від температури.

( $T = 324{,}4$ К; $P = 557$ мм рт.ст.)

**5**. Теплота випаровування води при 0°С становить 44,85 кДж·моль$^{-1}$, теплота плавлення льоду становить 6,01 кДж·моль$^{-1}$. Потрійна точка води знаходиться при температурі 273,16 К і тиску 610 Па. Розрахуйте тиск пари над льодом при температурі а) 258 К; б) 243 К. Вважати теплоти випаровування та сублімації незалежними від температури.

( а) 163,6 Па; б) 37,9 Па)

**6**. Тиск пари (мм рт.ст.) деякої рідини в інтервалі температур 200–300 К задається таким рівнянням: $\ln P = 16{,}255 - 2501{,}8T^{-1}$. Розрахуйте ентальпію випаровування та нормальну точку кипіння для цієї рідини.

( $\Delta H_{вип} = 20{,}8$ кДж·моль$^{-1}$; $\grave{O} = 260$ К)

**7**. Тиск насиченої пари діетилового етеру при 10ºС рівний 286,8 мм.рт.ст., а при 20 ºС – 432,8 мм рт.ст. Визначте $\Delta H_{вип}$ та

температуру кипіння діетилового етеру при зовнішньому тиску 1 атм.

( $\Delta H_{вип} = 28{,}37$ кДж·моль$^{-1}$, $T = 307{,}9$ К)

**8**. Як зміниться температура кипіння води при зміні зовнішнього тиску: а) збільшенні на 100 мм рт.ст.; б) зменшенні на 100 мм рт.ст. Відомо, що при 373 К і тиску 1 атм $\Delta H_{вип} = 40{,}67$ кДж·моль$^{-1}$. Залежністю ентальпії випаровуванні від температури можна знехтувати.

( а) 376,6 К; б) 369,0 К)

**9**. Тиск пари над твердим $SnBr_4$ рівний 0,116 мм рт.ст. при температурі 9,8ºС і 0,321 мм рт.ст. при 21ºС. Тиск пари над рідким $SnBr_4$ дорівнює: 0,764 мм рт.ст. при температурі 30,7 °С і 1,493 мм рт.ст. при 41,4 °С. Визначте координати потрійної точки ( $P$ , $T$ ) та теплоту плавлення $SnBr_4$.

( $P = 0{,}91$ мм рт.ст.; $T = 306{,}4$ К; $\Delta H_{пл} = 13{,}12$ кДж·моль$^{-1}$)

**10**. Тиск пари над твердим $C_6H_6$ рівний 299 Па при –30°С і 3270 Па при 0ºС, а тиск пари над рідким $C_6H_6$ рівний 6170 Па при 10ºС і 15800 Па при30 ºС. Визначте координати потрійної точки ($P$, $T$) та $\Delta H_{ї ё}$ бензолу.

( $P = 5240$ Па; $T = 279{,}8$ К; $\Delta H_{пл} = 10{,}46$ кДж·моль$^{-1}$)

**11**. Тиск пари ртуті (мм рт.ст.) в інтервалі 298–690 К залежить від температури таким чином: $\lg P = -3308T^{-1} - 0{,}8\lg T + 10{,}373$. Знайдіть ентальпію випаровування ртуті при нормальній температурі кипіння (356,6ºС) та при 25ºС. Яке значення має тиск насиченої пари Hg при 36,6ºС?

( $\Delta H^{o}_{629{,}6} = 59{,}15$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta H^{o}_{298} = 61{,}36$ кДж·моль$^{-1}$; $P_{309{,}6}(\mathrm{Hg}) = 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.)

**12**. Тиск пари над твердим $Cl_2$ рівний: 35 Па при температурі (-126,5)°С та 352 Па при (–112)°С. Тиск пари над рідким $Cl_2$ дорівнює: 1590 Па при температурі (–100)°С та 7830 Па при (–80)°С. Визначте координати потрійної точки на діаграмі $P - T$ та обчисліть теплоти плавлення, випаровування та сублімації $Cl_2$.

( $P = 1220$ Па, $T = 170{,}1$ К; $\Delta H_{пл} = 9{,}09$ , $\Delta H_{вип} = 22{,}12$ , $\Delta H_{субл} = 31{,}22$ кДж·моль$^{-1}$)

**13**. Залежність мольної теплоти випаровування $CCl_4$ від температури має вигляд: $\Delta H = 10960 - 10,53T$ Дж·моль$^{-1}$. Визначте тиск насиченої пари $CCl_4$ при 60ºС, якщо при 75ºС він кипить при зовнішньому тиску 1 атм. Оцініть температуру кипіння $CCl_4$ при тиску 0,5 атм.

( $P = 90,34$ кПа, $T = 276$ К)

**14**. Альпіністи, які піднялися на найвищу гору України – Говерлу (2655 м) вирішили заварити чай. Оцініть при якій температурі буде кипіти там вода. При якій температурі закипить вода на вершині Евересту (8848 м). При розрахунках скористайтеся барометричною формулою: $P = P_0 \exp(-Mgh/RT)$, де $P_0$ – атмосферний тиск на рівні моря; $M$ – молекулярна вага повітря (кг·моль$^{-1}$); $g = 9,81$ м·с$^{-2}$; $h$ – висота над рівнем моря у метрах; $T$ – температура на цій висоті (вважати рівною 0ºС). Теплоту випаровування води прийміть рівною $\Delta H_{\text{вип}} = 40,67$ кДж·моль$^{-1}$.

(90,8 ºС, 70,9 ºС)

**15**. Залежність тиску пари 2,2-диметилбутанолу-1 від температури виражається рівнянням: $\lg P = -4849T^{-1} - 14,7\lg T + 53,119$, де $P$ задається у мм рт.ст. Обчислити стандартну мольну теплоту випаровування при а) 298 К; б) 323 К.

( а) $\Delta H^{\circ}_{298} = 56,4$ ; б) $\Delta H^{\circ}_{323} = 53,3$ кДж·моль$^{-1}$ )

**16**. Мольна теплота випаровування води (Дж·моль$^{-1}$) залежить від температури наступним чином: $\Delta H = 56340 - 42T$ . Оцініть похибку у визначенні тиску насиченої пари води при а) 323 К та б) 423 К, яка виникає при застосуванні наближення, що $\Delta H_{\text{вип}} = 40,67$ кДж·моль$^{-1}$ і не залежить від температури.

( а) $\Delta P = 3,5$ мм рт.ст.; б) $\Delta P = 135$ мм рт.ст.)

**17**. В холодний сухий ранок, після морозу температура була (–5)°С. Парціальний тиск водяної пари складав 2 мм рт.ст. Розрахуйте, яка температура була вночі. Яким би був тиск водяної пари, якщо б вночі було тільки (–5) ºС. Відомо, що потрійна точка води відповідає тиску 4,56 мм рт.ст. при температурі 273,16 К, а ентальпії плавлення і випаровування води становлять, відповідно, $\Delta H_{\text{пл}} = 6,01$ та $\Delta H_{\text{вип}} = 45,05$ кДж·моль$^{-1}$.

(–9,5°С; 3 мм рт.ст.)

**18**. Теплоємність рідкої води $C_P = 75,3$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а пари $C_P = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Обчисліть тиск насичених парів води при тиску 1 атм та температурі $T$, якщо при 373 К $\Delta H_{\text{вип}} = 40,67$ кДж·моль$^{-1}$.

| № | *T*, К | *P*, Па | № | *T*, К | *P*, Па |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 273 | 630 | 6 | 323 | 12600 |
| 2 | 283 | 1270 | 7 | 343 | 31610 |
| 3 | 293 | 3260 | 8 | 363 | 70500 |
| 4 | 303 | 4360 | 9 | 383 | 142510 |
| 5 | 313 | 7560 | 10 | 403 | 265190 |

**19**. Обчисліть $\Delta H_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ Ag за тиску 1 атм, а також тиск насиченої пари Ag при цій температурі, якщо відомі рівняння залежності тиску пари (Па) над рідким і твердим Ag від температури: $\lg P(Ag_{\text{тв}}) = 13,892 - 1,402 \cdot 10^4 T^{-1}$; $\lg P(Ag_{\text{рід}}) = 13,347 - 1,334 \cdot 10^4 T^{-1}$.

( $\Delta H_{\text{пл}} = 13,02$ кДж·моль$^{-1}$; $T_{\text{пл}} = 1248$ К; $P = 452$ Па)

**20**. Розрахуйте тиск пари води при 50°С та 150ºС, приймаючи, що: а) ентальпія випаровування при 100°С становить 40,67 кДж·моль$^{-1}$ і з температурою не змінюється; б) для процесу випаровування $\Delta C_P = -42$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ і ентальпія випаровування, відповідно, змінюється з температурою.

(при 150 ºС: а) 4,71 атм; б) 4,53 атм;
при 50 ºС: а) 0,132 атм; б) 0,124 атм)

**21**. Теплота випаровування води при 0°С становить 44,85 кДж·моль$^{-1}$. Потрійна точка води знаходиться при температурі 273,16 К і тиску 4,58 мм рт.ст. Розрахуйте тиск пари над рідкою водою при температурі а) 288 К та б) 303 К. Врахуйте залежність $\Delta H_{\text{вип}}$ від температури, $C_P(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 75,3$, $C_P(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = 33,2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Порівняйте отриманий результат із розвязком **прикладу №1.**

( а) 12,6 мм рт.ст.; б) 31,2 мм рт.ст.)

**22***. Тиск насиченої пари рідкого брому (мм рт.ст.) міняється з температурою згідно з рівнянням $\lg P = -2207 T^{-1} - 4,08 \lg T + 19,826$. Виведіть рівняння залежності ентальпії випаровування брому від температури та розрахуйте зміну ентропії у процесі випаровуванні одного моля $Br_2$ при його нормальній температурі кипіння. Знайдіть $\Delta S^{\circ}$ та $\Delta G^{\circ}$ при випаровування одного 1 моль $Br_2$ при 273 К.

( $\Delta H = 42260 - 33,92T$ ; $\Delta S^{o}_{331,2} = 93,67$ ; $\Delta S^{o}_{273} = 100,2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$,

$\Delta G^{o}_{331,2} = 5,64$ кДж·моль$^{-1}$)

**23***. Теплота випаровування води при 0°С становить 44,85 кДж·моль$^{-1}$, теплота плавлення льоду становить 6,01 кДж·моль$^{-1}$. Потрійна точка води знаходиться при температурі 273,16 К і тиску 610 Па. Розрахуйте тиск пари над льодом при температурі: а) (-15)°С, б) (–30) °С. Врахуйте залежність $\Delta H_{пл}$ та $\Delta H_{вип}$ від температури, $C_P(H_2O_{(s)}) = 37,4$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$; $C_P(H_2O_{(liq)}) = 75,3$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $C_P(H_2O_{(g)}) = 33,2$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Порівняйте отриманий результат із відповіддю до **5** завдання**.**

( а) 163,5 Па; б) 37,7 Па)

**24**. Чи зможе людина вагою 75 кг, ковзани якої мають площу опори 0,1 см$^2$, створити на лід при (–3) ºС тиск достатній для його плавлення. Відповідь обґрунтуйте. Теплота плавлення льоду при 0ºС становить 333,5 Дж·г$^{-1}$. Густина води становить 0,9998 г·см$^{-3}$, а густина льоду – 0,9168 г·см$^{-3}$.

(Необхідний тиск – 40,428 МПа, тиск людини - 73,5 МПа)

**25**. Густини рідкого та твердого Sn при температурі плавлення (231,9 ºС) і зовнішньому тиску 1 атм дорівнюють 6,98 та 7,184 г·см$^{-3}$, відповідно, а ентальпія плавлення олова дорівнює 7,071 кДж·моль$^{-1}$. Визначте температуру плавлення Sn під тиском 500, 1000 та 10000 атм.

(233,7; 235,4 та 268 ºС)

**26**. Бензол замерзає при температурі 5,5ºС, якщо зовнішній тиск становить 1 атм. Визначте температуру замерзання бензолу при 1000 атм, якщо його ентальпія плавлення складає 10,59 кДж·моль$^{-1}$, густина в рідкому стані становить 0,879 г·см$^{-3}$, а у твердому – 0,891 г·см$^{-3}$. При якому зовнішньому тиску температура плавлення становитиме 10ºС?

(281,8 К; 1,42·10$^8$ Па)

**27**. Мольні об’єми кристалічної та рідкої фаз деякої речовини при $T_{пл} = 427,15$ К і $P = 1$ атм становлять 142 см$^3$·моль$^{-1}$ та 152,6 см$^3$·моль$^{-1}$, відповідно. При тиску 1,2·10$^6$ Па температура плавлення має

значення 429,26 К. Розрахуйте молярні $\Delta H_{пл}$, $\Delta S_{пл}$ цієї речовини. Якою буде $T_{пл}$ при зовнішньому тиску $1{,}2\cdot10^7$ Па?

( $\Delta H_{пл} = 2{,}36$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S_{пл} = 5{,}52$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $T_{пл} = 450{,}6$ К)

**28**. При $t_{пл} = -38{,}87$ °С і тиску 1 атм густина рідкої ртуті становить 13,69 г·см$^{-3}$, а кристалічної – 14,193 г·см$^{-3}$. Відомо, що $S^{\circ}_{тв}(Hg) = 67{,}67$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а $S^{\circ}_{рід}(Hg) = 76{,}02$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Знайдіть тиск, за якого Hg кристалізується при (-20)°С.

(3000 атм)

**29**. Температура замерзання бензену при зовнішньому тиску 1 атм становить 278,65 К, а при 500 атм – 280,25 К. Визначте $\Delta S_{пл}$, якщо густина твердого бензену становить 0,891 г·см$^{-3}$, а рідкого – 0,879 г·см$^{-3}$.

(37,77 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$)

**30**. Густини рідкого та твердого Bi при $t_{пл} = 271$ °С і зовнішньому тиску 1 атм становлять 10005 кг·м$^{-3}$ та 9637 кг·м$^{-3}$. При зовнішньому тиску 500 атм $t_{пл} = 269$ °С. Визначте зміну ентропії при плавленні Bi, вважаючи її незалежною від тиску і температури.

(20,16 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$)

**31**. Визначте теплоту плавлення метану при 90,7 К, якщо залежність температури плавлення від тиску в інтервалі 1 – 200 атм описується таким рівнянням: $T_{пл} = 90{,}667 + 2{,}6\cdot10^{-7}P - 6{,}147\cdot10^{-16}P^2$ (тиск у Па). Зміна об'єму при плавленні складає 2,69 см$^3$·моль$^{-1}$.

(939 Дж·моль$^{-1}$)

**32**. Визначте температуру плавлення кадмію при різних тисках: а) 100; б) 1000 та в) 10000 атм, якщо при 1 атм його мольна теплота плавлення становить 6,11 кДж·моль$^{-1}$, а температура плавлення – 594 К. Густини рідкого та твердого кадмію становлять 7,989 г·см$^{-3}$ та 8,366 г·см$^{-3}$, відповідно.

( а) 594,6 К; б) 600,3 К; в) 659,9 К)

**33**. Мольний об'єм деякої кристалічної речовини при $T_{пл} = 350{,}8$ К і $P = 1$ атм рівний 161 см$^3$·моль$^{-1}$. При тиску $1{,}0133\cdot10^7$ Па температура плавлення має значення 351,3 К, а при $1{,}0133\cdot10^8$ Па – 355,6 К. Розрахуйте мольний об'єм рідкої речовини та температуру плавлення

при тиску $1{,}0133 \cdot 10^9$ Па, якщо ентропія плавлення становить 30 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

(162,42 см$^3$·моль$^{-1}$, 398,3 К)

**34.** Густина твердого і рідкого заліза при температурі плавлення (1535 ºС) дорівнює 7868 та 6880 кг·м$^{-3}$, відповідно. Відомо, що при підвищенні тиску на 1 Па його температура плавлення підвищується на $1{,}214 \cdot 10^{-7}$ К. Визначте мольну теплоту плавлення.

(15 кДж·моль$^{-1}$)

**35**. Теплота плавлення льоду при 273 К становить 333,5 Дж·г$^{-1}$. Густина води становить 0,9998 г·см$^{-3}$, а густина льоду – 0,9168 г·см$^{-3}$. Розрахуйте температуру плавлення льоду при зовнішньому тиску $P$.

| № | $P$, МПа | $T_{пл}$, К | № | $P$, МПа | $T_{пл}$, К |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 272,33 | 6 | 80 | 267,63 |
| 2 | 20 | 271,66 | 7 | 100 | 266,30 |
| 3 | 30 | 270,98 | 8 | 150 | 263,00 |
| 4 | 40 | 270,30 | 9 | 200 | 259,75 |
| 5 | 60 | 268,96 | 10 | 300 | 253,37 |

## 5. Хімічна рівновага

### 5.1. Ізотерма хімічної реакції

В попередніх розділах були сформульовані умови самочинного перебігу процесів при певних фіксованих змінних. Зокрема при фіксованих температурі і тиску процеси самочинно ідуть в напрямку зменшення вільної енергії Гіббса. Розглянемо, як цей критерій можна застосувати до хімічної реакції, і які практичні розрахунки можна зробити на цій підставі.

Запишемо гіпотетичну реакцію

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}, \qquad (5.1)$$

що перебігає в газовій фазі при фіксованій температурі, всі учасники реакції є газами. В певний момент реакції кожна речовина характеризується певним хімічним потенціалом, $\mu_i = \mu_i^{\mathrm{o}} + RT\ln P_i$, де $P_i$ – це відносний тиск, виражений як правило в атмосферах (див. пояснення після формули (3.63)). Нехай прореагували нескінченно малі кількості речовин A і B, і утворились відповідно нескінченно малі кількості C і D.

Оскільки реагенти і продукти реакції пов'язані між собою стехіометричними співвідношеннями, то можемо записати, що

$$-\frac{dn_{\mathrm{A}}}{a} = -\frac{dn_{\mathrm{B}}}{b} = \frac{dn_{\mathrm{C}}}{c} = \frac{dn_{\mathrm{D}}}{d} = d\xi, \qquad (5.2)$$

де величина $\xi$ – це так звана ***хімічна змінна***, що визначається відношеннями кількостей речовин, що утворились (витратились) до їх стехіометричних коефіцієнтів (при цьому коефіцієнти реагентів беруться із знаком "–", а продуктів – із знаком "+"), і за допомогою якої зручно записувати зміни кількості речовин в реакційній суміші. Хімічна змінна $\xi$ відображає ступінь проходження реакції. Якщо $\xi = 1$, це означає, що стехіометричні кількості молів реагентів перетворились на стехіометричні кількості продуктів, при цьому кажуть, що відбувся 1 пробіг хімічної реакції.

Зміну вільної енергії системи, яка супроводжує проходження реакції можна тепер записати, використовуючи хімічну змінну:

$$dG_{P,T} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \left(c\mu_{\mathrm{C}} + d\mu_{\mathrm{D}} - a\mu_{\mathrm{A}} - b\mu_{\mathrm{B}}\right) d\xi. \qquad (5.3)$$

Звідси можемо записати:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum \nu_i \mu_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \Delta G \qquad (5.4)$$

Похідну $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ позначають як $\Delta G$ хімічної реакції. Оскільки це поняття широко використовується у фізичній хімії, важливо чітко визначитись із тим, що ця похідна показує, і що мається на увазі коли йдеться про $\Delta G$ реакції.

По-перше, відомо, що якщо процес, в даному випадку хімічна реакція, перебігає самочинно, то для нього $dG_{P,T} < 0$. Оскільки $d\xi$ завжди більше 0 за визначенням, то саме від знаку величини $\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i$ залежить, в якому напрямку перебігатиме реакція – в прямому чи зворотному. Абсолютна ж величина $\Delta G$ показує, наскільки виражена ця тенденція, фактично величину рушійної сили процесу у визначеному напрямку.

По-друге, коли йдеться про $\Delta G$ реакції, то мається на увазі, що це зміна вільної енергії, що відбувається при нескінченно малому ступені перебігу хімічної реакції (***поточні тиски речовин і їх хімічні потенціали*** $\mu_i$ ***при цьому практично не змінюються***). Мається на увазі, фактично величина $dG$, але яка потім ділиться на $d\xi$ і, таким чином, відноситься до стехіометричних кількостей речовин. Тобто, величина $\Delta G$ відноситься до перетворення продуктів у реагенти в ***стехіометричних кількостях, але при їх незмінних поточних тисках і поточних значеннях хімічних потенціалів***. Якщо такий підхід здається занадто умовним, то можна уявити, що була нескінченно велика кількість реакційної суміші певного складу, і перетворення стехіометричної кількості реагентів у продукти на склад суміші практично не вплинуло (поточні тиски і хімічні потенціали учасників реакції не змінились), а $\Delta G$ такого перетворення було пораховано.

Виникає питання, навіщо такі умовності і ускладнення з нескінченно малими ступенями перетворення вводяться?

Справа в тому, що при реальному перебігу реакції, яка прямує до стану рівноваги, парціальні тиски і, значить, хімічні потенціали кожної речовини змінюються, і інтегрування виразу $\mu_i dn_i$ (яке

логічно, припустимо, проводити від певного поточного стану до кінцевого рівноважного) слід проводити з урахуванням цих змін. Отже, розрахунки реальних змін вільної енергії ускладнюються врахуванням ступеня перетворення, кількості реагуючої суміші, а головне – значення таких змін для різних кількостей і складів реакційної суміші не дають можливості провести коректне порівняння рушійної сили процесу. Так, наприклад, для дуже великої кількості реакційної суміші, що знаходиться неподалік від стану рівноваги, зміни вільної енергії при досягненні нею рівноважного стану будуть набагато більшими, ніж у випадку, коли реакційна суміш знаходиться далеко від стану рівноваги, але самої суміші мало.

Саме для об'єктивної оцінки рушійної сили процесу при будь-якому поточному складі реакційної суміші та без урахування її кількості і була введена величина $\Delta G$ реакції, визначена таким чином як у рівнянні (5.4).

Вираз (5.4) можна переписати у наведеному нижче вигляді, враховуючи вирази для хімічних потенціалів окремих речовин (рівняння (3.63)):

$$\Delta G = c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ} + RT\ln\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \Delta G^{\circ} + RT\ln\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (5.5)$$

де для суми стандартних потенціалів компонентів вводиться позначення $\Delta G^{\circ}$ – це ***стандартна*** $\Delta G$ реакції при парціальних тисках кожного компонента рівних одній атмосфері. Суттєвим є те, що значення $\Delta G^{\circ}$ із зрозумілих причин (читачу пропонуємо сформулювати їх самостійно) ***від тиску не залежить***, а є функцією ***лише температури***.

Переписавши разом праву і ліву частини виразу (5.5), отримуємо рівняння ***ізотерми хімічної реакції***:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (5.6)$$

за допомогою якого можна розраховувати рушійну силу реакції в певному напрямку при будь-якому поточному складі реакційної суміші. Ще раз нагадаємо, що в цьому виразі $P_i$ – це ***відносні поточні тиски компонентів, виражені в атмосферах.***

Якщо при перебігу реакції $dG = 0$, тоді $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ та $\Delta G$ реакції також дорівнюють нулю, а про реакційну суміш можна сказати, що ***вона досягла стану рівноваги***. При цьому рівняння ізотерми можемо переписати таким чином:

$$0 = \Delta G^{o} + RT \ln \frac{\overline{P}_C^c \overline{P}_D^d}{\overline{P}_A^a \overline{P}_B^b}, \tag{5.7}$$

або

$$\Delta G^{o} = -RT \ln \frac{\overline{P}_C^c \overline{P}_D^d}{\overline{P}_A^a \overline{P}_B^b}, \tag{5.8}$$

де позначення $\overline{P}_i$ відносяться до рівноважних тисків. Вираз під знаком логарифму є вже знайомим вам виразом для ***константи рівноваги хімічної реакції***, яка позначається $K_P$ (індекс $P$ – латинська літера, що означає тиск, тобто константа рівноваги, виражена через тиски):

$$K_P = \frac{\overline{P}_C^c \overline{P}_D^d}{\overline{P}_A^a \overline{P}_B^b}. \tag{5.9}$$

Тоді (5.8) можна записати у вигляді

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K_P. \tag{5.10}$$

Вираз (5.10) можна назвати окремим випадком рівняння ізотерми хімічної реакції. Це рівняння є вкрай важливим, оскільки з нього випливає, що константу рівноваги хімічної реакції можна розрахувати теоретично за термодинамічними даними для учасників реакції, не вдаючись до експериментальних досліджень рівноваги.

Слід відзначити, що константа рівноваги хімічної реакції тому і називається константою, що вона ***не залежить*** ні ***від*** загального ***тиску***, ні від парціальних тисків окремих газоподібних компонентів (оскільки вона однозначно виражається через $\Delta G^{o}$ реакції, яка є принципово незалежною від цих величин). Рівноважний стан в хімічній реакції може бути досягнений за будь-якого загального тиску чи тиску окремого компонента, але при цьому парціальні тиски інших компонентів будуть такими, що добуток цих тисків у

відповідних ступенях буде завжди дорівнювати $K_P$. Константа $K_P$ хімічної реакції ***залежить лише від температури***.

При розрахунках константи $K_P$ слід мати на увазі, що рівноважні тиски компонентів в рівняння (5.9) підставляють, як правило, в атмосферах, причому це відносні тиски, тобто поділені на стандартний тиск 1 атм (дивись пояснення після формули (3.63)). Сама константа рівноваги таким чином є величиною безрозмірною (дійсно, під логарифмом не може стояти розмірна величина, бо в іншому разі втрачає свій фізичний зміст розмірність $\Delta G$ в рівнянні ізотерми). В більшості підручників $K_P$ наводиться саме таким чином без вказання її розмірності.

В той же час, числове значення $K_P$, безумовно, залежить від того, в яких одиницях підставляти тиск – в паскалях чи в атмосферах, чи в яких-небудь інших одиницях. Тому в деяких підручниках і задачниках вказуються розмірності константи, наприклад, [Па$^{-2}$]. Як вже відзначалося (див. розділ 3, рівняння (3.63)) при цьому автоматично виходить, що стандартне значення $\Delta G^{o}$ відноситься до парціальних тисків компонентів 1Па, що не відповідає прийнятим в довідниках стандартам. Більш доцільно при розрахунках саме констант рівноваги тиски, виражені в паскалях, переводити в атмосфери, ділячи їх числове значення на $1{,}033 \cdot 10^5$ Па.

Рівняння ізотерми хімічної реакції (5.6) та (5.9) є надзвичайно важливими для визначення напрямку перебігу хімічної реакції при певних існуючих поточних тисках реагуючих речовин. З цих рівнянь випливає, що самочинний перебіг реакції можливий за певних співвідношень між виразом, що містить поточні тиски реагентів та продуктів $\ln\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ та логарифмом константи рівноваги ($\ln K_P$ повинен бути більшим за $\ln\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$, щоб реакція могла перебігати). Спрямувати реакцію в бік утворення продуктів можна, збільшуючи поточний тиск реагентів (в знаменнику дробу), або зменшуючи поточний тиск продуктів (в чисельнику).

## 5.2. Розрахунки рівноважного складу сумішей. Вплив тиску на хімічну рівновагу

Як вже відзначалося в попередньому розділі, використовуючи рівняння (5.10), можна за довідниковими даними знайти $\Delta G^{o}$ реакції та, визначивши константу рівноваги реакції, знайти склад рівноважної суміші, не проводячи експерименту. Для цього крім константи рівноваги $K_P$ при практичних розрахунках складу рівноважних сумішей широко використовують константу рівноваги $K_X$, виражену через мольні частки $x_i$ речовин – учасників реакції. Для розглянутої гіпотетичної реакції (5.1) константа $K_X$ матиме вигляд:

$$K_X = \frac{\bar{x}_C^{\,c}\,\bar{x}_D^{\,d}}{\bar{x}_A^{\,a}\,\bar{x}_B^{\,b}}, \qquad (5.11)$$

де $\bar{x}_i$ – рівноважні мольні частки відповідних речовин.

Між константами $K_P$ та $K_X$ існує просте співвідношення

$$K_X = K_P \cdot P_{\Sigma}^{-\Delta\nu}, \qquad (5.12)$$

де $\Delta\nu = c + d - a - b$ - це зміна числа молів газоподібних речовин в ході реакції. Співвідношення (5.12) легко вивести, враховуючи що $P_i = x_i \cdot P_{\Sigma}$.

Використання константи рівноваги $K_X$ дозволяє робити зручні розрахунки рівноважних виходів продуктів реакції, користуючись таким поняттям як ступінь перетворення (або дисоціації) $\alpha$ певного реагенту. Нагадаємо, що ступінь перетворення – це відношення кількості молів речовини, що прореагувала на певний момент реакції, до кількості молів цієї речовини, яка була на початку процесу. Через ступінь перетворення $\alpha$ певного реагенту можна легко виразити мольні частки всіх речовин – учасників реакції. Розглянемо, як це робиться на конкретному прикладі, припустимо, для реакції

$$2NO_{2(g)} = 2NO_{(g)} + O_{2(g)}.$$

Нехай, кількість молів $NO_2$ на початку реакції становила $\nu_o$, інших речовин на початку процесу не було, а ступінь перетворення $NO_2$ на NO на момент рівноваги становить $\alpha$. Тоді кількість молів $NO_2$ що залишилась на момент настання рівноваги становитиме $\nu_0(1-\alpha)$,

кількість молів NO, що утворилася – $\nu_0\alpha$, кількість молів $O_2$ – $\nu_0\frac{\alpha}{2}$. Загальна кількість молів газової суміші на момент рівноваги становить $\nu_0(1-\alpha+\alpha+\frac{\alpha}{2})$, тобто $\nu_0(1+\frac{\alpha}{2})$ молів.

Виражаємо мольні частки речовин: $x_{NO_2}=\frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}$; $x_{NO}=\frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}$; $x_{O_2}=\frac{\alpha/2}{1+\frac{\alpha}{2}}$. Записуємо константу рівноваги $K_X$, проводячи спрощення відповідного виразу:

$$K_X=\frac{x_{NO}^2 x_{O_2}}{x_{NO_2}^2}=\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}, \qquad (5.13)$$

а також константу $K_P$:

$$K_P=K_X\cdot P_\Sigma=\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}P_\Sigma. \qquad (5.13а)$$

Таким чином, якщо відомі загальний тиск і константа $K_P$ за деякої температури, можна розрахувати кількості всіх речовин в стані рівноваги і рівноважний вихід продуктів реакції. Якщо ж , наприклад, відомий тільки об’єм реактора, в якому знаходився $NO_2$, а рівноважний тиск, що встановився, – невідомий, то останній також можна виразити через ступінь перетворення $\alpha$: $P_\Sigma=\nu_\Sigma\frac{RT}{V}=\nu_0(1+\frac{\alpha}{2})\frac{RT}{V}=P_0(1+\frac{\alpha}{2})$, де $P_0$ – початковий тиск $NO_2$ в реакційній посудині. Тоді знову отримуємо рівняння з одним невідомим $\alpha$: $K_P=\frac{\alpha^3}{2(1-\alpha)^2}P_0$, за допомогою якого можемо розрахувати рівноважний склад газової суміші.

Слід відзначити, що вираз для константи рівноваги у формі (5.13а) є справедливим для різних газових реакцій із стехіометрією $2A=2B+C$. Реакції іншої стехіометрії будуть характеризуються

іншими виразами. Зокрема, для реакції типу $A = B + C$ вираз для $K_P$ має вигляд:

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_\Sigma . \qquad (5.14)$$

А для реакції, наприклад, $2A = B + C$ константа рівноваги записується як:

$$K_P = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} . \qquad (5.14а)$$

Для реакцій з іншою стехіометрією читачам пропонується самостійно потренуватися у виведенні відповідних виразів.

**Вплив зовнішнього тиску на хімічну рівновагу**. У рівняння (5.12), що пов'язує між собою константи $K_P$ і $K_x$ входить тиск. Раніше було показано, що константа $K_P$ від тиску не залежить. Отже, від ***тиску залежить константа рівноваги*** $K_x$***, виражена через мольні частки***, а значить і ***ступінь перетворення*** $\alpha$, і ***рівноважний вихід*** продуктів реакції.

Залежність ця визначається стехіометрією реакції, а саме величиною і знаком числа зміни молів газоподібних продуктів реакції $\Delta\nu$. Якщо в рівнянні реакції кількість числа молів газоподібних продуктів і реагентів однакова і $\Delta\nu = 0$ (як, наприклад, в реакції $H_{2(g)} + I_{2(g)} = 2HI_{(g)}$), то на константу $K_x$ і вихід продуктів такої реакції тиск не впливає.

Якщо кількість молів газоподібних продуктів більше, ніж реагентів, то як випливає із рівняння (5.12) збільшення тиску буде призводити до зменшення константи $K_x$ і рівноважного виходу продуктів. Протилежна ситуація буде спостерігатися в разі зменшення в процесі реакції кількості молів газоподібних речовин, вихід продуктів такої реакції зростатиме із збільшенням тиску. Наведені міркування ілюструють добре відомий ***принцип Ле-Шательє***, згідно з яким, ***коли на систему, що перебуває в стані рівноваги, здійснюють певний вплив, вона змінює свій стан таким чином, щоб компенсувати цей вплив***. В даному разі при збільшенні тиску рівноважна реакційна система намагається зменшити його за рахунок перебігу процесу в напрямку зменшення числа молів газоподібних продуктів.

Досі розглядалися реакції, в яких всі реагенти і продукти є газами. У тому ж випадку, коли деякі з них є індивідуальними конденсованими фазами (твердими чи рідкими), їх хімічні потенціали майже не залежать від тиску і є функціями лише температури, $\mu_i = \mu_i^{\circ}(T)$. Величина $\mu_i^{\circ}(T)$ входить в $\Delta G^{\circ}$ реакції, впливаючи таким чином на величину $K_P$. Але у вираз для $K_P$ через тиски в явному вигляді конденсована фаза не входить. Тобто, наприклад, для реакції $MgCO_{3(s)} = MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$ константа $K_P = \overline{P}_{CO_2}$, хоча значення $K_P$ (рівноважного тиску $\overline{P}_{CO_2}$) визначається хімічними потенціалами всіх трьох речовин.

Ще один тип константи, яку застосовують для опису хімічної рівноваги, – це константа $K_C$, виражена через рівноважні молярні концентрації $\overline{c}_i$ реагентів і продуктів:

$$K_C = \frac{\overline{c}_C^{\,c}\overline{c}_D^{\,d}}{\overline{c}_A^{\,a}\overline{c}_B^{\,b}} \qquad (5.15)$$

Така константа використовується для опису хімічних реакцій, що перебігають в ідеальних розчинах. Дійсно, користуючись, наприклад, виглядом хімічного потенціалу компоненту ідеального розчину в формі рівняння (6.21), можна провести виведення рівняння ***ізотерми хімічної реакції*** аналогічного (5.6), але ***для реакції, що перебігає при постійному об'ємі***:

$$\Delta A_{V,T} = \Delta A^{\circ} + RT\ln\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = -RT\ln K_C + RT\ln\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}, \quad (5.16)$$

де $\Delta A_{V,T}$ – зміна вільної енергії Гельмгольца реакції, визначена аналогічно тому як це було зроблено в рівнянні (5.4) для $\Delta G_{P,T}$ реакції, $\Delta A^{\circ}$ – стандартна зміна вільної енергії Гельмгольца при концентраціях всіх учасників, рівних одиниці.

В принципі, константа $K_C$ може застосовуватись і для реакцій в газовій фазі. В цьому випадку, враховуючи, що парціальний тиск газу в ідеальній газовій суміші виражається як $P_i = c_i RT$, можна записати рівняння зв'язку між $K_C$ і $K_P$:

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta\nu}, \qquad (5.17)$$

де $\Delta\nu$ має той самий зміст, що і в (5.12). Для того, щоб коректно користуватись цим виразом при розв'язанні задач, слід уважно враховувати розмірності, в яких подаються величини тисків і концентрацій. Оскільки, як вже відзначалося, тиски в $K_P$ подаються найчастіше в атмосферах, а молярні концентрації в хімії найчастіше виражаються в моль·л$^{-1}$, то для того, щоб швидко розрахувати значення $K_C$ без додаткових переведень одиниць в систему СІ, можна використовувати в даному випадку несистемне значення універсальної газової сталої $R = 0,082$ л·атм·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, але це стосується лише виразу (5.17). Використовувати ж несистемне значення $R$ у випадку, наприклад, формули $\Delta G^{\circ} = -RT\ln K_P$ буде помилкою (поясніть, чому).

Також для проведення розрахунків хімічної рівноваги в розчинах, як і в газах, зручно користуватись константою рівноваги $K_X$ .

Крім того, слід зауважити, що розчини значно рідше наближаються до ідеальних систем, ніж газові суміші. Тому особливе значення для розчинів мають розрахунки константи рівноваги $K_a$, вираженої через активності $a_i$ компонентів розчину в стані рівноваги. Дійсно, враховуючи вираз для хімічного потенціалу компоненту реального розчину ($\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln a_i$) і повторюючи міркування, використані для виведення рівнянь (5.6) та (5.10) ізотерми хімічної реакції, можна пересвідчитись, що справжньою термодинамічною ***константою*** рівноваги в розчині буде константа $K_a$:

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} . \qquad (5.18)$$

Враховуючи, що активність $a_i$ компоненту може бути пов'язана з його мольною часткою $x_i$ чи з молярною концентрацією $c_i$ через відповідний коефіцієнт активності $\gamma$, можна записати і такі вирази для термодинамічних констант рівноваги:

$$K_a = K_\gamma \cdot K_X = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \qquad (5.19)$$

та $K_a = K_{\gamma'} \cdot K_C = \frac{(\gamma')_C^c (\gamma')_D^d}{(\gamma')_A^a (\gamma')_B^b} \cdot \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}$, (5.20)

де $\gamma$ та $\gamma'$ –коефіцієнти активності для перерахунку, відповідно, мольної частки компоненту на активність ($a_i = \gamma_i x_i$) та молярної концентрації на активність ($a_i = \gamma'_i c_i$).

### 5.3. Вплив температури на хімічну рівновагу

Хімічні потенціали різних речовин залежать певним чином від температури, тож природно припустити, що і константа рівноваги хімічної реакції також залежить від температури. Отримати математичний вираз такої залежності можна, застосувавши рівняння Гіббса-Гельмгольца (3.57) до відповідної хімічної реакції:

$$\frac{\partial\left(\Delta G^o / T\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^o}{T^2}, \qquad (5.21)$$

де $\Delta H^o$ – стандартний тепловий ефект при сталому тиску хімічної реакції, що розглядається.

Враховуючи, що $\Delta G^o = -RT \ln K_P$, отримуємо рівняння, яке описує залежність константи рівноваги хімічної реакції від температури і називається рівнянням ***ізобари хімічної реакції***, або ізобари Вант-Гоффа:

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}. \qquad (5.22)$$

Аналогічно, для реакцій, що перебігають при сталому об'ємі можна записати рівняння ***ізохори Вант-Гоффа***:

$$\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} = \frac{\Delta U^o}{RT^2}, \qquad (5.23)$$

де $\Delta U^o$ – стандартний тепловий ефект реакції при сталому об'ємі.

Рівняння ізобари (ізохори) дозволяє знаходити константу рівноваги реакції при різних температурах, якщо відома константа рівноваги при одній температурі, та відомий тепловий ефект реакції (або його температурна залежність).

Так, в невеликих температурних інтервалах тепловий ефект $\Delta H^o$ хімічної реакції можна вважати постійним і незалежним від

температури. Тоді, інтегруючи рівняння (5.22) в межах від $T_1$ до $T_2$ маємо:

$$\ln\frac{K_{P2}}{K_{P1}} = \frac{\Delta H^{o}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad (5.24)$$

де $K_{P2}$, $K_{P1}$ – константи рівноваги при температурах $T_2$ та $T_1$, відповідно.

Для більш точних розрахунків констант в широких температурних інтервалах інтегрування рівняння (5.22) слід проводити з урахуванням температурної залежності $\Delta H^{o}(T)$.

З рівняння ізобари випливає, що збільшення чи зменшення константи рівноваги з температурою визначається знаком теплового ефекту хімічної реакції: якщо $\Delta H^{o}$ додатна (реакція ендотермічна), то похідна $\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}$ у виразі (5.22) більша за нуль, що означає, що константа рівноваги $K_P$ з температурою зростає. Для від'ємних теплових ефектів (екзотермічних реакцій) похідна $\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}$ менша нуля, і константа рівноваги таких реакцій з температурою зменшується (у повній відповідності із принципом Ле-Шательє).

Для знаходження констант рівноваги різноманітних реакцій при різних температурах без проведення експерименту можна користуватись довідниковими термодинамічними даними, а саме: стандартними енергіями Гіббса утворення речовин – учасників реакції $\Delta G^{o}_{f,298}$, або стандартними ентальпіями утворення $\Delta H^{o}_{f,298}$ та стандартними ентропіями цих речовин $S^{o}_{298}$, а також їх температурною залежністю теплоємностей $C_P(T)$. Використовуючи такі дані, якщо вони є в довіднику, можна, по-перше, розрахувати $\Delta G^{o}_{298}$ реакції (наприклад, як $\Delta G^{o}_{298} = \Delta H^{o}_{298} - T\Delta S^{o}_{298}$), а по-друге, розрахувати зміни ентальпії $\Delta H^{o}_{T}$ (за формулою Кірхгофа) та зміни ентропії $\Delta S^{o}_{T}$ відповідних реакцій при температурах, що нас цікавлять, а значить і $\Delta G^{o}_{T}$, і $K_P$ реакцій при цих температурах. Звідси зрозуміло, чому в фізико-хімічних дослідженнях велика увага приділяється розвитку та вдосконаленню експериментальних і

розрахункових методів отримання надійної термодинамічної інформації про властивості найрізноманітніших хімічних речовин.

**Задачі до підрозділів 5.1 – 5.3.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. Константа рівноваги $K_P$ для реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ дорівнює $1{,}64 \cdot 10^{-4}$ при 400°С (якщо розмірність константи не вказується, значить при її розрахунку підставляли відносні тиски продуктів і реагентів виражені в атм, тобто у нашому випадку умовна розмірність складає - атм$^{-2}$). Який загальний тиск треба створити, щоб із 3 моль $H_2$ і 1 моль $N_2$ утворилася рівноважна суміш, що містить 10 % аміаку? У який бік зміститься хімічна рівновага, якщо отриману рівноважну суміш піддати зовнішньому тиску а)10 атм; б) 100 атм? Відповідь обґрунтуйте розрахунками.

*Розв'язок.*

Якщо позначити ступінь перетворення $N_2$ як $\alpha$, можемо записати $\overset{3}{\underset{3-3\alpha}{3H_2}} + \overset{1}{\underset{1-\alpha}{N_2}} = \overset{0}{\underset{2\alpha}{2NH_3}}$, де цифри над та під рівнянням показують кількість молів речовин на початку реакції та після досягнення рівноваги, відповідно.

Так як для рівноважної суміші $\nu_\Sigma = 4 - 2\alpha$, тоді:

$x(N_2) = (1-\alpha)/(4-2\alpha)$,

$x(NH_3) = 2\alpha/(4-2\alpha)$,

$x(H_2) = (3-3\alpha)/(4-2\alpha)$.

Згідно з умовою задачі $x(NH_3) = 2\alpha/(4-2\alpha) = 0{,}1$ звідки $\alpha = 0{,}182$.

Для рівноважної суміші $x(N_2) = 0{,}225$, $x(H_2) = 0{,}675$.

$K_\chi = \dfrac{x^2_{NH_3}}{x_{N_2} x^3_{H_2}} = \dfrac{(0{,}1)^2}{(0{,}675)^3 (0{,}225)} = 0{,}145$. Загальний тиск у системі

$P_\Sigma = (K_P / K_x)^{1/\Delta\nu} = (1{,}64 \cdot 10\ 4 / 0{,}145)^{-1/2} = 29{,}7$ атм.

$\Delta G^o = -RT \ln K_P = 8{,}314 \cdot 673 \cdot \ln(1{,}64 \cdot 10^{-4}) = 48{,}77$ кДж.

Для того, щоб визначити в який бік зміститься рівновага, скористуємось рівнянням ізотерми хімічної реакції (5.6), записавши

поточні тиски речовин в суміші, підданій дії тиску, через мольні частки та загальний тиск.

а) При $P_\Sigma = 10$ атм:

$$\Delta G = \Delta G^o - RT\ln\frac{x_{NH_3}^2 P_\Sigma^{-2}}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = 48770 - 8,314\cdot 673\ln\frac{(0,1)^2\,10^{-2}}{(0,225)(0,675)^3}$$

$\Delta G = 12,18$ кДж > 0;

рівновага зміщуватиметься у бік реагентів ($N_2$ і $H_2$).

б)Підставляючи $P_\Sigma = 100$ атм, отримуємо $\Delta G = -13,57$ кДж. Рівновага зміщуватиметься у бік продуктів ($NH_3$).

**Приклад 2.** Деяку кількість $SO_3$ нагріли в замкненій посудині до 727 К. Пройшла реакція: $SO_{3(g)} = SO_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)}$. Обчисліть рівноважні тиски $P(SO_3)$, $P(O_2)$ та загальний тиск у системі при 727 К, якщо рівноважний тиск $SO_2$ при цій температурі становить $4,05\cdot 10^4$ Па, а $K_P$ дорівнює 0,539.

*Розв'язок.*

Якщо позначити ступінь перетворення $SO_3$ як $\alpha$, можемо записати $\underset{1-\alpha}{\overset{1}{SO_3}} = \underset{\alpha}{\overset{0}{SO_2}} + \underset{\alpha/2}{\overset{0}{1/2O_2}}$. Сума молів рівноважної суміші становитиме $\nu_\Sigma = 1 + 1/2\alpha$, тоді: $x(SO_3) = (1-\alpha)/(1+1/2\alpha)$, $x(SO_2) = \alpha/(1+1/2\alpha)$, $x(O_2) = 0,5\alpha/(1+1/2\alpha)$.

Отже $K_x = \dfrac{x_{SO_2} x_{O_2}^{1/2}}{x_{SO_3}} = \dfrac{\alpha^{3/2}}{(2+\alpha)^{1/2}(1-\alpha)}$;

$P(SO_2) = P_\Sigma \cdot x(SO_2) = P_\Sigma\,\alpha/(1+1/2\alpha)$, а $P_\Sigma = P(SO_2)\cdot(2+\alpha)/2\alpha$.

Так як $K_P$ подана для тисків, виражених в атмосферах, то виражаємо тиск $SO_2$ в атмосферах: $P(SO_2) = 0,4$ атм

$$K_P = K_\chi P_\Sigma^{\Delta\nu} = \frac{\alpha^{3/2}}{(2+\alpha)^{1/2}(1-\alpha)}\cdot\frac{(2+\alpha)^{1/2}}{(2\alpha)^{1/2}}\sqrt{P(SO_2)} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)\sqrt{2}}\sqrt{0,4} = 0,539.$$

Звідки отримуємо, що $\alpha = 0,547$, а загальний тиск становить

$P_\Sigma = 4,05\cdot 10^4\cdot 2,547/(2\cdot 0,547) = 9,43\cdot 10^4$ Па,

$P(O_2) = P_\Sigma\cdot x(O_2) = 9,43\cdot 10^4\cdot 0,2148 = 2,03\cdot 10^4$ Па,

а $P(SO_3) = 3{,}35 \cdot 10^4$ Па.

Дану задачу можна розв'язати ще одним методом, який не є загальним для розв'язку подібних задач, але у даному випадку виявляється більш простим з точки зору обчислень.
За рівнянням реакції кількість молів $O_2$, що утворився внаслідок розкладу $SO_3$, є вдвічі меншою, ніж кількість молів $SO_2$. Отже $P(O_2) = 1/2\,P(SO_2) = 0{,}2$ атм.

$$K_P = \frac{P(SO_2)\sqrt{P(O_2)}}{P(SO_3)} = \frac{0{,}4 \cdot \sqrt{0{,}2}}{x} = 0{,}539.$$

Звідки $P(SO_3) = 0{,}332$ атм або $3{,}36 \cdot 10^4$ Па;

$P_\Sigma = P(SO_3) + P(SO_2) + P(O_2) = 0{,}332 + 0{,}4 + 0{,}2 = 0{,}932$ атм або $9{,}44 \cdot 10^4$ Па

**Приклад 3.** При 1500 К для реакції

$C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ (1) $\lg K_P(1) = 3{,}075$,

для $C_{(s)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_{2(g)}$ (2) $\lg K_P(2) = 2{,}92$,

а для $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)}$ (3) $\lg K_P(3) = 9{,}49$.

Обчисліть $\Delta G^o$ та $K_P$ для таких реакцій:

а) $CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ (4);

б) $C_{(s)} + 1/2\,O_{2(g)} = CO_{(g)}$ (5);

в) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ (6).

*Розв'язок.*

а) Для того, щоб обчислити $\Delta G^o$ та $K_P$ реакції $CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ (4) необхідно провести алгебраїчні дії з поданими рівняннями реакцій для того, щоб отримати шукане рівняння (4). Наприклад, рівняння (4) можна записати, як рівняння (1) мінус рівняння (2) тобто $(4) = (1) - (2)$. Враховуючи, що $\Delta G^o$ функція стану, отримуємо: $\Delta G^o(4) = \Delta G^o(1) - \Delta G^o(2)$.

або $-RT\ln K_P(4) = -RT\ln K_P(1) + RT\ln K_P(2)$,

звідки $\lg K_P(4) = \lg K_P(1) - \lg K_P(2) = 3{,}075 - 2{,}92 = 0{,}155$

$K_P(4) = 1{,}429$, $\Delta G^o(4) = -8{,}314 \cdot 1500 \cdot 2{,}303 \cdot 0{,}155 = -4{,}45$ кДж.

б) Аналогічно розглянутому вище випадку для рівняння (5) можемо записати, що $(5)=(2)+1/2(3)$, звідки: $\Delta G^{o}(5)=\Delta G^{o}(2)+1/2\Delta G^{o}(3)$;

$\lg K_P(5)=\lg K_P(2)+1/2\lg K_P(3)=7,665$; $K_P(5)=4,624\cdot 10^{7}$;

$\Delta G^{o}(5)=-220,14$ кДж.

в) Для рівняння (6) записуємо, що $(6)=2\cdot(2)+(3)-(1)$, звідки: $\Delta G^{o}(6)=2\cdot\Delta G^{o}(2)+\Delta G^{o}(3)-\Delta G^{o}(1)$;

$\lg K_P(6)=2\cdot\lg K_P(2)+\lg K_P(3)-\lg K_P(1)=12,255$; $K_P(6)=1,80\cdot 10^{12}$;

$\Delta G^{o}(6)=-351,97$ кДж.

**Приклад 4**. Ступінь дисоціації $PCl_5$ при 200 ºС і тиску $1,013\cdot 10^5$ Па дорівнює 0,485, а при 250°С і тому ж тиску - 0,8. Розрахуйте середній тепловий ефект реакції $PCl_3+Cl_2=PCl_5$ при постійному тиску в цьому інтервалі температур. Оцініть температуру, при якій ступінь дисоціації $PCl_5$ становитиме 0,9 при загальному тиску в системі а)$1,013\cdot 10^5$ Па; б) $9,12\cdot 10^4$ Па.

*Розв'язок.*

З рівняння (5.12), враховуючи, що загальний тиск $P$ не змінюється, можемо записати таке співвідношення: $\dfrac{(K_P)_{T_2}}{(K_P)_{T_1}}=\dfrac{(K_\chi)_{T_2}}{(K_\chi)_{T_1}}$.

Оскільки $x(PCl_5)=\dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}$, $x(PCl_5)=x(Cl_2)=\dfrac{\alpha}{1+\alpha}$, де $\alpha$ – ступінь перетворення $PCl_5$, для константи $K_x$ реакції про яку йдеться в умові, можемо записати: $K_x=\dfrac{x(PCl_5)}{x(PCl_3)x(Cl_2)}=\dfrac{1-\alpha^2}{\alpha^2}$.

При 473 К $K_x=\dfrac{1-0,485^2}{0,485^2}=3,251$, а при 523 К $K_x=0,5625$.

Використовуючи рівняння ізобари (5.24) для цієї реакції отримуємо, що $\Delta H^{o}=R\dfrac{T_1T_2}{T_2-T_1}\ln\dfrac{K_2}{K_1}=8,31\dfrac{523\cdot 473}{523-473}\ln\dfrac{0,5625}{3,251}=-72,16$ кДж.

а) Якщо $\alpha = 0,9$ то $K_x = \frac{1-0,9^2}{0,9^2} = 0,235$. При деякій температурі $T$ та загальному тиску 101330 Па (1 атм) $K_P = K_X P^{\Delta\nu} = 0,235$, а при температурі $T_1 = 523$ К і такому ж тиску $K_P = 0,5625$. Підставляючи ці дані в рівняння (5.24) отримуємо, що $\frac{1}{523} - \frac{1}{T} = \frac{R}{-72163} \ln \frac{0,235}{0,5625}$, звідки $T = 552$ К.

б) Загальний тиск $9,12 \cdot 10^4$ Па, або 0,9 атм. Як і у попередньому випадку $K_x = 0,235$ (ступінь дисоціації $\alpha = 0,9$), а $K_P = 0,235 \cdot (0,9)^{-1} = 0,261$. Враховуємо, що $K_P$ не залежить від загального тиску, а також те, що при $T_1 = 523$ К $K_P = 0,5625$ отримуємо:

$\frac{1}{523} - \frac{1}{T} = \frac{R}{-72163} \ln \frac{0,261}{0,5625}$, звідки $T = 548,4$ К.

**Приклад 5.** Залежність константи рівноваги від температури для реакції $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ виражається рівнянням:

$\ln K_P = -20151 T^{-1} + 2,475 \ln T - 2,492 \cdot 10^{-3} T + 6,15$.

Визначте $\Delta G^o$, $\Delta H^o$, $\Delta S^o$ для цієї реакції при температурі 1200 К.

*Розв'язок.*

$\Delta G^o = -RT \ln K_P = 167535 - 20,577 T \ln T + 20,71 \cdot 10^{-3} T^2 - 51,13 T$

Підставляючи у рівняння $T = 1200$ К, отримуємо $\Delta G^o = -39,06$ кДж,

$\Delta H^o = RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT} = 167535 + 20,577 T - 20,71 \cdot 10^{-3} T^2$.

При 1200 К $\Delta H^o = 162,4$ кДж·моль$^{-1}$

$\Delta S^o$ можна знайти двома методами:

а) $\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T} = \frac{162400 + 39060}{1200} = 167,9$ Дж·К$^{-1}$;

б) $\Delta S^o = -\frac{d(\Delta G^o)}{dT} = 20,577(\ln T - 1) + 2 \cdot 20,71 \cdot 10^{-3} T - 51,13$.

Підставляючи $T = 1200$ К отримуємо $\Delta S^o = 167,9$ Дж·К$^{-1}$.

***Завдання***

**1**. Для реакції $A_{(g)} + B_{(g)} = AB_{(g)}$ $\Delta G^o = -8240$ Дж·моль$^{-1}$ при 27°С. Який рівноважний загальний тиск необхідно створити, для того щоб еквімолярна суміш реагентів А і В на 40 % перетворилась у продукт АВ?

(6630 Па)

**2**.При 250ºС $\Delta G_f^o(NH_3)$ становить (–16,5) кДж·моль$^{-1}$. Розрахуйте $\Delta G_{523}$ реакції утворення аміаку, якщо парціальні тиски $H_2$, $N_2$, $NH_3$ рівні і становлять: а) по 1 атм, б) по 3 атм, в) по 0,333 атм.

( а) –16,5 кДж; б) –21,28 кДж; в) –11,72 кДж)

**3**. Для реакції $A_{(g)} = 2B_{(g)}$ відомо, що при 373 К $\Delta G^o = -4,5$ кДж·моль$^{-1}$. Знайдіть склад рівноважної суміші при загальному тиску: а) 1 атм, б) 10 атм, в) 0,1 атм, якщо на початку реакції був присутній лише газ А.

( а) $x(A) = 0,163$; б) $x(A) = 0,526$; в) $x(A) = 0,047$ )

**4**. Для реакції $2H_{2(g)} + S_{2(g)} = 2H_2S_{(g)}$ при 830ºС $K_P = 26,24$. Обчисліть $\Delta G^o$ та $K_P$ для таких реакцій: а) $H_{2(g)} + 1/2S_{2(g)} = H_2S_{(g)}$); б) $2H_2S_{(g)} = 2H_{2(g)} + S_{2(g)}$; в) $H_2S_{(g)} = H_{2(g)} + 1/2S_{2(g)}$.

( а) $K_P = 5,12$, $\Delta G^o = -14,98$ кДж; б) 0,038, 29,96 кДж; в) 0,195, 14,98 кДж)

**5**. При 1000 К для реакції $2Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2FeO_{(s)}$ (1) $K_P(1) = 4,136 \cdot 10^{20}$, для реакції $FeO_{(s)} + C_{(s)} = Fe_{(s)} + CO_{(g)}$ (2) $K_P(2) = 0,349$, а для $H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$ (3) $K_P(3) = 1,706 \cdot 10^9$. Обчисліть $\Delta G^o$ і $K_P$ при 1000 К для реакцій: а) $Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} = FeO_{(s)} + H_{2(g)}$; б) $CO + 1/2O_2 = CO_2$.

( а) 11,9; –20,6 кДж; б) $7,10 \cdot 10^9$; –118,6 кДж)

**6**. Визначити тиск кисню, що утворюється при дисоціації $SiO_2$ при 1000 К, якщо стандартна спорідненість ($\Delta G^o$ для реакції $Si + O_2 = SiO_2$) кремнію до кисню при цій температурі становить (-771,8) кДж·моль$^{-1}$. Чи буде розкладатись $SiO_2$ на повітрі при 1000 К і тиску 101330 Па (вміст $O_2$ вважати 20 об. %)?

($4{,}89\cdot10^{-36}$ Па)

**7**. При пропусканні суміші $H_2$ і CO над каталізатором при 600 К і тиску $1{,}0133\cdot10^5$ Па перебігають такі реакції: $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$ (1) і $CH_3OH_{(g)} + H_{2(g)} = CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$ (2). Для першої реакції відомо, що $\Delta G^{o}_{600} = 89{,}0$ кДж·моль$^{-1}$, а для другої $\Delta G^{o}_{600}$ становить (–121,84) кДж·моль$^{-1}$. Визначте значення $K_P$ для першої та другої реакції при 600 К. Чи можна застосовувати пропускання суміші $H_2$ і CO над цим каталізатором для отримання $CH_3OH$?

( $K_P(1) = 1{,}79\cdot10^{-6}$, $K_P(1) = 4{,}05\cdot10^{10}$ )

**8**. Визначте $\Delta G$ реакції $2Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2FeO_{(s)}$ при 1000 К, якщо при цій температурі $K_P = 4{,}136\cdot10^{20}$, а тиск кисню в системі становить $2{,}0266\cdot10^4$ Па. Наскільки потрібно зменшити початковий тиск $O_2$ у системі, щоб реакція окиснення припинилась при 1000 К?

( $\Delta G_{1000} = -381{,}3$ кДж, $P(O2) = 2{,}45\cdot10^{-16}$ Па)

**9**. Відомо, що при 1000 К для реакції $2Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2FeO_{(s)}$ $K_P(1) = 4{,}136\cdot10^{20}$, для реакції $Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} = 3FeO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ $K_P(2) = 1{,}862$, а для реакції $H_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$ $K_P(3) = 1{,}706\cdot10^9$. Розрахуйте значення $\Delta G^{o}_{1000}$ для реакції: $3FeO_{(s)} + 1/2\,O_{2(g)} = Fe_3O_{4(s)}$. Розрахуйте значення $\Delta G_{1000}$ на повітрі ( $x(O_2) = 0{,}21$ ) при загальному тиску 1 атм.

(–171,6 кДж; –165,1 кДж)

**10**. Константа рівноваги для реакції $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O_{(ã)}$ при температурі 772 К $K_P = 0{,}395$. Обчисліть $\Delta G$ реакції, якщо тиск парів води становить: а)$1{,}013\cdot10^5$ Па; б) $2{,}026\cdot10^5$ Па; в) $0{,}5067\cdot10^5$ Па. Вкажіть напрямок проходження процесу з вказаних умов.

( а) 5,97 кДж, б) 10,4 кДж, в) –1,5 кДж)

**11**. Визначити склад рівноважної суміші та стандартну спорідненість ( $\Delta G^{o}$ ) при 2273 К для реакції у доменному процесі:

$FeO_{(s)} + CO_{(g)} = Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$ за цих умов $K_P = 2,5$. Розрахуйте $\Delta G$ та напрямок процесу, якщо на початку реакції співвідношення $V(CO_2):V(CO)$ становить: а) 3:1; б) 1:1; в) 1:3.

( а) 3,45 кДж, б) –17,32 кДж, в) –38,08 кДж)

**12**. Розрахуйте $\Delta G^o$ та $K_P$ при 473 К для реакції $Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} = FeO_{(s)} + H_{2(g)}$, якщо на початку у закритій системі містилися лише Fe і пари води ($P(H_2O) = 2,665 \cdot 10^5$ Па), а після досягнення рівноваги при 473 К парціальний тиск водню у системі становив $2,654 \cdot 10^5$ Па. Визначити кількість водню, що виділиться, якщо у посудину об'ємом 3 м$^3$, що містить Fe, ввести водяну пару під тиском $5,05 \cdot 10^5$ Па при 473 К.

($K_P = 241,3$, $\Delta G^o = -21,6$ кДж; $n(H_2) = 384$ моль).

**13**. Для реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ константа рівноваги $K_P = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 673К. Розрахуйте $\Delta G_{673}$ за умови, що тиски продуктів і реагентів підтримуються сталими $P(N_2) = 10$ атм, $P(H_2) = 30$ атм, а $P(NH_3) = 3$ атм. Самочинна реакція за цих умов, чи ні? Як треба змінити тиск водню, щоб процес перебігав у протилежному напрямку?

(–8910 Дж, $P(H_2) = 17,6$ атм)

**14***. При температурі 2000°С для реакції $N_2 + O_2 = 2NO$ $K_P = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Відомо, що при 2000°С та загальному тиску $10^5$ Па у рівноважній суміші міститься 80 % (за об'ємом) $N_2$, 16 % $O_2$. Окрім цього у системі знаходиться NO та інертний газ He. Розрахуйте парціальні тиски цих газів. Чи вплине на рівновагу а) збільшення тиску у 2 рази; б) збільшення об'єму у два рази при сталому тиску за рахунок додавання до системи інертного газу?

($P(NO) = 1790$ Па, $P(He) = 2210$ Па )

**15**. При 727 К константа рівноваги ($K_P$) для реакції $SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$, що проходить у газовій фазі, становить 1,86. Знайдіть значення $K_P$ $K_C$ та $K_X$ для реакції $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ при цій же температурі та загальному тиску 101330 Па. Який буде ступінь розкладу $SO_3$, якщо на початку реакції були відсутні $SO_2$ та $O_2$?

( $K_P = 0,289$ , $K_C = 4,845 \cdot 10^{-3}$ (моль·л$^{-1}$) , $K_X = 0,289$ )

**16**. У закритому контейнері нагрівають 3 моль HJ до температури 717 К. Визначте кількість HJ, яка залишиться у рівноважній суміші, якщо для реакції $H_{2(g)} + J_{2(g)} = 2HJ_{(g)}$ $K_C = 46,7$ при 717 К.

(2,32 моль)

**17**. Для реакції $C_2H_{4(g)} + HCl_{(g)} = C_2H_5Cl_{(g)}$ при 230°С $K_P = 0,130$. Визначити склад рівноважної суміші (в об'ємних відсотках), яка утворилась при $P = 10,133 \cdot 10^5$ Па із 2 моль етену і 1 моль HCl.

( $\varphi(C_2H_4) = 60,9$ %, $\varphi(HCl) = 21,9$ %)

**18**. При 49,7°С і тиску 261,4 мм рт. ст. $N_2O_4$ дисоціює на 63% згідно з рівнянням $N_2O_{4\,(g)} = 2NO_{2(g)}$ . Яким буде ступінь дисоціації за тієї ж температури, але при тиску 93,8 мм рт.ст.?

(0,80)

**19**. Ступінь дисоціації фосгену за реакцією $COCl_2 = CO + Cl_2$ при 600°С і тиску $1,38 \cdot 10^5$ Па дорівнює 0,9. Визначити, в якому напрямку буде перебігати процес при наведених парціальних тисках компонентів: $P(\text{ÑOCl}_2) = P(CO) = 1,013 \cdot 10^5$, $P(Cl_2) = 5,0665 \cdot 10^4$ Па.

( $\Delta G = -17,8$ кДж)

**20**. Обчисліть $K_P$ , $K_C$ та $K_X$ для реакції $1/2\,N_2O_{4\,(g)} = NO_{2(g)}$ при 323 К та загальному тиску $5,49 \cdot 10^4$ Па, якщо ступінь розкладу $N_2O_4$ складає 0,533. Яким буде ступінь розкладу $N_2O_4$, якщо загальний тиск а) збільшити у два рази; б) зменшити у два рази?

( $K_P = 0,927$ , $K_C = 0,18$ ( моль·л$^{-1}$)$^{1-2}$, $K_X = 1,26$ )

**21**. При 823 К і загальному тиску $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Па ступінь дисоціації $COCl_2$ за реакцією $COCl_2 = CO + Cl_2$ становить 77 %. Визначте $K_P$ та $K_c$ при цій температурі, а також $\Delta G^{o}_{823}$ .

( $\Delta G^{o}_{823} = -2570$ Дж; $K_P = 1,456$ ; $K_{\text{Ñ}} = 0,0216$ ( моль·л$^{-1}$))

**22**. Рівновага реакції: $2NOCl_{(g)} = 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ встановлюється при 227°С і загальному тиску 1 атм, коли парціальний тиск NOCl рівний 0,64 атм (на початку реакції був присутній лише NOCl). Розрахувати

$\Delta G^{o}$ реакції при температурі 227°С. При якому загальному тиску рівноважний парціальний тиск хлору буде рівний 0,1 атм?

( $\Delta G^{o}_{227} = 16,95$ кДж; 0,79 атм)

**23**. Для реакції $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ при температурі 250°С $\Delta G^{o} = -2508$ Дж·моль$^{-1}$. При якому загальному тиску ступінь перетворення $PCl_5$ у $PCl_3$ та $Cl_2$ становитиме 30 % при 250°С?

(18 атм)

**24**. Відбувається хімічна реакція $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$. При температурі 1273 К і загальному тиску 30 атм в рівноважній газовій суміші міститься 17 % (об'ємних) вуглекислого газу. Скільки відсотків $CO_2$ буде у рівноважній суміші при загальному тиску 20 атм? При якому зовнішньому тиску у суміші буде міститись: а) 25 % CO і 75 % $CO_2$; б) 75 % CO і 25 % $CO_2$?

( $x(CO_2) = 12,5$ %; а) 1494 атм; б) 48,6 атм)

**25**. Стандартна спорідненість ( $\Delta G^{o}$ ) реакції $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_{6(g)}$ при температурі 873 К становить –24,435 кДж·моль$^{-1}$. Розрахуйте значення $K_P$ $K_C$ та $K_X$ при 873 К та 1 атм. Розрахуйте $\Delta G$ реакції при цій температурі, якщо мольні частки речовин у вихідній суміші становлять $x(C_2H_4) = 0,2$, $x(H_2) = 0,4$, $x(C_2H_6) = 0,4$ при загальному тиску 1 атм. Який склад матиме рівноважна суміш, якщо загальний тиск і температура підтримуватимуться сталими?

( $K_X = K_P = 28,98$, $K_C = 210,3$ (моль·л$^{-1}$)$^{-1}$, $\Delta G^{o} = -12,75$ кДж; $x(C_2H_4) = 0,071$, $x(H_2) = 0,303$, $x(C_2H_6) = 0,626$ )

**26**. У реактор помістили по одному молю CO та $Cl_2$. Після встановлення хімічної рівноваги при температурі 550°С і тиску 101330 Па у реакторі зафіксували 0,2 моль продукту $COCl_2$. Знайдіть $K_P$ $K_C$ хімічної реакції $CO + Cl_2 = COCl_2$ при 550ºС. Яким буде ступінь проходження реакції при цій температурі, якщо зовнішній тиск а) збільшити у три рази; б) зменшити у три рази?

( $K_P = 0,562$, $K_{\tilde{N}} = 37,9$ (моль·л$^{-1}$)$^{-1}$; а) $\alpha = 0,39$, б) $\alpha = 0,082$ )

**27**. При 713 К константа рівноваги реакції $2Sb_2S_{3(s)} + 3H_{2(g)} = 2Sb_{(s)} + 3H_2S_{(g)}$ становить 0,429. Розрахуйте склад

(в мольних частках) газової фази. Розрахуйте $\Delta G$ реакції, якщо у початковій суміші співвідношення тисків реагентів становлять: а) $P(H_2)/P(H_2S) = 2$; б) $P(H_2)/P(H_2S) = 0,5$.

( $x(H_2) = 0,57$ ; $x(H_2S) = 0,43$ ; а) –7,3 кДж; б) 17,35 кДж)

**28**. Константа рівноваги для реакції $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ при температурі 800 К $K_P = 2,8$. У вихідній суміші змішали по 1 моль HCl і $O_2$, а $Cl_2$ і $H_2O$ були відсутні. Обчисліть склад рівноважної суміші, якщо загальний тиск у системі становить: а) $1,013 \cdot 10^5$ Па; б) $2,026 \cdot 10^5$ Па; в) $0,5067 \cdot 10^5$ Па.

(а) $x(Cl_2) = x(H_2O) = 0,18$ ; $x(HCl)=0,14$ ; $x(O_2)=0,5$ ;

б) $x(Cl_2) = x(H_2O) = 0,189$ ; $x(HCl)=0,122$ ; $x(O_2)=0,5$ ;

в) $x(Cl_2) = x(H_2O) = 0,171$ ; $x(HCl)=0,158$ ; $x(O_2)=0,5$ )

**29**. При 500 К константа рівноваги ($K_P$) для реакції $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ становить 0,33. Визначте ступінь розкладу $PCl_5$ при цій температурі, якщо при рівновазі загальний тиск становив $8,011 \cdot 10^4$ Па. За якого загального тиску ступінь розкладу при цій температурі становитиме: а) 70 %; б) 40 %.

(54,4 %; а) $3,51 \cdot 10^4$ Па; б) $1,77 \cdot 10^5$ Па)

**30**. Обчисліть константу рівноваги для реакції $BaO_{(g)} = Ba_{(g)} + 1/2\,O_{2(g)}$ при 4000 К, якщо відомі константи рівноваги при цій температурі для таких реакцій: $BaO_{(g)} = Ba_{(g)} + O_{2(g)}$ (1), $K_P(1) = 0,0156$, $O_2 = 2O$ (2) $K_P(2) = 2,1842$. Яким буде ступінь розкладу $BaO_{(g)}$ при 4000 К, якщо загальний тиск у системі становить: а) 10,13 кПа;б) 101,33 кПа; в) 1013,3 кПа?

($1,056 \cdot 10^{-2}$ атм$^{-1/2}$, а) 12,3 %; б) 5,88 %; в) 2,77 %)

**31.** Суміш газів, що містить 97 мол.% $H_2O$ і 3 мол.% $H_2$ пропускають над Ni при 1000 К при зовнішньому тиску 1 атм. Чи буде рівноважна суміш реагувати із металом з утворенням NiO, якщо при 1000 К для реакції $Ni_{(s)} + 1/2O_{2(g)} = NiO_{(s)}$ $\Delta G^o = -148,1$ кДж·моль$^{-1}$, а для реакції $H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$ $\Delta G^o = -190,8$ кДж·моль$^{-1}$. Відповідь обґрунтуйте розрахунком $\Delta G$ для реакції

$Ni_{(s)} + H_2O_{(g)} = NiO_{(s)} + H_{2(g)}$. При якому співвідношенні $n(H_2O)/n(H_2)$ Ni буде реагувати із парами води?

( $\Delta G = 21{,}1$ кДж; $n(H_2O)/n(H_2) = 363$ )

**32**. При 2000 К і загальному тиску 1 атм два відсотки води продисоціювали на водень та кисень. Розрахуйте $K_P$ для реакції $2H_2O_{(g)} = O_{2(g)} + 2H_{2(g)}$ при цій температурі. Оцініть ступінь дисоціації води при зовнішньому тиску 10 атм, врахувавши, що $\alpha < 1$ .

( $K_P = 4{,}12 \cdot 10^{-6}$ , $\alpha = 0{,}0094$ )

**33**. Визначте склад рівноважної суміші при 1000 К, яка утворилась із 1 моль CO і 2 моль $H_2O$ згідно з реакцією: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$. Відомо, що для реакції розкладу води $2H_2O_{(g)} = O_{2(g)} + 2H_{2(g)}$ $\ln K_P(1) = -34{,}791$, а для реакції $2CO_{2(g)} = 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$ $\ln K_P(2) = -35{,}683$. Як зміниться склад рівноважної суміші, якщо вихідна суміш міститиме по 1 моль CO і $H_2O$.

( $x(CO_2) = x(H_2) = 0{,}2435$ ; $x(H_2O) = 0{,}423$ ; $x(CO) = 0{,}09$ ;
$x(CO_2) = x(H_2) = 0{,}2775$ ; $x(H_2O) = x(CO) = 0{,}2225$ )

**34.** Із суміші стехіометричних кількостей водню і азоту, що знаходяться в посудині об'ємом 0,001м$^3$ при 400°С, утворюється 0,0385 моль аміаку. Розрахувати константи рівноваги $K_P$ і $K_C$ реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Врахувати, що при проходженні реакції температура і об'єм реакційної суміші підтримуються постійними.

( $K_P = 4{,}86 \cdot 10^{-9}$ , $K_C = 1{,}48 \cdot 10^{-5}$ (л·моль$^{-1}$)$^2$)

**35**. При 1000 К для реакції $2Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2FeO_{(s)}$ $K_P = 4{,}136 \cdot 10^{20}$. Чи буде розкладатись FeO на повітрі при цій температурі? При якому рівноважному тиску він почне розкладатися при 1000 К?

(Ні, $2{,}45 \cdot 10^{-16}$ Па)

**36**. При 727 К константа рівноваги ( $K_P$ ) для реакції $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(g)}$ становить 3,47, а для реакції

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$ при цій температурі $K_P = 6,01 \cdot 10^{-2}$. Знайдіть значення $K_P$, та $\Delta G^o$ при 727 К для реакції $SO_{2(g)} + NO_{2(g)} = SO_{3(g)} + NO_{(g)}$. Яким буде склад рівноважної суміші, якщо у вихідній суміші змішали еквімолярні кількості продуктів та реагентів?

($K_P = 7,59$, $\Delta G^o_{727} = -12,3$ кДж·моль$^{-1}$, $x(SO_2) = x(NO_2) = 13,3$ %, $x(SO_3) = x(NO) = 36,7$ %)

**37**. При 523 К константа рівноваги для реакції $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ становить 1,778 атм. До рівноважної суміші, яка утворилася при зовнішньому тиску 1 атм і 523 К, додали інертний газ у такій кількості, щоб його мольна частка дорівнювала: а) 0,5; б) 0,9. Загальний тиск у системі підтримується сталим. Які значення будуть мати $\Delta G^o_{523}$ та $\Delta G_{523}$ після введення інертного газу?

($\Delta G^o = -2,51$ кДж, а) $\Delta G = -3,0$ кДж; б) $\Delta G = -10,0$ кДж)

**38**. При 2400ºС для реакції $H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)}$ $K_P = 0,0389$. Який загальний тиск у системі потрібно створити, щоб ступінь дисоціації води становив: а) 0,25; б) 0,75? Чи буде впливати на ступінь дисоціації розведення реакційної суміші інертним газом, якщо температура та тиск залишаться постійними?

(а) 12,45 кПа; б) 62,4 кПа)

**39**. При 2000 К і тиску 1 атм 2 мол. % $H_2O$ продисоціювало на $H_2$ і $O_2$. Розрахуйте значення $K_P$ при цій температурі. Оцініть ступінь дисоціації води при знижені загального тиску у 10 раз. При якому загальному тиску ступінь дисоціації становить 1 % при 2000 К? У розрахунках скористайтесь тим, що $\alpha \ll 1$.

($K_P = 4,12 \cdot 10^{-6}$, $\alpha = 4,35$ %, 8,24 атм)

**40**. Для реакції $C_2H_{4(g)} + HCl_{(g)} = C_2H_5Cl_{(g)}$, що перебігає у газовій фазі, при 230ºС $\Delta G^o = 8,53$ кДж·моль$^{-1}$. Визначте ступінь перетворення етену на хлоретан після встановлення рівноваги, якщо вихідна суміш містила рівну кількість етену і HCl. Реакція проходила за сталого тиску 2 атм.

(0,1091)

**41**. При 24ºС і загальному тиску 101330 Па густина рівноважної суміші $NO_2$ і $N_2O_4$ становить 3,174 г·л$^{-1}$. Який мінімальний загальний тиск потрібно підтримувати при цій температурі для того, щоб ступінь дисоціації $N_2O_4$ за реакцією $N_2O_{4\,(g)} = 2NO_{2(g)}$ не перевищував 0,1?

(3,75·10$^5$ Па)

**42**. При 767 К і загальному тиску 9,9·10$^4$ Па $NO_2$ розкладається згідно з реакцією $2NO_{2(g)} = 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$ на 56,5 %. Визначте $P_\Sigma$ при якому ступінь розкладу $NO_2$ при 767 К становить $\alpha$. (значення приведені нижче у таблиці)

| № | $\alpha$ | Відповідь, кПа | № | $\alpha$ | Відповідь, кПа |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,2 | 6477 | 6 | 0,5 | 184 |
| 2 | 0,25 | 2981 | 7 | 0,6 | 70,9 |
| 3 | 0,3 | 1536 | 8 | 0,7 | 26,1 |
| 4 | 0,35 | 852,2 | 9 | 0,8 | 8,05 |
| 5 | 0,4 | 496,8 | 10 | 0,9 | 1,46 |

**43**. В посудину, яка містить певну кількість твердого йоду, було введено $H_2$. Посудину запаяли і нагріли до 445ºС. Після настання рівноваги газова суміш, яка знаходилася при цій температурі і тиску 1 атм містила 62,33 об. % HJ, 35,48 об. % $H_2$ і 2,19 об. % $J_2$. Визначте константи рівноваги $K_P$ і $K_C$ реакції $H_{2(g)} + J_{2(g)} = 2HJ_{(g)}$. Знайдіть співвідношення між кількостями йоду та водню на початку реакції.

( $K_K = K_C = 50$ , $n(H_2)/n(I_2) = 2$ )

**44***. При 250°С та загальному тиску 1 атм $PCl_5$ розкладається на 80 % згідно з рівнянням: $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$. Чому буде дорівнювати ступінь розкладу $PCl_5$, якщо у систему добавити $N_2$ таким чином, щоб парціальний тиск азоту був рівний 0,9 атм? Загальний тиск підтримується рівним 1 атм, а температура 250 ºС.

(97 %)

**45***. Константа рівноваги для реакції: $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$ при 500 К дорівнює 6,09·10$^{-3}$. Розрахуйте загальний тиск, необхідний для отримання метанолу з 90 % виходом від теоретичного, якщо СО та $H_2$ були взяті у співвідношенні: а) 2:1; б) 1:1; в) 1:2.

( а) 145 атм, б) 127,5 атм, в) 231 атм)

**46***. При 1000 К і тиску 1 атм. водяна пара дисоціює за реакцією: $H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + 1/2\,O_{2(g)}$ (1) при цьому ступінь дисоціації становить $\alpha_1 = 5{,}56 \cdot 10^{-5}$ %. За цих же умов $CO_2$ дисоціює згідно з рівнянням $CO_{2(g)} = CO_{(g)} + 1/2\,O_{2(g)}$ (2) і $\alpha_2 = 5{,}31 \cdot 10^{-5}$. Використовуючи ці дані, обчисліть $K_P$ при 1000 К для реакції: $CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$. Знайдіть значення $\Delta G_{1000}$ та склад рівноважної суміші, якщо у вихідній суміші було: (а) $n(CO) = n(H_2O) = 1$, $n(CO_2) = n(H_2) = 0{,}1$ моль; б) $n(CO) = n(H_2O) = 0{,}1$, $n(CO_2) = n(H_2) = 1$ моль.

($K_P = 0{,}934$, а) $\Delta G_{1000} = 38{,}9$ кДж; б) $\Delta G_{1000} = -37{,}7$ кДж)

**47**. Ступінь дисоціації $PCl_5$ при 473 К і $1{,}013 \cdot 10^5$ Па дорівнює 0,485, а при 523 К і тому ж тиску – 0,800. Розрахуйте середній тепловий ефект реакції $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$ в інтервалі температур 473 – 523 К. Оцініть ступінь розкладу $PCl_5$ при 500 К і $1{,}013 \cdot 10^5$ Па. При якій температурі ступінь розкладу становитиме 0,75 при тиску $9{,}12 \cdot 10^4$ Па?

($\Delta H = -72{,}2$ кДж; $\alpha = 0{,}67$ ; $T = 510$ К)

**48**. Тиск пари води над системою, що містить суміш $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ при 303,2 К складає 145,3 Па, а при 299,3 К – 107,6 Па. Обчисліть тепловий ефект для реакції: $CuSO_4 \cdot 3H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)} = CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}$.

(–116,22 кДж)

**49**. Вивести рівняння залежності $\ln K_P$ від температури для гіпотетичної реакції $A_{(s)} + 2B_{2(g)} = AB_{4(g)}$, якщо $\Delta G^o_{298} = -2{,}478$ кДж, $\Delta H^o_{298} = -50$ кДж; $C_P(A_{(s)}) = 5 + 3 \cdot 10^{-3} T$ ; $C_P(B_{2(g)}) = 6 + 4 \cdot 10^{-3} T$ ; $C_P(AB_{4(g)}) = 7 + 5 \cdot 10^{-3} T$ ( Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$).

($\ln K_P = 5623{,}5 T^{-1} - 1{,}203 \ln T - 0{,}361 \cdot 10^{-3} T - 10{,}91$)

**50**. Оксид ртуті дисоціює за рівнянням $2HgO_{(s)} = 2Hg_{(g)} + O_{2(g)}$. Відомо, що при 420ºС тиск парів дисоціації HgO складає $5{,}16 \cdot 10^4$ Па, а при 450ºС – $10{,}8 \cdot 10^4$ Па. Розрахуйте значення $K_P$ за цих температур та ентальпію дисоціації HgO. Вважати ентальпію сталою величиною на проміжку від 420 до 450ºС.

( $K_{P,693} = 1{,}96 \cdot 10^{-2}$; $K_{P,723} = 0{,}18$; $\Delta H =$ 153,9 кДж)

**51**. Тепловий ефект реакції $2C_{(s)} + 2H_{2(g)} = C_2H_{4(g)}$ залежить від температури за лінійним законом і при 700 К дорівнює 225,2 кДж. Температурний коефіцієнт теплового ефекту цієї реакції дорівнює (-6,573) Дж·К$^{-1}$. Визначити константу рівноваги реакції при 1000 та 1500 К, якщо $K_{P,700} = 1{,}353 \cdot 10^{-9}$.

( $K_{P,1000} = 1{,}424 \cdot 10^{-4}$; $K_{P,1500} = 1{,}04$ )

**52**. При 1035 К тиск $CO_2$ над $CaCO_3$ становить 13332 Па. Визначте температуру при якій тиск $CO_2$ над $CaCO_3$ буде рівний 1 атм, якщо тепловий ефект реакції $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ не залежить від температури і становить 167,91 кДж.

(1155 К)

**53**. Тиск $CO_2$ над $MgCO_3$ при 813 К становить 9,96·10$^4$ Па, а при 843 К – 17,87·10$^4$ Па. Обчисліть середній тепловий ефект реакції $MgCO_{3(s)} = MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$. Розрахуйте, при якій температурі тиск $CO_2$ у системі становитиме а) 0,5 атм; б) 2 атм. Прийміть, що тепловий ефект розглянутої реакції не змінюється із температурою.

(110,9 кДж; а) 781 К; б) 850 К)

**54**. Тиск кисню під час дисоціації PbO при 600 К становить 9,5·10$^{-26}$ Па, а при 800 К — 2,3·10$^{-16}$ Па. Визначте зміну $\Delta G$ в реакції $2Pb_{(s)} + O_{2(g)} = 2PbO_{(s)}$ при 800 К за умови, що окиснення відбувається при 700 К на повітрі ( $x = 0{,}21$ ) при загальному тиску 1 атм. В інтервалі температур 600 – 800 К тепловий ефект розглянутої реакції можна вважати постійним.

(–305,7 кДж)

**55**. При 427ºС тиск парів продуктів над твердим $NH_4Cl$, який розкладається за рівнянням $NH_4Cl_{(s)} = NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$, складає 608 кПа. При збільшенні температури до 459ºС тиск парів продуктів зростає до 1115 кПа. Розрахуйте константу рівноваги, стандартні вільну енергію Гіббса, ентальпію та зміну ентропії реакції дисоціації при температурі 427°С.

( $\Delta H^o = 161{,}4$ кДж, $\Delta G^o = -12{,}79$ кДж, $\Delta S^o = 248{,}8$ Дж·К$^{-1}$)

**56**. Константа рівноваги реакції $2H = H_2$ може бути виражена рівнянням $\lg K_P = 22570T^{-1} - 1{,}504\lg T - 5{,}773$. Визначити тепловий ефект реакції при 800 К і вивести рівняння $\Delta H = f(T)$.

( $\Delta H = -442{,}15$ кДж; $\Delta H = -432145 - 12{,}5T$ Дж)

**57**. При 369 К парціальний тиск $P(NH_3)$ над $LiCl{\cdot}NH_3$ становить $4{,}893 \cdot 10^4$ Па. Обчисліть тиск $P(NH_3)$ при 382,2 К та $\Delta G^o_{369}$, $\Delta G^o_{382,2}$ для реакції: $LiCl \cdot NH_{3\,(s)} = LiCl_{(s)} + NH_{3(g)}$, якщо тепловий ефект цієї реакції $\Delta H^o = 50{,}23$ кДж є сталим в діапазоні температур від 369 до 382,2 К

( $P(NH_3) = 8{,}61 \cdot 10^4$ Па, $\Delta G^0_{369} = 2230$ Дж, $\Delta G^0_{382,2} = 516$ Дж)

**58**. Відомо, що для реакції $C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)}$ $\Delta G^0_{298} = -8494$ Дж·моль$^{-1}$. Визначте $K_P$ при а) 298 К та б) 600 К, якщо стандартний тепловий ефект розглянутої реакції (Дж) залежить від температури таким чином:

$$\Delta H^o_T = -42{,}75T + 26{,}35 \cdot 10^{-3}T^2 + 36{,}33 \cdot 10^{-6}T^3 + 0{,}018 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

(а) 30,83; б) 4,0)

**59**. Залежність константи рівноваги реакції $2C_3H_{6(g)} = C_2H_{4(g)} + C_4H_{8(g)}$ від температури задається рівнянням: $\ln K_P = -1{,}04 - 1088 \cdot T^{-1} + 1{,}51 \cdot 10^5 T^{-2}$. Розрахуйте $\Delta G^o$, $\Delta H^o$, $\Delta S^o$ для цієї реакції при 400 К.

( $\Delta H^o = 2770$ Дж, $\Delta G^o = 9365$ Дж, $\Delta S^o = -16{,}5$ Дж·К$^{-1}$)

**60**. Залежність $\Delta H^o_T$ від температури для реакції $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$ має такий вигляд:

$$\Delta H^o_T = -74600 - 67{,}69T + 47{,}29 \cdot 10^{-3}T^2 - 10{,}35 \cdot 10^{-6}T^3 + 0{,}544 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Розрахуйте значення $\Delta G^o$ і $K_P$ а) при 600 К; б) при 1000 К, якщо $\Delta G^o_{298} = -3{,}58$ кДж·моль$^{-1}$.

(а) $\Delta G^o_{600} = 89{,}0$ кДж·моль$^{-1}$, $K_P = 1{,}79 \cdot 10^{-8}$ );

(б) $\Delta G^o_{1000} = 216{,}9$ кДж·моль$^{-1}$, $K_P = 4{,}68 \cdot 10^{-12}$ )

**61**. Визначте температуру, при якій FeO буде розкладатися на повітрі при загальному зовнішньому тиску $10^{-6}$ атм, якщо мольна частка

кисню у повітрі становить 0,21. Для реакції $2FeO_{(s)} = 2Fe_{(s)} + O_{2(g)}$ $\lg K_P = -26730T^{-1} + 6,430$. Яке значення має $\Delta G$ реакції при цій температурі, якщо зовнішній тиск повітря становить: а)$10^{-5}$ атм; б) $10^{-7}$ атм.

(2040 К, а) 38,9 кДж·моль$^{-1}$,б) –39,2 кДж·моль$^{-1}$)

**62**. При 633 К для реакції $H_{2(g)} + J_{2(g)} = 2HJ_{(g)}$ константа рівноваги $K_P = 61,6$, а при 718 К $K_P = 41,7$. Обчисліть $\Delta G^o$ та $\Delta S^o$ для цієї реакції при а) 633 К; б) 718 К, якщо вважати, що $\Delta H^o$ розглянутої реакції від температури не залежить.

( а) –21,69 кДж; 6,86 Дж·моль$^{-1}$; б) –22,27 кДж·моль$^{-1}$; 6,86 Дж·моль$^{-1}$)

**63**. Середні молекулярні маси, для рівноважних газових сумішей $NO_2$ і $N_2O_4$ при загальному тиску 101330 Па становлять 77,64 г·моль$^{-1}$ при 298 К і 56,51 г·моль$^{-1}$ при 333 К. Розрахуйте $K_P$ для реакції $N_2O_{4\,(g)} = 2NO_{2(g)}$ при 308 К та ступінь розкладу $N_2O_4$ при цій температурі, якщо загальний тиск становить 50665 Па.

( $K_P = 0,347$ , $\alpha = 0,385$ )

**64**. Тиск пари води над рівноважною сумішшю $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ та $CuCl_2 \cdot H_2O$ при 40ºС становить 2503 Па, а при 80ºС К – 32628 Па. Обчисліть тепловий ефект реакції $CuCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} = CuCl_2 \cdot H_2O_{(s)} + H_2O_{(g)}$, вважаючи його незмінним в діапазоні температур 40 – 80ºС. Розрахуйте $\Delta G^o$ для цієї реакції при 60 ºС

( $\Delta H = 58,97$ кДж, $\Delta G^o = 6480$ Дж)

**65**. Залежність $K_P$ від температури для реакції $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ (1), виражена рівнянням:

$\ln K_P(1) = -20151T^{-1} + 2,475\ln T - 2,492 \cdot 10^{-3}T + 6,15$, а для реакції $CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ (2) іншим рівнянням:

$\ln K_P(2) = -4875T^{-1} + 0,917\ln T - 2,239 \cdot 10^{-3}T + 0,26$.

Визначте константу рівноваги та тепловий ефект для реакції $C_{(s)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_{2(g)}$ при запропонованих температурах. (значення приведені нижче у таблиці)

| № | $T$ , K | Відповідь, | | № | $T$ , K | Відповідь, | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_P$ | $\Delta H$ , кДж | | | $K_P$ | $\Delta H$ , кДж |
| 1 | 600 | $5{,}80\cdot10^{-5}$ | 134,0 | 6 | 1100 | 13,95 | 138,7 |
| 2 | 700 | 0,00273 | 135,0 | 7 | 1200 | 49,54 | 139,5 |
| 3 | 800 | 0,0502 | 136,0 | 8 | 1300 | 145,7 | 140,3 |
| 4 | 900 | 0,490 | 137,0 | 9 | 1400 | 369,0 | 141,0 |
| 5 | 1000 | 3,075 | 137,9 | 10 | 1500 | 829,3 | 141,7 |

**66**. Залежність константи рівноваги ( $K_P$ ) від температури для реакції $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$ має такий вигляд: $\lg(K_P) = -9876T^{-1} + 8{,}18\lg T - 1{,}96\cdot10^{-3}T - 11{,}4$. Знайдіть $\Delta G_T^o$, $\Delta H_T^o$ та $\Delta S_T^o$ для цієї реакції при вказаних температурах (значення приведені нижче у таблиці).

| № | $T$,K | $\Delta G^o$ , кДж | $\Delta S^o$ , Дж·К$^{-1}$ | $\Delta H^o$ , кДж | № | $T$, K | $\Delta G^o$ , кДж | $\Delta S^o$ , Дж·К$^{-1}$ | $\Delta H^o$ , кДж |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 600 | 72,55 | 239,7 | 216,4 | 6 | 1100 | –49,28 | 243,4 | 218,5 |
| 2 | 700 | 48,41 | 242,7 | 218,3 | 7 | 1200 | –73,55 | 241,9 | 216,7 |
| 3 | 800 | 24,05 | 244,3 | 219,5 | 8 | 1300 | –97,64 | 239,8 | 214,1 |
| 4 | 900 | –0,41 | 244,8 | 219,9 | 9 | 1400 | –121,5 | 237,3 | 210,7 |
| 5 | 1000 | –24,88 | 244,5 | 219,6 | 10 | 1500 | –145,1 | 234,5 | 206,7 |

**67**. Для реакцій $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ (1), $C_{(s)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_{2(g)}$ (2), $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)}$ (3) відомі такі залежності констант рівноваги від температури:

$$\lg K_P(1) = -8750T^{-1} + 2{,}475\lg T - 1{,}082\cdot10^{-3}T + 2{,}67,$$

$$\lg K_P(2) = -6630T^{-1} + 1{,}57\lg T - 0{,}11\cdot10^{-3}T + 2{,}56,$$

$$\lg K_P(3) = 24900T^{-1} - 2{,}335\lg T + 9{,}65\cdot10^{-5}T + 0{,}16.$$

Обчисліть $\Delta G^o$ та $K_P$ для наведених нижче реакцій при 1000, 1250 та 1500 К: а) $CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ ; б) $C_{(s)} + 1/2O_{2(g)} = CO_{(g)}$.

(при 1000 К: а) 0,540; 5,12 кДж; б) $4{,}03\cdot10^9$, –183,9 кДж)
(при 1250 К: а) 1,003; –0,03 кДж; б) $2{,}92\cdot10^8$ , –202,6 кДж)
(при 1500 К: а) 1,296, –3,23 кДж; б) $5{,}08\cdot10^7$ , –221,3 кДж)

**68**. Для реакцій $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)}$ (1) та $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2HCl_{(g)}$ (2), відомі такі залежності констант рівноваги від температури: $\ln K_C(1) = 57345T^{-1} - 1,335\ln T + 22,22\cdot10^{-5}T - 3,155\cdot10^{-7}T^2 + 2,49$, $\ln K_C(2) = 22077T^{-1} - 0,44\ln T + 4,97$ ( м$^3$·моль$^{-1}$). Розрахуйте $\Delta U^o$ та $K_C$ для реакції $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + Cl_{2(g)}$ при 700 (а) та 800 К (б).

(а) 4500 м$^3$·моль$^{-1}$, –113,2 кДж; б) 387,7 м$^3$·моль$^{-1}$, –114,2 кДж)

**69**. При 1035 К тиск $CO_2$ над $CaCO_3$ складає 13332 Па, а $\Delta H = 167,9$ кДж·моль$^{-1}$ для реакції $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$. Визначте значення $K_P$, $\Delta G^o$ та $\Delta S^o$ для цієї реакції при температурі: а)1100 К; б)1300 К; в)1500 К, якщо
$\Delta C_P = -10,73 - 8,36\cdot10^{-3}T - 41,42\cdot10^5T^{-2}$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

(а) $K_P = 0,414$, $\Delta G^o = 8,06$ кДж, $\Delta S^o = 143,9$ Дж·К$^{-1}$;
б) $K_P = 6,56$, $\Delta G^o = -20,33$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S^o = 140,0$ Дж·К$^{-1}$;
в) $K_P = 46,9$, $\Delta G^o = -48,0$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S^o = 136,5$ Дж·К$^{-1}$)

**70**. Для реакції $C_6H_5Et_{(g)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{11}Et_{(g)}$ залежність $K_P$ від температури описується рівнянням $\lg K_P = 9620T^{-1} - 33,058$. Вихідна суміш містить 15 моль $C_6H_5Et$, 15 моль $H_2$ і 70 моль $C_6H_{11}Et$. Розрахуйте граничну температуру при якій реакція ще буде перебігати в прямому напрямку, якщо загальний тиск у системі становить: а) 0,5 атм; б) 1 атм; в) 2 атм.

(а) 259,3 К, б) 265,8 К, в) 272,6 К)

**71***. Для реакції $CH_{4(g)} = C_{(s)} + 2H_{2(g)}$ стандартна енергія Гіббса (Дж) залежить від температури згідно з таким рівнянням: $\Delta G_T^o = 60309 - 47,18T\ln T + 18,29\cdot10^{-3}T^2 + 2,81\cdot10^5T^{-1} + 231,65T$.
Розрахуйте вміст $H_2$ в мол. % в рівноважній газовій суміші, що утворилася з метану при 800 К і загальному тиску $P = 1$ атм. Розрахуйте $\Delta S^o$, $\Delta H^o$ для цієї реакції при 800 К.

( $x(H_2) = 48$ %, $\Delta S = 102,1$ Дж·К$^{-1}$, $\Delta H = 87,06$ кДж)

**72***. Залежність $\Delta G^{o}$ від температури для реакції $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ виражена таким рівнянням:

$$\Delta G^{o} = -RT\ln K_P = 167535 - 20,577T\ln T + 20,71\cdot 10^{-3}T^{2} - 51,13T .$$

Визначте $\Delta G^{o}$, $\Delta H^{o}$, $\Delta S^{o}$ для цієї реакції при температурі: а) 900 К; б) 1500 К.

( а) $\Delta G^{o} = 12,32$ кДж, $\Delta H^{o} = 169,3$ кДж, $\Delta S^{o} = 174,4$ Дж·К$^{-1}$);
б) $\Delta G^{o} = -88,27$ кДж, $\Delta H^{o} = 151,8$ кДж, $\Delta S^{o} = 160,0$ Дж·К$^{-1}$)

**73***. Температурна залежність стандартної ентропії (Дж·К$^{-1}$) для реакції $2C_3H_{6(g)} = C_2H_{4(g)} + C_4H_{8(g)}$ має вигляд: $\Delta S^{o} = -8,65 - 12,55\cdot 10^{5}T^{-2}$. Визначте склад рівноважної суміші: а) при 400 К; б) при 600 К, якщо при 298 К $\Delta G^{o}$ становить 7,41 кДж.

( а) $x(C_3H_6) = 0,672$, $x(C_2H_4) = x(C_4H_8) = 0,164$;
б) $x(C_3H_6) = 0,628$, $x(C_2H_4) = x(C_4H_8) = 0,186$ )

## 6. Розчини

### 6.1. Ідеальний розчин

В попередніх розділах розглядались хімічні потенціали індивідуальних речовин в газоподібному чи конденсованому станах. В той же час, значна кількість хімічних процесів перебігає в розчинах. Як змінюються фізико-хімічні властивості індивідуальних речовин, наприклад, хімічний потенціал, ентропія, теплоємність тощо, коли вони утворюють між собою розчин? Відповіді на це питання дає термодинамічна теорія розчинів.

Під розчином розуміють однофазну гомогенну систему змінного складу, утворену не менше ніж двома компонентами. Розчини можуть утворюватись в усіх трьох агрегатних станах – твердому, рідкому і газоподібному. В рамках цього посібника увагу зосереджено на рідких розчинах.

Компоненти рідкого розчину поділяють на розчинник, який є в надлишку порівняно з іншими компонентами, та розчинені речовини. В рідких розчинах молекули компонентів взаємодіють між собою, і сили взаємодії мають як фізичну, так і хімічну природу. Саме від сил взаємодії залежать такі властивості розчинів як теплота їх утворення, ентропія, тиск пари компонентів над розчином, хімічні потенціали компонентів, об’єм розчину, його теплоємність тощо. Метою термодинамічної теорії розчинів є дослідження цих властивостей та їх зв’язку із відповідними властивостями чистих компонентів.

Для опису властивостей різноманітних розчинів дуже корисною виявилася модель ідеального розчину. Для теорії розчинів ця модель має таке ж значення як модель ідеального газу для фізичної хімії в цілому. Що ж таке ідеальний розчин? Щоб дати чітке формальне визначення цього поняття розглянемо в загальних рисах процес утворення рідкого розчину з рідких компонентів А і В.

В процесі утворення розчину молекули кожного з компонентів внаслідок теплового руху (або механічного зовнішнього впливу, наприклад, струшування, перемішування) дифундують між молекулами іншого. Нехай компоненти А і В є подібними як за своєю хімічною природою, так і за розмірами. Тоді взаємодія

частинок компонента А із своїм найближчим оточенням буде майже однаковою як у випадку чистого компоненту А (оточення А складається лише з молекул А), так і у випадку розчину будь-якої концентрації (оточення А складається з частинок А і В у різних співвідношеннях, див. рис.5). Те саме стосується і компоненту В. Внаслідок однаковості міжмолекулярних взаємодій та розмірів частинок процес утворення розчину з таких подібних компонентів не супроводжується ніякими тепловими ефектами та ефектами зміни об'єму. Утворення такого розчину не супроводжуватиметься також ефектами зміни об'єму (розширенням або стисненням). Тобто мольний об'єм утвореного розчину $V_{\text{розч}}$ буде точно дорівнювати сумі об'ємів чистих компонентів $V_i^{\circ}$ з урахуванням їх мольних часток $x_з$ (іншими словами $V_{\text{розч}}$ ***адитивно складається*** з $V_i^{\circ}$):

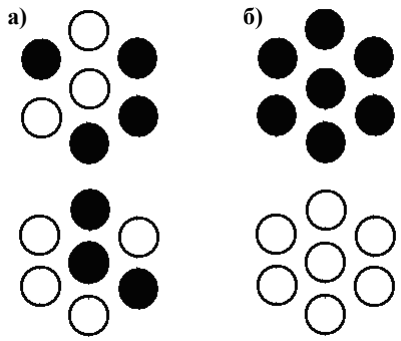



Рис. 5 Варіанти найближчого оточення молекул в розчинах і в чистих компонентах.

$$V_{\text{розч}} = x_{\text{А}} V_{\text{А}}^{\circ} + x_{\text{В}} V_{\text{В}}^{\circ}. \qquad (6.1)$$

Частинки різних сортів внаслідок процесу розчинення будуть ***рівномірно статистично розподілені по всьому об'єму розчину*** як ***результат хаотичного теплового руху і однаковості взаємодій*** між будь-якою частинкою і її оточенням. Тому зміну ентропії при змішуванні компонентів ідеального розчину розраховують так само, як зміну ентропії при змішуванні ідеальних газів. Фактично, рушійною силою утворення ідеального розчину ***є виключно зростання ентропії самої лише системи*** внаслідок процесу перемішування молекул компонентів.

Тепер сформулюємо одне з можливих визначень ідеального рідкого розчину: ***ідеальним називається рідкий розчин, утворення якого з рідких компонентів, взятих в будь-яких співвідношеннях,***

***не супроводжується тепловим ефектом та зміною об'єму, а зміна ентропії при його утворенні дорівнює ентропії змішування ідеальних газів***. Математично це виражається таким чином:

$$\Delta H_{mix} = 0\,;\ \Delta V_{\text{mix}} = 0\,;\ \Delta S_{\text{mix}} = -R\sum_i x_i \ln x_i\ ; \qquad (6.2)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} = RT\sum_i x_i \ln x_i \qquad (6.2а)$$

де різні величини $\Delta X_{\text{mix}}$, що характеризують процес змішування компонентів, визначаються як $\Delta X_{\text{mix}} = X_{\text{розч}} - \sum_i x_i X_{0i}$, $X_{\text{розч}}$ – певна мольна властивість розчину, $X_{0i}$ – відповідна мольна властивість чистого компонента $i$, $x_i$ – мольна частка цього компонента.

До визначення поняття ідеального розчину можна підійти і з іншого боку, а саме: як і будь-яка рідина, ідеальний розчин при кожній температурі характеризується певним тиском насиченої пари, яка, природно, складається з тих же компонентів, що і розчин. Внаслідок однаковості взаємодій молекули з її сусідами різних типів, тиск пари компоненту *i* над ідеальним розчином повинен бути таким самим, як і над чистим компонентом ($P_{i0}$), але з урахуванням відносної кількості його молекул в розчині, тобто мольної частки компоненту. Це записується таким чином:

$$P_i = P_{i0} x_i\ . \qquad (6.3)$$

Ця формула носить назву ***закону Рауля***. Для ідеального розчину він виконується для будь-якого з його компонентів і для будь-якого складу розчину. Тож для ***ідеального розчину*** часто дають і таке визначення – ***це розчин для всіх компонентів якого при будь-якій їх концентрації виконується закон Рауля***. Далі буде показано еквівалентність цих двох формулювань.

В природі розчини, близькі до ідеальних, можуть утворювати між собою однакові речовини різного ізотопного складу, ізомери, сусідні гомологи в рядах органічних сполук тощо. В той же час, переважна більшість розчинів, з якими доводиться мати справу на практиці, відрізняються від ідеальних. Їх утворення супроводжується

тепловими ефектами, а тиск насиченої пари над ними відрізняється від розрахованого за законом Рауля. Взаємодія між частинками різних компонентів, як правило, значно відрізняється від взаємодії між односортними частинками. Внаслідок цього загальний тиск пари над розчином або об'єм розчину вже не складаються адитивно з відповідних властивостей чистих компонентів. Для того, щоб зручним чином пов'язати між собою властивості таких розчинів із властивостями окремих компонентів та виявити, в якій мірі кожен з компонентів впливає на властивості розчину в цілому, в термодинаміці вводяться ***парціальні мольні величини***, які розглянуто нижче.

## 6.2. Парціальні мольні величини

Досить часто ця тема видається дещо незрозумілою студентам, які починають вивчати фізичну хімію, тому розглянемо це питання докладніше на конкретних прикладах. В якості такого наочного прикладу візьмемо таку легко вимірювану характеристику як об'єм розчину. Для ідеальних розчинів він є величиною адитивною, але в реальних розчинах умови взаємодії молекул суттєво відрізняються від тих, що спостерігаються в чистих компонентах. Внаслідок цих змін у міжмолекулярних взаємодіях об'єм розчину, що утворюється, може бути відчутно більшим (чи меншим) ніж сума об'ємів чистих компонентів, які його складають. Тобто спостерігається якась відмінна від нуля величина об'єму змішування ( $\Delta V_{\text{mix}} \neq 0$ ). Причому кожен склад розчину характеризується своїми, відмінним від інших, значеннями мольних величин $V_{\text{розч}}$ та $\Delta V_{\text{mix}}$. Саме для того, щоб пов'язати ці величини із відповідними внесками окремих компонентів, і вводиться поняття парціальних мольних величин.

Уявимо собі великий (в граничному випадку – нескінченно великий) об'єм води. Якщо до нього додати ще 1 моль води, то цей великий об'єм збільшиться ще на 18 см$^3$, тобто на мольний об'єм чистої води. Тепер візьмемо великий (в граничному випадку – нескінченно великий) об'єм іншої рідини, наприклад, етанолу. Якщо до нього додати 1 моль води, то його об'єм збільшується вже не на 18 см$^3$, а лише на 14 см$^3$ (факт, встановлений експериментально). Молекули води, потрапивши в оточення молекул етанолу, взаємодіють з ними іншим чином, ніж у воді, тож об'єм, який займає

1 моль води, коли кожна молекула $H_2O$ оточена лише молекулами етанолу, – вже не 18 см$^3$, а 14 см$^3$. Ця величина і називається *парціальним мольним об'ємом води в рідкому етанолі*.

Якщо 1 моль води додати до нескінченно великого об'єму водно-етанольного розчину з мольною часткою етанолу $x_{\text{EtOH}} = 0{,}8$, то об'єм розчину зростає на 16 см$^3$ (склад розчину при цьому практично не змінюється). Величина 16 см$^3$ буде *парціальним мольним об'ємом води в розчині з* $x_{\text{EtOH}} = 0{,}8$.

Узагальнюючи, можна сказати, що ***парціальний мольний об'єм*** компонента в розчині деякого складу – це ***зміна об'єму розчину, яка відбувається при додаванні до нескінченно великої кількості розчину даного складу 1 моль компонента***. Зверніть увагу на те, що нескінченно велика кількість розчину розглядається для того, щоб забезпечити сталість складу розчину, тобто щоб додавання 1 моль компонента не змінювало складу розчину.

Такої ж сталості складу можна досягти і іншим шляхом, а саме: можна взяти кінцеву кількість розчину даного складу і додати до нього нескінченно малу кількість молів компоненту $dn_i$. Зміну об'єму розчину $dV$, яка відбудеться внаслідок такого додавання, розділимо на $dn_i$, отримавши таким чином величину, що відноситься до 1 моль доданого компоненту. Математично це можна записати у вигляді часткової похідної від $V_{\text{розч}}$ за кількістю молів даного компоненту за умови сталих температури, тиску і складу розчину:

$$\overline{V}_i = \left( \frac{\partial V_{\text{розч}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}, \qquad (6.4)$$

де позначення $\overline{V}_i$ означає парціальний мольний об'єм компоненту $i$. Зверніть увагу на те, що парціальна мольна величина характеризує ***зміну об'му*** при додаванні компонента, і тому може бути як додатною, так і нульовою, і від'ємною величиною (в деяких випадках, при додаванні компонента, який сильно впливає на структуру розчинника, об'єм розчину може зменшуватись), в той час як, наприклад, сам мольний об'єм розчину може бути лише додатним.

Аналогічно можна ввести до розгляду будь-яку іншу парціальну мольну властивість компоненту – ентальпію, ентропію, енергію Гіббса тощо. Головне, щоб ***відповідна властивість розчину була***

***екстенсивною*** (тобто залежною від кількості компонентів) ***величиною***.

Отже, розглянемо будь-яку ***екстенсивну термодинамічну властивість розчину*** $X_{\text{розч}}$**,** яка є функцією стану і залежить від кількості молів компонентів, а також від температури і тиску:

$$X_{\text{розч}} = X(P, T, n_1, n_2, ...) \qquad (6.5)$$

Враховуючи, що ця загальна властивість є функцією стану розчину, можемо записати повний диференціал цього виразу:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{i\neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_{i\neq 2}} dn_2 + ... \qquad (6.6)$$

Часткові похідні $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$ позначаються як $\overline{X}_i$ і називаються парціальними мольними функціями (величинами) компоненту *i*. Наведемо кілька основних властивостей і рівнянь, які стосуються парціальних мольних величин, і якими часто користуються для термодинамічного описання розчинів.

1) Для чистої речовини парціальна мольна властивість дорівнює відповідній мольній властивості чистої речовини.

2) Парціальні мольні величини залежать від складу розчину, тому при наведенні числових значень парціальних мольних величин треба обов'язково вказувати склад, до якого вони відносяться.

3) Загальна властивість розчину $X_{\text{розч}}$ складається з відповідних парціальних величин таким чином:

$$X_{\text{розч}} = n_1\overline{X}_1 + n_2\overline{X}_2 + ... = \sum_i n_i\overline{X}_i \ . \qquad (6.7)$$

Для того, щоб це довести, запишемо вираз (6.6) для повного диференціала $dX_{розч}$ за умови сталих температури і тиску ($dP = 0$; $dT = 0$):

$$dX_{\text{розч}} = \overline{X}_1 dn_1 + \overline{X}_2 dn_2 + ... = \sum_i \overline{X}_i dn_i \ . \qquad (6.8)$$

Отриманий вираз проінтегруємо при постійному складі розчину. З фізичної точки зору таке інтегрування означає, що ми будемо по краплинах збільшувати кількість розчину того самого складу. Внаслідок цього загальна властивість розчину буде сумою

відповідних властивостей кожної невеликої порції, а парціальні мольні величини при цьому не змінюються, оскільки склад розчину не змінюється. Як результат інтегрування отримуємо вираз (6.7). (Більш строго це доводиться математично за допомогою так званої теореми Ейлера для однорідних функцій першого порядку.)

4) Для парціальних мольних величин є справедливим так зване ***рівняння Гіббса-Дюгема***:

$$\sum_i n_i d\overline{X}_i = 0 . \qquad (6.9)$$

Дійсно, з виразу (6.7) можна за формальними математичними правилами диференціювання записати, що при сталих температурі і тиску

$$dX_{\text{розч}} = \sum_i n_i d\overline{X}_i + \sum_i \overline{X}_i dn_i . \qquad (6.10)$$

З іншого боку, за самим змістом введення парціальних мольних величин при сталих температурі і тиску справедливим є рівняння (6.8). Величина $dX_{розч}$ в цих двох рівняннях – це та сама величина. Прирівнюючи (6.10) та (6.8) отримуємо рівняння Гіббса-Дюгема для парціальних мольних величин. Користуючись ним, можна проводити експериментальні дослідження величини $\overline{X}_i$ лише для одного, наприклад, компоненту двокомпонентного розчину, а для іншого розраховувати відповідну величину, інтегруючи вираз (6.9).

5) Дуже важливим для термодинамічного опису розчинів є той факт, що ***для парціальних мольних величин зберігаються всі основні термодинамічні співвідношення***, раніше записані для мольних величин чистих речовин, наприклад:

:

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \qquad (6.11)$$

або $$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_P = -\overline{S}_i \text{ тощо.} \qquad (6.12)$$

6) Однією з найважливіших властивостей компоненту розчину є його ***хімічний потенціал, який за визначенням дорівнює парціальній мольній енергії Гіббса*** компоненту.

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{ðî ç÷}}}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad (6.13)$$

**Хімічний потенціал компонента ідеального розчину.** Розглянемо який вигляд має хімічний потенціал компонента ідеального розчину. Ідеальний розчин знаходиться в рівновазі із своєю парою, отже хімічні потенціали його компонентів в розчині і в парі над ним є однаковими.

$$\mu_i^{(\text{пар})} = \mu_i^{(\text{ід. розч})} = \mu_i \,. \qquad (6.14)$$

Ідеальним ми вважаємо розчин, для компонентів якого виконується закон Рауля. Розглядаючи при цьому пару над розчином як ідеальний газ, можемо записати хімічний потенціал компоненту в парі таким чином (використовуючи рівняння для хімічного потенціалу ідеального газу (3.63) та закон Рауля (6.3)):

$$\mu_i^{(\text{пар})} = \mu_i^{\text{o}} + RT\ln P_i \;= \mu_i^{\text{o}} + RT\ln P_{i0} + RT\ln x_i \,, \qquad (6.15)$$

де $\mu_i^{\text{o}}$ – стандартний потенціал газоподібного компоненту при тиску його пари 1 атм, $P_{i0}$ – рівноважний тиск пари над чистим рідким компонентом за даної температури, $x_i$ – мольна частка компоненту в розчині.

Два перших доданки в правій частині рівності (6.15) є константами за даної температури, і ми можемо їх об'єднати, ввівши позначення

$$\mu_i^{\text{o}} + RT\ln P_{i0} = \mu_{i0}^{(\text{пар})} \,. \qquad (6.16)$$

Крім того, враховуючи, що для чистого рідкого компоненту, який перебуває в рівновазі із своєю парою, що має тиск $P_{i0}$, хімічні потенціали рідини і пари однакові, можемо записати:

$$\mu_{i0}^{(\text{пар})} = \mu_{i0}^{(\text{ч.рід})} = \mu_{i0} \,, \qquad (6.17)$$

де $\mu_{i0}$ – фактично хімічний потенціал чистого рідкого компоненту. Остаточно поєднавши записи (6.15) – (6.17) маємо для потенціалу компоненту *i* в ідеальному розчині:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT\ln x_i \,. \qquad (6.18)$$

Таким чином хімічний потенціал компоненту в ідеальному розчині (за певної температури) залежить виключно від його вмісту в цьому розчині. Останнє рівняння також використовується для визначення ідеального розчину, а саме: ідеальним називається розчин, в якому хімічний потенціал кожного компонента описується рівнянням (6.18).

Тепер можна продемонструвати формальну еквівалентність двох визначень ідеального розчину. Дійсно, користуючись виразом для

хімічного потенціалу компоненту (6.18) та властивістю (6.7) для парціальних мольних величин, можемо записати для мольної енергії Гіббса розчину

$$G_{\text{розч}} = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + ... = \sum_i x_i\mu_i = \sum_i x_i\mu_{i0} + RT\sum_i x_i \ln x_i \qquad (6.19)$$

З іншого боку, з першого наведеного визначення ідеального розчину (рівняння (6.2а)) випливає, що

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{розч}} - \sum_i x_i G_{0i} = RT\sum_i x_i \ln x_i \ . \qquad (6.20)$$

Враховуючи, що $G_{i0} = \mu_{i0}$, вирази (6.19) та (6.20) є ідентичними.

Відзначимо, що зміна вільної енергії системи $\Delta G_{\text{mix}}$ внаслідок утворення ідеального розчину завжди менше нуля.

Хімічний потенціал компонента ідеального розчину можна виражати не тільки через його мольну частку, а ще й через молярну або моляльну концентрацію компоненту, що часто буває зручним при розрахунках хімічних рівноваг в розчинах. В цьому випадку рівняння потенціалу має такий же вигляд, тільки за стандартний стан приймається не потенціал чистого рідкого компоненту, а потенціал компоненту $\mu_i'$ в одномолярному (або $\mu''_i$ в одномоляльному ідеальному розчині):

$$\mu_i = \mu_i' + RT\ln c_i \qquad (6.21)$$

$$\text{або } \mu_i = \mu_i'' + RT\ln m_i\,, \qquad (6.22)$$

де $c_i$ – молярна концентрація, $m_i$ – моляльна концентрація. Зрозуміло, що числові значення $\mu_{i0}$, $\mu_i'$ та $\mu''_i$ відрізняються за величиною.

### 6.3. Нескінченно-розведені розчини. Колігативні властивості

Як вже відзначалося, лише незначна частина розчинів може бути описана наближенням ідеального розчину, але ця модель виявилася дуже корисною при розгляді різних класів реальних розчинів.

В самих загальних рисах реальний розчин відрізняється від ідеального тим, що взаємодія між різносортними частинками або більша, або менша за ту, що спостерігається в чистих компонентах. Тоді у випадку більшої взаємодії, молекули компоненту, наприклад, В у розчині “намагаються” оточити себе молекулами компоненту А,

при цьому утримуючи їх в розчині сильніше, ніж вони утримуються в чистому А. Відповідно, тиск пари компоненту А над таким розчином буде менше, ніж це дає закон Рауля. В такому випадку говорять про ***від'ємні відхилення від закону Рауля***.

Протилежна ситуація спостерігається, якщо молекули В слабкіше взаємодіють з А, ніж із власними молекулами. В оточенні молекули В вміст молекул В переважає над їх статистичним розподілом, а молекули А нібито "виштовхуються" з розчину молекулами В, і їх тиск над розчином стає більшим, ніж той, що дає закон Рауля. Це так звані ***додатні відхилення*** від закону Рауля. (В граничному випадку додатних відхилень речовини взагалі не будуть змішуватись між собою і буде спостерігатись розшарування. Тиск пари над такою гетерогенною сумішшю буде просто дорівнювати сумі тисків відповідних чистих компонентів).

Для тих самих компонентів в різних областях концентрацій можуть спостерігатись і додатні, і від'ємні відхилення від закону Рауля. В графічному вигляді закон Рауля і відхилення від нього зображені на рис.6. Звернемо увагу на те, що в області так званих ***нескінченно-розведених розчинів*** спостерігаються прямолінійні ділянки залежності тиску пари компоненту від його вмісту. Їх існування пояснюється тим, що оточення молекул розчиненої речовини в деякому концентраційному інтервалі практично не змінюється і складається лише з молекул розчинника. На цих ділянках ***для розчинника виконується закон Рауля***, а для ***розчиненої речовини*** – так званий ***закон Генрі***. Згідно з ним, тиск пари розчиненої речовини також пропорційний її вмісту, але коефіцієнтом пропорційності є вже не тиск пари чистого компоненту $P_{i0}$, а інша величина, яка носить назву ***константи Генрі*** $K_Г$:

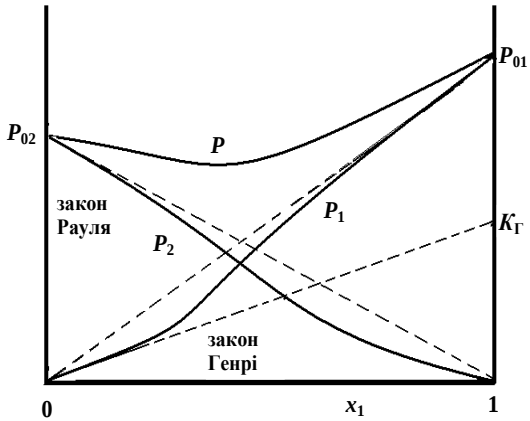


Рис. 6 Відхилення від закону Рауля.

$$P_i = K_\Gamma x_i . \qquad (6.23)$$

Розмірність константи Генрі співпадає з розмірністю тиску, і їй можна приписати певний фізичний зміст, а саме: це тиск, який мав би чистий компонент $i$, якби взаємодія молекул в ньому була такою ж, як у розведеному розчині, тобто коли молекули цього компоненту оточені виключно молекулами розчинника. Кожна розчинена летка речовина в певному розчиннику характеризується своїм значенням константи Генрі. Розчини тієї самої леткої речовини в різних розчинниках матимуть різні константи Генрі. Закон Генрі має велике практичне значення для вивчення розчинності газів в розчинах.

**Розчини нелетких речовин. Колігативні властивості**. На практиці часто доводиться мати справу з розчинами нелетких речовин. Це, як правило, речовини, які за умов розчинення в чистому вигляді є твердими кристалічними субстанціями, наприклад різні солі, цукор, глюкоза тощо. Тоді не приходиться говорити про тиск їх насиченої пари над розчином. Пара над розчином в такому випадку містить лише молекули розчинника. Для ***нескінченно-розведених розчинів*** таких речовин для розчинника також ***виконується закон Рауля***, тобто такі розчини ***розглядаються як ідеальні по відношенню до розчинника***.

Розведені розчини нелетких речовин різної природи мають деякі спільні особливості, а саме: вони закипають при температурах вищих ніж чистий розчинник (явище ***ебуліоскопії***), замерзають при температурах нижчих, ніж чистий розчинник (явище ***кріоскопії***). Причому відповідні підвищення і зниження температури фазового переходу не залежать від природи розчиненої нелеткої речовини, а визначаються виключно концентрацією розчину. Те саме стосується і осмотичного тиску, який створюють такі розчини, – він також залежить лише від концентрації розчиненої речовини, але не від її природи. В силу такої своєї особливості всі ці властивості розчинів нелетких речовин мають спільну назву – ***колігативні*** властивості (що означає “залежні від кількості”).

Розглянемо виведення кількісних співвідношень, які характеризують колігативні явища. Всі вони базуються на рівнянні для хімічного потенціалу розчинника:

$$\mu_A = \mu_{A0} + RT \ln x_A , \qquad (6.24)$$

де індексом “А” позначатимемо розчинник.

**Підвищення температури кипіння розчину**. Розчини нелетких речовин киплять при температурі вищій, ніж чистий розчинник. Це явище пояснюється тим, що тиск пари над таким розчином завжди нижче, ніж над чистим розчинником, а кипить розчин за умови, що тиск пари досягає нормального атмосферного тиску. Для розчину це відбувається при температурі, вищій ніж для чистого розчинника (рис.7).

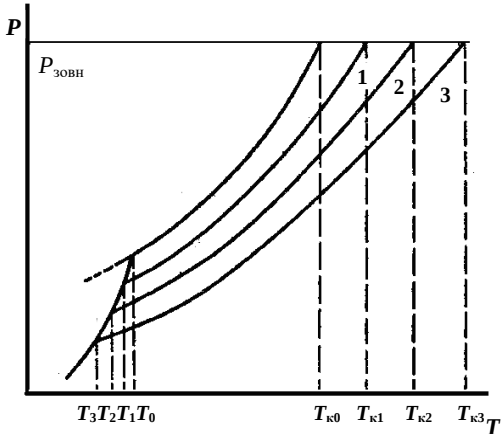



Рис. 7 Схема пояснення явищ ебуліоскопії та кріоскопії.

Виведемо рівняння, ***яке пов’язує підвищення температури кипіння розчину із його концентрацією***. При температурі кипіння розчину нелеткої речовини хімічний потенціал розчинника в розчині $\mu_A^{(розч)} = \mu_{A0} + RT \ln x_A$ дорівнює хімічному потенціалу розчинника в парі $\mu_A^{(пара)} = \mu_A^o + RT \ln P_A = \mu_A^o$ (тут враховано, що $P_A = 1$ атм при кипінні). Звернемо увагу на те, що доданки $\mu_{A0}$ та $\mu_A^o$ залежать лише від температури. Отже можемо записати:

$$\mu_A^{(розч)}(T, x_A) = \mu_A^{(пара)}(T) . \qquad (6.25)$$

Запишемо повні диференціали лівої та правої частин:

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{(розч)}}{\partial T}\right)_{x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^{(розч)}}{\partial x_A}\right)_T dx_A = \left(\frac{\partial \mu_A^{(пара)}}{\partial T}\right)_P dT . \qquad (6.26)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{пара})}}{\partial T}\right)_P dT - \left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial T}\right)_{x_{\text{A}}} dT = \left(\frac{\partial\left(\mu_{\text{A}}^{(\text{пара})} - \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}\right)}{\partial T}\right)_{P,x_{\text{A}}} dT =$$

$$= \left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_{\text{A вип}}}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\text{A}}}\right)_T dx_{\text{A}}, \tag{6.27}$$

де $\Delta \overline{G}_{\text{A âèï}}$ – парціальна мольна енергія Гіббса випаровування розчинника А.

Врахуємо, що

$$\left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_{\text{A вип}}}{\partial T}\right)_P = -\Delta \overline{S}_{\text{A вип}} = -\frac{\Delta \overline{H}_{\text{A вип}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T}, \tag{6.28}$$

(для розчину нелеткої речовини парціальна мольна ентальпія випаровування розчинника дорівнює просто ентальпії випаровування чистого розчинника, яку позначили $\Delta H_{\text{âèï}}$), а також те, що з (6.24) випливає, що

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\text{A}}}\right)_T = \frac{RT}{x_{\text{A}}}. \tag{6.29}$$

Тоді, з (6.27) маємо:

$$-\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T} dT = \frac{RT}{x_{\text{A}}} dx_{\text{A}}. \tag{6.30}$$

Розділяємо змінні і інтегруємо отриманий вираз в межах від температури кипіння чистого розчинника $T_{\text{кип}}$ до певної температури $T$, і відповідно, від складу чистого розчинника $x_A = 1$ до $x_A$:

$$-\int_{T_{\text{кип}}}^{T} \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2} dT = \int_{x_{\text{A}}=1}^{x_{\text{A}}} \frac{dx_{\text{A}}}{x_{\text{A}}} \tag{6.31}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип}}}\right) = \ln x_{\text{A}}. \tag{6.32}$$

Мольну частку розчинника виражаємо через мольну частку розчиненої речовини $x_{\text{B}}$, і враховуючи, що розчин нескінченно розведений, отримуємо:

$$\ln x_{\text{A}} = \ln\left(1 - x_{\text{B}}\right) \approx -x_{\text{B}}. \tag{6.33}$$

Тоді, замість (6.32) можемо записати:

$$\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RTT_{\text{кип}}}(T_{\text{кип}} - T) = -x_{\text{В}}. \qquad (6.34)$$

Останній вираз можна переписати у вигляді:

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{вип}}} x_{\text{В}}, \qquad (6.35)$$

прийнявши, що $T \approx T_{\text{кип}}$, а $\Delta T = T - T_{\text{кип}}$. Таким чином, отримано зв'язок між підвищенням температури кипіння розчину $\Delta T$ і його концентрацією. Частіше концентрацію розчиненої речовини виражають через її моляльність:

$$x_{\text{В}} = \frac{n_{\text{В}}}{n_{\text{А}} + n_{\text{В}}} \approx \frac{n_{\text{В}}}{n_{\text{А}}} = \frac{n_{\text{В}} \cdot 1000 \cdot M_{\text{А}}}{n_{\text{А}} \cdot 1000 \cdot M_{\text{А}}} = m_{\text{В}} \frac{M_{\text{А}}}{1000}, \qquad (6.36)$$

де $m_{\text{В}}$ – моляльність розчину в моль·кг$^{-1}$ розчинника, $M_{\text{А}}$ – молярна маса розчинника, г·моль$^{-1}$. Тоді

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \frac{M_A}{1000} m_{\text{В}} = K_{\text{еб}} m_{\text{В}}, \qquad (6.37)$$

де $K_{\text{еб}}$ – ***ебуліоскопічна константа*** розчинника, яка залежить лише від властивостей розчинника. Рівняння в формі (6.37) підкреслює, що ***підвищення температури кипіння розчину визначається лише властивостями самого розчинника, на величину*** $\Delta T$ ***не впливає природа розчиненої речовини, лише кількість її молів***. Враховуючи зроблені припущення щодо нескінченно малої концентрації розчиненої речовини, рівняння (6.37) повністю справедливе лише для дуже розведених розчинів.

**Зниження температури твердіння розчину**. Розчини нелетких речовин характеризуються також зниженням температури твердіння розчину порівняно з чистим розчинником. Дійсно, твердіння розчину нелеткої речовини відбувається в той момент, коли потенціали твердого розчинника і розчинника в розчині стають рівними. Тиск пари розчинника над рідкою і твердою фазою в цей момент стає однаковим. Якщо розчинена речовина не утворює твердих розчинів з розчинником, то тиск пари над рідким розчином завжди зрівнюватиметься з тиском пари над твердим розчинником при більш низьких, порівняно з чистим розчинником, температурах (як це видно з рис.7). Для розведених розчинів це зниження температури також не залежить від природи розчиненої речовини.

Щоб довести це запишемо, як і в попередньому випадку, умову рівності потенціалів:

$$\mu_{\text{A}}^{(\text{тв})}(T) = \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}(T, x_{\text{A}}), \tag{6.38}$$

враховуючи, що хімічний потенціал чистого твердого розчинника є функцією лише температури.

Записуємо диференціали лівої і правої частин:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial T}\right)_{x_{\text{A}}} dT + \left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\text{A}}}\right)_{T} dx_{\text{A}} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{тв})}}{\partial T}\right)_{P} dT \tag{6.39}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{тв})}}{\partial T}\right)_{P} dT - \left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial T}\right)_{x_{\text{A}}} dT = -\left(\frac{\partial \Delta \overline{G}_{\text{A пл}}}{\partial T}\right)_{P} dT = \left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\text{A}}}\right)_{T} dx_{\text{A}}, \tag{6.40}$$

де $\Delta \overline{G}_{\text{A, пл}}$ – парціальна мольна енергія Гіббса переходу А з твердого стану до рідкого в розчині, тобто фактично парціальна мольна енергія Гіббса плавлення компоненту.

Роблячи перетворення, аналогічні (6.28) – (6.31), записуємо:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T} dT = \frac{RT}{x_{\text{A}}} dx_{\text{A}}; \tag{6.41}$$

$$\int_{T_{\text{пл}}}^{T} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} dT = \int_{x_{\text{A}}=1}^{x_{\text{A}}} \frac{dx_{\text{A}}}{x_{\text{A}}}. \tag{6.42}$$

З останнього виразу, аналогічно (6.32) – (6.37), отримуємо:

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta H_{\text{пл}}} \frac{M_{\text{A}}}{1000} m_{\text{B}} = K_{\text{кр}} m_{\text{B}}, \tag{6.43}$$

де $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$, $T_{\text{пл}}$ – температура твердіння чистого розчинника, $K_{\text{кр}}$ – ***кріоскопічна константа*** чистого розчинника, $m_{\text{B}}$ – моляльність розчиненої речовини. Як і в попередньому випадку, можна зробити висновок, що зниження температури твердіння розчину порівняно з чистим розчинником залежить лише від природи розчинника, і не залежить від природи розчиненої речовини.

**Осмотичний тиск**. Явище ***осмосу*** полягає в ***проникненні розчинника в розчин, що відділений від нього напівпроникною мембраною*** (тобто, проникною для розчинника, але непроникною для розчиненої речовини). Природу цього явища можна охарактеризувати як статистичну, тобто потік молекул йде через мембрану в обох напрямках, але оскільки молекул розчинника в

чистому розчиннику більше, ніж у розчині, то й потік їх через поверхню мембрани в напрямку чистий розчинник → розчин буде більшим. В результаті процесу осмосу об'єм розчину збільшується, і в залежності від того, як побудований дослід, на розчин починає діяти надлишковий зовнішній тиск. Цей тиск може бути гідростатичним тиском стовпчика рідини в осмометрі (рис.8), або пружним тиском, що діє на розчин з боку мембрани, як наприклад, в живих клітинах. Головне, що цей додатковий зовнішній тиск збільшує потік розчинника в протилежному напрямку, і врешті решт два потоки розчинника вирівнюються, внаслідок чого процес осмосу припиняється. ***Додатковий тиск, який потрібен, щоб повністю зупинити потік розчинника через мембрану, називається осмотичним тиском***. Явище осмосу відіграє надзвичайну роль в процесах життєдіяльності біологічних об'єктів. Тож, наведемо термодинамічний опис цього процесу для найпростішого випадку дуже розведеного розчину, який є ідеальним по відношенню до розчинника.

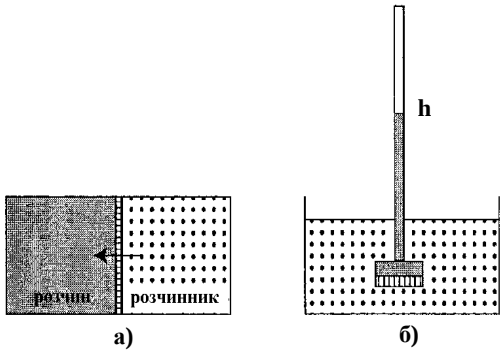


Рис. 8 До пояснення явища осмосу.

Рівновага в осмотичному процесі встановлюється за умови рівності хімічних потенціалів чистого розчинника А та потенціалу розчинника в розчині. В даному випадку процес перебігає при сталій температурі, а зовнішнім чинником, який впливає на хімічний потенціал розчинника в розчині є надлишковий осмотичний тиск $\pi$ (зауважимо, що спочатку і розчинник, і розчин знаходяться за однакового атмосферного тиску $P$, який є незмінним). Тож, запишемо:

$$\mu_{A0} = \mu_A^{(розч)}(x_A, \pi_{осм}) \qquad (6.44)$$

Візьмемо диференціали від обох частин рівності, враховуючи, що оскільки температура не змінюється, то $d\mu_{A0} = 0$. Тоді запишемо

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial \pi}\right)_{x_{\text{A}},T} d\pi + \left(\frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\text{A}}}\right)_{\pi,T} dx_{\text{A}} = 0\,. \qquad (6.45)$$

Похідна від хімічного потенціалу за тиском дорівнює парціальному мольному об'єму компоненту (незалежно від того, що є джерелом створення тиску), розчин відносно розчинника ідеальний. Для ідеального відносно розчинника розчину $\overline{V}_{\text{A}} = V_{\text{A0}}$. Отже маємо:

$$V_{\text{A0}} d\pi + \frac{RT}{x_{\text{A}}} dx_{\text{A}} = 0\,. \qquad (6.46)$$

Звідки:

$$\int_0^{\pi} d\pi = -\frac{RT}{V_{\text{A0}}} \int_1^{x_{\text{A}}} \frac{dx_{\text{A}}}{x_{\text{A}}}\,; \qquad (6.47)$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_{\text{A0}}} \ln x_{\text{A}} = -\frac{RT}{V_{\text{A0}}} \ln(1 - x_{\text{B}}) \approx \frac{x_{\text{B}}}{V_{\text{A0}}} RT\,, \qquad (6.48)$$

де останнє рівняння отримано для дуже розведених розчинів, для яких $x_{\text{B}}$ набагато менше 1. Для цих розчинів величина $\frac{x_{\text{B}}}{V_{\text{A0}}}$ фактично дорівнює молярній концентрації розчиненої величини $c_{\text{B}}$. Остаточно отримуємо ***формулу Вант-Гоффа*** для розрахунку осмотичного тиску розведених розчинів:

$$\pi = cRT\,. \qquad (6.49)$$

Слід зауважити, що в рівнянні для осмотичного тиску проглядає аналогія із рівнянням Менделєєва-Клапейрона для ідеального газу, тобто осмотичний тиск розведеного розчину дорівнює тому тиску, який створювала би розчинена речовина на стінки посудини, якби вона у вигляді ідеального газу при тій же температурі займала об'єм, рівний об'єму розчину.

**Ідеальна розчинність**. Розглянемо ще питання про ідеальну розчинність твердих речовин в певному розчиннику та її залежність від температури. Розчинність не є колігативною властивістю в строгому значенні цього слова, але оцінити її можна аналогічним методом. Нехай компонент В і розчинник А при температурах, що є вищими від температури плавлення речовини В, утворюють ідеальні розчини за будь-яких співвідношень, тобто необмежено ідеально розчинні один в одному. За цих умов хімічний потенціал В в розчині

завжди менше, ніж потенціал чистого рідкого В $\mu_{B_0} + RT\ln x_B < \mu_{B_0}$, оскільки $\ln x_B$ завжди менше 0. При температурі нижчій за температуру плавлення В, хімічний потенціал твердого В $\mu_B^{(тв)}$ буде нижчим за хімічний потенціал чистого рідкого В $\mu_{B_0}^{(рід)}$ ($\mu_B^{(тв)} < \mu_{B_0}^{(рід)}$), як у більш стабільної за даних умов фази. При певній концентрації розчину $x_B$ хімічні потенціали чистого твердого В і компоненту В у розчині стають рівними; розчини з нижчою концентрацією В є стабільними; з розчинів з більшою концентрацією буде виділяється чистий твердий компонент В. Запишемо умову рівності потенціалів:

$$\mu_B^{(тв)}(T) = \mu_B^{(розч)}(T, x_B). \qquad (6.50)$$

Беремо диференціали лівої і правої частин:

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{(тв)}}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial T}\right)_{x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial x_B}\right)_T dx_B; \qquad (6.51)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{(тв)}}{\partial T}\right)_P dT - \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial T}\right)_{x_A} dT = -\left(\frac{\partial \Delta\overline{G}_{B\ розчин}}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial x_B}\right)_T dx_B, \qquad (6.52)$$

де $\Delta\overline{G}_{B\ розчин}$ – парціальна мольна енергія Гіббса переходу В з твердого стану до рідкого в розчині, тобто парціальна мольна енергія Гіббса розчинення компонента, яка для ідеального розчину дорівнює енергії Гіббса плавлення компонента В ($\Delta G_{пл\ B}$). Повторюючи перетворення, аналогічні тим, що розглядались в попередніх випадках, отримуємо рівняння:

$$\frac{\Delta H_{пл}}{T} dT = \frac{RT}{x_B} dx_B; \qquad (6.53)$$

$$\int_{T_{пл}}^{T} \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} dT = \int_{x_B=1}^{x_B} \frac{dx_B}{x_B}; \qquad (6.54)$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_{пл}}{R}\left(\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T}\right). \qquad (6.55)$$

Отримане рівняння дозволяє оцінити зміну розчинності компонента ідеального розчину із температурою.

## 6.4. Хімічний потенціал компоненту реального розчину. Активність та методи її визначення

За допомогою моделі ідеального розчину було отримано кілька корисних співвідношень, що описують властивості розведених розчинів. Ця модель може бути корисною ще в багатьох випадках. Але для точного описання реальних розчинів в широкому інтервалі складів треба знати хімічні потенціали їх компонентів. Тож, розглянемо питання про те, як записати хімічний потенціал компоненту реального розчину.

Дійсно, у зв'язку з відхиленнями від закону Рауля (див. рис.6) вигляд рівняння концентраційної залежності хімічного потенціалу компонентів реального розчину повинен бути набагато складнішим, ніж рівняння (6.18) для ідеального розчину. Більше того, у випадку кожного конкретного реального розчину ця концентраційна крива повинна мати свій особливий вигляд в залежності від особливостей взаємодій саме в цьому розчині. Тоді всі рівняння, які включають в себе хімічний потенціал для реальних розчинів довелось би видозмінювати. По-іншому (і кожного разу по-різному) виглядали б рівняння, наприклад, ізотерми або ізобари хімічних реакцій, що перебігають в розчинах. Враховуючи значення, яке мають ці рівняння для хімії, це вкрай небажане розв'язання проблеми знаходження хімічного потенціалу $\mu_i$ в реальних розчинах.

Саме для того, щоб уникнути таких складнощів, Льюісом і Рендаллом було запропоновано поняття ***активності*** компоненту. ***Активність – це величина, яка вводиться замість концентрації в рівняння хімічного потенціалу для ідеального розчину, з тим щоб зберегти простий вигляд рівняння для реальних розчинів***. Таким чином, за самим визначенням активності, для хімічного потенціалу компоненту в реальному розчині ***приймається такий же вигляд***, як для ідеального розчину, але замість мольної частки в цьому рівнянні з'являється активність $a_i$ компоненту:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \qquad (6.56)$$

де $\mu_i^*$ – хімічний потенціал компоненту в стані, коли його активність прийнята за 1, тобто в ***стандартному*** стані. За стандартний стан легше за все прийняти стан чистого рідкого компонента $i$, записавши для нього, що $a_i = x_i = 1$. (Якщо ж

компонент за даних умов не може існувати в чистому рідкому стані, то за стандартний приймають гіпотетичний стан чистого компоненту ($x_i = 1$), але за умови, що взаємодія кожної молекули компоненту із її оточенням така ж, як у нескінченно розведеному розчині. Тиск пари компоненту в такому гіпотетичному стані дорівнював би константі Генрі. В рамках даного посібника більш докладно на цьому питанні зупинятися не будемо)

Очевидним плюсом введення поняття активності є те, що всі термодинамічні рівняння, виведені для індивідуальних речовин, зберігають свою звичну форму і для будь-яких процесів у розчинах. Залишається лише питання коректного визначення активностей компонентів.

Активність компоненту є функцією температури та тиску, при яких знаходиться розчин, а також складу розчину. Активність компоненту прийнято вважати пропорційною його концентрації з коефіцієнтом пропорційності $\gamma$, який називають ***коефіцієнтом активності***:

$$a_i = \gamma_i x_i . \qquad (6.57)$$

Зрозуміло, що коефіцієнт активності також є функцією $T$, $P$ та складу. Перевагою введення поняття про коефіцієнт активності є те, що хімічний потенціал компонента можна записати таким чином:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i = \mu_{i0} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{(\text{ід.розч})} + RT \ln \gamma_i , \qquad (6.59)$$

тобто всі відхилення від ідеальності містяться в доданку $RT \ln \gamma_i$, і розрахунки в неідеальних розчинах концентруються саме на цьому доданку.

Одним із простих і наочних методів визначення активності є ***метод вимірювання тиску насиченої пари компоненту над розчином***. Дійсно, для хімічного потенціалу компоненту, приймаючи за стандартний стан чистий рідкий компонент, можемо записати:

$$\mu_i^{(\text{розч})} = \mu_{i0} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_0 + RT \ln a_i . \qquad (6.60)$$

З іншого боку

$$\mu_i^{(\text{розч})} = \mu_i^{(\text{пара})} = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i . \qquad (6.61)$$

Порівнюючи рівняння (6.60) та (6.61), отримуємо:

$$a_i = \frac{P_i}{P_0} , \qquad (6.62)$$

де $P_i$ – тиск пари над розчином, а $P_0$ – над чистим розчинником. Для коефіцієнту активності при цьому маємо

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{P_i}{P_0 x_i} = \frac{P_i}{P_{\text{і д}}}, \qquad (6.63)$$

де $P_{\text{і д}}$ – тиск, який спостерігався би над розчином даної концентрації, якщо б він був ідеальним.

Для визначення активності та коефіцієнту активності неідеальних розчинів можна застосовувати також і інші методи, зокрема, і метод вимірювання зниження температури твердіння розчину, і метод вимірювання коефіцієнтів розподілу компонента між двома фазами, і метод вимірювання ЕРС гальванічних елементів тощо, тобто будь-які методи, де компонент проявляє себе у відповідності із своєю концентрацією або активністю, і в рівняння для яких входить хімічний потенціал компонента (в явному чи неявному вигляді).

**Задачі до підрозділів 6.1. – 6.4.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. Розчин, що містить 0,217 г сірки у 20 г $CS_2$, кипить при температурі 46,1ºС за зовнішнього тиску 1 атм. Визначте, скільки атомів міститься в молекулі сірки, якщо чистий сірковуглець кипить при температурі 46ºС. Ентальпія випаровування $CS_2$ становить 26,7 кДж·моль$^{-1}$.

*Розв'язок.*

Спочатку розрахуємо ебуліоскопічну сталу сірковуглецю.

$$K_{\text{еб}} = \frac{R \cdot \left(T_{\text{кип}(CS_2)}\right)^2 \cdot M_{(CS_2)}}{1000 \cdot \Delta H_{\text{вип}}} = \frac{8{,}314 \cdot (319{,}2)^2 \cdot 76}{1000 \cdot 26700} = 2{,}41\ \text{К·кг·моль}^{-1}.$$

У 20 г сірковуглецю розчинено 0,217 г сірки. Відповідно, у 1000 г $CS_2$ розчинено $1000 \cdot 0{,}217/20 = 10{,}85$ г. Моляльність розчину тоді становить: $m = 10{,}85/32n$, де $n$ – кількість атомів в одній молекулі розчиненої сірки.

Таким чином, розв'язавши рівняння $\Delta T = K_{\text{еб}} \cdot m$ або $0{,}1 = 2{,}41 \cdot 10{,}85/32n$ отримуємо: $n = 8{,}17 \approx 8$. Отже, в одній молекулі розчиненої сірки міститься 8 атомів.

**Приклад 2.** Відомо, що тиск пари води над розчином пропантріолу у воді становить 98,88 % від тиску пари над чистою водою при цих же умовах. Розрахуйте зниження температури замерзання та підвищення температури кипіння розчину пропантріолу порівняно із водою. Оцініть, на яку висоту підніметься стовпчик цього розчину в осмометрі при 298 К? Густину розчину прийміть рівною 1005 кг·м$^{-3}$.

*Розв'язок.*

Враховуючи, що пропантріол нелетка сполука, із закону Рауля: $P = P_0 \cdot x(\mathrm{H_2O})$, отримуємо: $x(\mathrm{C_3H_5(OH)_3}) = 0{,}0112$, $x(\mathrm{H_2O}) = 0{,}9888$.

Для розрахунку моляльності розчину можна скористатися формулою: $m = \dfrac{1000x}{(1-x)M_{\text{розч}}}$, де $x$ – це мольна частка розчиненої речовини, а $M_{\text{розч}}$ – молекулярна маса розчинника;

$m = 1000 \cdot 0.0112/(0.9888 \cdot 18) = 0{,}629$ моль·кг$^{-1}$.

Для визначення ебуліоскопічної та кріоскопічної констант води скористаємось формулами (6.37) та (6.43) відповідно, необхідні для цього ентальпії випаровування та плавлення можна взяти із додатку 4 (таблиця 1).

$$K_{\text{еб}} = \frac{8{,}314 \cdot (373{,}15)^2 \cdot 18}{1000 \cdot 40660} = 0{,}5125, \quad K_{\text{кр}} = \frac{8{,}314 \cdot (273{,}15)^2 \cdot 18}{1000 \cdot 6010} = 1{,}86$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} \cdot m = 0{,}5125 \cdot 0{,}629 = 0{,}322 \text{ К},$$

$$\Delta T_{\text{пл}} = K_{\text{кр}} \cdot m = 1{,}86 \cdot 0{,}629 = 1{,}170 \text{ К}$$

Для оцінки осмотичного тиску слід розрахувати молярну концентрацію розчину $c$ ( моль·л$^{-1}$):

$c = \dfrac{1000 \cdot m}{(1000 + M_{\text{реч}} \cdot m) \cdot \rho}$, де $m$ – моляльність розчину, $M_{\text{реч}}$ - молекулярна маса розчиненої речовини (г·моль$^{-1}$), а $\rho$ - густина розчину (г·см$^{-3}$).

Отже $c = \dfrac{1000 \cdot 0{,}629}{(1000 + 92 \cdot 0{,}629) \cdot 1{,}005} = 0{,}592$ моль·л$^{-1}$.

Для розрахунку осмотичного тиску за формулою $\pi = cRT$ слід врахувати, що концентрацію потрібно підставляти у тій же розмірності, що і газову сталу.

Якщо користуватися системою СІ то $R = 8,314$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, а концентрація 592 моль·м$^{-3}$.

Відповідно, $\pi = 592 \cdot 8,314 \cdot 298 = 1,467 \cdot 10^6$ Па.

$h = \pi / (\rho \cdot g) = 1,467 \cdot 10^6$ Па/(9,8 Н/кг·1005 кг · м$^{-3}$) $\approx 149$ м.

**Приклад 3**. При температурі 140ºС тиск насичених парів чистого хлорбензолу становить $P_0(C_6H_5Cl) = 939,4$ мм.рт.ст, для бромбезолу $P_0(C_6H_5Br) = 495,8$ мм.рт.ст. Ці речовини утворюють ідеальний розчин. Знайдіть: а) склад розчину, який буде кипіти при 140ºС за зовнішнього тиску 1 атм; б) склад пари за цих умов.

*Розв'язок.*

Позначимо хлорбензол індексом "1", а бромбензол – "2".

Відповідно до закону Рауля загальний тиск парів над бінарним розчином складає: $P_\Sigma = P_{01}x_1 + P_{02}x_2$. Таким чином, $760 = 939,4 \cdot x_1 + 495,8 \cdot (1 - x_1)$, звідки $x_1 = 0,596$, а $x_2 = 0,404$.

$$y_1 = \frac{P_1}{P_\Sigma} = \frac{P_{01} \cdot x_1}{P_\Sigma} = \frac{939,4 \cdot 0,596}{760} = 0,736;\ y_2 = 0,264.$$

Відповідно склад розчину: $x(C_6H_5Cl) = 0,596$, а $y(C_6H_5Br) = 0,404$;

Склад пари: $y(C_6H_5Cl) = 0,736$, а $y(C_6H_5Br) = 0,264$.

Пара збагачена більш летким компонентом.

**Приклад 4**. Величина парціального мольного об'єму $K_2SO_4$ у водному розчині при 25ºС описується рівнянням: $\bar{V}(K_2SO_4) = 32,28 + 18,216 \cdot m^{1/2}$ (см$^3$·моль$^{-1}$), де $m$ – моляльність сульфату калію. Знайдіть залежність парціального мольного об'єму води та загального об'єму розчину від моляльності $K_2SO_4$, якщо парціальний мольний об'єм чистої води складає 18,079 см$^3$·моль$^{-1}$.

*Розв'язок.*

Позначимо сульфат індексом "2", а воду – "1".

Завдання можна розв'язати двома способами.

I. Використаємо рівняння Гіббса-Дюгема: $n_1 \cdot d\bar{V}_1 + n_2 \cdot d\bar{V}_2 = 0$, звідки $d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{V}_2$. У випадку, коли розчин містить 1000 г води то $n_1 = 1000/18 = 55,56$ моль, а $n_2 = m$; $d\bar{V}_2 = \frac{1}{2} \cdot 18,216 m^{-1/2} dm$

Тоді: $\int\limits_{V_1^{\hat{1}}}^{V_1} d\bar{V}_1 = -\int\limits_0^m \frac{m}{55,56} d\bar{V}_2 = -\int\limits_0^m \frac{m}{55,56} \cdot \frac{18,216}{2} m^{-1/2} dm$

Звідки $\bar{V}_1 = \bar{V}_1^{\hat{1}} - 0,1093 m^{3/2} \quad = \quad 18,079 - 0,1093 m^{3/2}$

$V_\Sigma = \bar{V}_2 \cdot m + 55,56 \cdot \bar{V}_1 =$

$= m(32,28 + 18,216 m^{1/2}) + 55,56(18,079 - 0,1093 m^{3/2}) =$

$= 1000,47 + 12,143 m^{3/2} + 32,28 m$.

II. Використаємо визначення парціального мольного об'єму $\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial n_2}\right)_{n_1 = const} = \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial m}\right)_{n_1 = 55,56}$; тоді можна записати: $\int\limits_{V_0}^{V} dV_\Sigma = \int\limits_0^m \bar{V}_2 dm$, де $V_0$ – об'єм чистого розчинника.

Звідки

$V_\Sigma = V_0 + \int\limits_0^m \left(32,28 + 18,216 m^{1/2}\right) dm = \bar{V}_1^0 \cdot n_1 + 32,28 m + 12,143 m^{3/2}$

$V_\Sigma = 1000,47 + 32,28 m + 12,143 m^{3/2}$;

$\bar{V}_1 = \frac{V_\Sigma - m \cdot \bar{V}_2}{55,56} + \frac{1000,47 + 12,143 m^{3/2} + 32,28 m - (32,28 + 18,216 m^{1/2}) \cdot m}{55,56}$;

$\bar{V}_1 = 18,079 - 0,1093 m^{3/2}$

**Приклад 5**. При 57,2ºС і тиску 1 атм мольна частка ацетону у парі становить $y_{\text{ацетон}} = 0,515$. Пара знаходиться у рівновазі з киплячим бінарним розчином ацетон–метанол з мольною часткою ацетону $x_{\text{ацетон}} = 0,4$. Розрахуйте активності і коефіцієнти активності ($\gamma_x$) ацетону та метанолу, якщо тиски над чистими компонентами становлять при 57,2ºС: $P_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 551$ мм рт.ст., $P_0((\text{CH}_3)_2\text{O}) = 786$ мм рт.ст. Густина розчину становить 0,79 г·см$^{-3}$.

*Розв'язок.*

Позначимо ацетон індексом "1", а метанол – "2".

Парціальні тиски кожного із компонентів над киплячим розчином становлять: $P_1 = P \cdot y_1 = 760 \cdot 0,515 = 391,4$, $P_2 = 368,6$ мм рт.ст.

Розрахуємо активність компонентів у розчині:

$a_1 = P_1 / P_1^{o} = 391,4 / 786 = 0,498$, $a_2 = 368,6 / 551 = 0,669$

$\gamma_x(1) = a_1 / x_1 = 0,498 / 0,4 = 1,245$, $\gamma_x(2) = 0,669 / 0,6 = 1,115$

Отже у цьому випадку маємо додатні відхилення від закону Рауля.

***Завдання***

**1**. Розин йодбензену із бензеном можна вважати ідеальним. Розрахуйте склад розчину, який кипить при температурі 100ºС і тиску 101330 Па, якщо при цій температурі тиски чистих компонентів становлять: $P_0(C_6H_5I) = 50,44$, $P_0(C_6H_6) = 180,93$ кПа. Який буде склад пари над розчином при цих умовах?

( $x(C_6H_6) = 0,39$ ; $y(C_6H_6) = 0,67$ )

**2**. При додаванні 1,53 г невідомої нелеткої речовини до 100 г води утворюється розчин, тиск над яким на 0,276 % менший від тиску над чистою водою. Розрахуйте молекулярну масу невідомої речовини.

(100 г·моль$^{-1}$)

**3**. При 100ºС тиск насиченої пари бензену складає 1357 мм рт.ст., а насиченої пари толуену – 558 мм рт.ст. Розрахувати склад розчину, який буде кипіти при температурі 100ºС при зовнішньому тиску: а) 1 атм; б) 0,8 атм; в) 0,7 атм. Який при цьому буде склад пари? Розчин бензену та толуену можна вважати ідеальним.

( а) $x(C_6H_6) = 0,253$ ; $y(C_6H_6) = 0,452$ ;

б) $x(C_6H_6) = 0,063$ ; $y(C_6H_6) = 0,141$ ;

в) розчин будь-якого складу).

**4**. Диброметен і дибромпропен утворюють розчини, близькі до ідеальних. Накреслити криві парціального тиску пари диброметену ( $P_0 = 172$ мм.рт.ст. при 80°С), дибромпропену ( $P_0 = 127$ мм.рт.ст. при 80°С) та загального тиску пари над розчином в залежності від його складу при температурі 80°С. Знайти склад: а) пари, що знаходиться в рівновазі з розчином, з мольною часткою диброметену 0,75; б) рідини, яка буде знаходитись в рівновазі з парою, яка містить

однакові кількості диброметену і дибромпропену (тобто, мольна частка диброметену в парі становить 0,5).

( а) $y(CH_2Br_2) = 0{,}198$ ; $y(C_3H_4Br_2) = 0{,}802$ ;

б) $y(CH_2Br_2) = 0{,}425$ ; $x(C_3H_4Br_2) = 0{,}575$ )

**5**. Під тиском 1 атм пропан кипить при температурі (–42,1 °С), а н-бутан при (-0,5°С). Відомі такі дані:

| t,°C | –31,2 | –16,3 |
|---|---|---|
| $P_0(C_3H_8)$, мм.рт.ст. | 1200 | 2240 |
| $P_0(C_4H_{10})$, мм.рт.ст. | 200 | 400 |

Приймаючи, що речовини утворюють між собою ідеальні розчини, розрахуйте: а) мольні частки пропану в розчинах, що кипітимуть при – 31,2°С та –16,3°С при тиску 1 атм; б) мольні частки пропану в рівноважній парі при цих температурах; в) накресліть, користуючись цими даними, діаграму стану "$t_{кип}$ – склад" (в мольних частках) бінарної системи при тиску 1 атм.

( а) при –31,2°С $x(C_3H_8) = 0{,}56$ ; при –16,3°С $x(C_3H_8) = 0{,}196$ ;

при –31,2°С $y(C_3H_8) = 0{,}88$ ; при –16,3°С $y(C_3H_8) = 0{,}58$ )

**6.** При 25°С 10,5 л азоту, взятого під тиском 1 атм, пропустили через водний розчин нелеткої речовини. При цьому розчин втратив 0,2455 г своєї маси. Визначте тиск пари вихідного розчину та мольну частку розчиненої в ньому речовини, якщо тиск рівноважний пари води при 25°С становить 23,76 мм рт.ст.

(23,36 мм рт.ст.; 0,017)

**7.** При змішуванні 10 г бензену, 10 г толуену та 10 г нафталіну утворюється розчин, який можна вважати ідеальним. Оцініть масу бензену та толуену, що випарується при пропусканні через розчин 10 л повітря, взятого при нормальному тиску при 30°С? При цій температурі рівноважний тиск пари бензену становить 118,5, а толуену – 36,7 мм рт.ст. Тиском пари нафтену можна знехтувати.

(2,17 г бензену та 0,674 г толуену)

**8**. Температура кипіння суміші вода – нафталін (дві рідини, що не змішуються) становить 98ºС при тиску 97,7 кПа. Тиск парів води над розчином при цій температурі становить 94,3 кПа. Розрахувати масову частку нафталіну у дистиляті.

(20,4 %)

**9**. Толуен переганяли із водяною парою (компоненти взаємно нерозчинні) при 83ºС і 737 мм рт.ст., дистилят, отриманий внаслідок перегонки містить 53,5 г толуену і 12,75 г води. Тиск насиченої пари води при цій температурі становить 400,9 мм рт.ст. Чому дорівнює молекулярна маса толуену за результатами цього експерименту і яка відносна похибка її визначення при цьому?

(90 г·моль$^{-1}$; 2,2 %)

**10**. Суміш бензену та води кипить при 69ºС. Скільки водяної пари потрібно, щоб відігнати 100 г бензену, якщо тиск пари чистого бензену при 69ºС дорівнює 560 мм рт.ст., а тиск пари води – 230 мм рт.ст.

(9,5 г)

**11**. Тиск пари рідкої суміші діетиламін–вода (рідини між собою не змішуються) становить 760 мм рт.ст. при 99,4ºС. Тиск пари води при цій температурі становить 744 мм рт.ст. Скільки грамів води потрібно перетворити у пару для перегонки 100 г діетиламіну при 99,4ºС?

(561,7 г)

**12**. Суміш води і органічної речовини X, що не змішується, переганяють під тиском 731,9 мм рт.ст. Масове співвідношення речовини X до води у дистиляті становить 0,188. Розрахувати молекулярну масу органічної речовини, якщо тиск насичених парів води при цих умовах становить 712,4 мм рт.ст.

(123,8 г·моль$^{-1}$)

**13**. Парціальні мольні об'єми ацетону та трихлорметану у їх бінарному розчині з мольною часткою трихлорметану $x_{CHCl_3} = 0,4693$ дорівнюють: $\bar{V}_{(CH_3)_2CO} = 74,166$, $\bar{V}_{CHCl_3} = 80,235$ см$^3$·моль$^{-1}$. Розрахуйте об'єм розчину, що буде мати масу 1 кг.

(888,6 см$^3$)

**14**. У бінарному розчині етанол – вода ($x_{C_2H_5OH} = 0,6$) парціальний мольний об'єм етанолу складає $\bar{V}_{C_2H_5OH} = 57,5$ см$^3$·моль$^{-1}$. Знайдіть парціальний мольний об'єм води у цьому розчині, якщо його густина становить 0,8494 г·см$^{-3}$. Яким буде об'єм розчину, якщо для його приготування використати 100 г спирту.

(16,18 см$^3$·моль$^{-1}$, 148,5 см$^3$)

**15**. При 25ºС інтегральна мольна теплота розчинення у воді деякої кислоти може бути виражена наступним рівнянням: $\Delta H = 2,0 \cdot n_1^{1/2} + 3,0 \cdot n_1^{3/2} + 4,0 \cdot n_1^{5/2}$, де $n_1$ – кількість моль води на 1 моль кислоти. Знайти мольні інтегральну та парціальні теплоти розчинення при утворені розчину, в якому мольна частка кислоти становить $x = 0,1$.

( $\Delta H = 1,06$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta \bar{H}_{\text{кислота}} = -1,50$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta \bar{H}_{H_2O} = 0,28$ кДж·моль$^{-1}$)

**16**. При 18ºС загальний об'єм бінарного розчину $MgSO_4$ – вода, що містить 1000 г води описується наступною залежністю: $V = 1001,21 + 34,69m^2 - 4,8566m$ (формулу можна застосовувати для моляльностей $m \le 0,1$). Розрахуйте парціальні мольні об'єми солі та води у розчинах з моляльністю $MgSO_4$: а) 0,05; б) 0,1 моль·кг$^{-1}$.

(а) $\bar{V}_{\text{сіль}} = -1,388$ см$^3$·моль$^{-1}$, $\bar{V}_{H_2O} = 18,022$ см$^3$·моль$^{-1}$;

б) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 2,081$ см$^3$·моль$^{-1}$, $\bar{V}_{H_2O} = 18,017$ см$^3$·моль$^{-1}$)

**17**. Бармен вирішив приготувати 100 мл деякого напою, змішуючи 40 мл етанолу та 60 мл води. Який загальний об'єм напою він насправді отримає? Розрахуйте, які об'єми він повинен змішати для того, щоб отримати точно 100 мл суміші відповідної міцності. Густину чистого етанолу прийняти за 0,785 г·см$^{-3}$ парціальні мольний об'єм води $\bar{V}_{H_2O} = 17,9$ см$^3$·моль$^{-1}$, а етанолу $\bar{V}_{C_2H_5OH} = 53,4$ см$^3$·моль$^{-1}$.

( $V_\Sigma = 96,1$, $V_{H_2O} = 62,4$ мл, $V_{C_2H_5OH} = 41,6$ )

**18**. Було знайдено, що об'єм розчину NaCl при температурі 25ºС описується наступним рівнянням $V = 1003 + 16,62m + 1,77m^{3/2} + 0,12m^2$, де $m$ – моляльність розчину. Знайдіть парціальний мольний об'єм води та солі для розчинів із моляльностями: а) 0,1, б) 0,2, в) 0,5 моль·кг$^{-1}$.

(а) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 17,484$, $\bar{V}_{H_2O} = 18,052$ см$^3$·моль$^{-1}$;

б) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 17,855$, $\bar{V}_{H_2O} = 18,051$ см$^3$·моль$^{-1}$;

в) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 18,617$, $\bar{V}_{H_2O} = 18,046$ см$^3$·моль$^{-1}$)

**19**. Загальний об'єм розчину етанолу, що містить 1 кг води, при 25ºС можна виразити наступним рівнянням: $V = 1002,93 + 54,6664m - 0,36394m^2 + 0,028256m^3$, де $m$ – моляльність розчину. Розрахуйте парціальні мольні об'єми води та етанолу в розчині, що складається з 1 кг води і 0,5 кг етанолу.

($\bar{V}_{C_2H_5OH} = 56,77$ мл·моль$^{-1}$, $\bar{V}_{H_2O} = 17,52$ мл·моль$^{-1}$)

**20**. Використовуючи значення констант Генрі для кисню та азоту ($K_{Г(N_2)} = 6,51 \cdot 10^7$ мм.рт.ст., $K_{Г(O_2)} = 3,3 \cdot 10^7$ мм.рт.ст.), розрахуйте об'ємний склад повітря, яке розчинене у воді при 25ºС. Вода знаходиться у контакті із повітрям при тиску 760 мм рт.ст. Вважайте, що повітря містить 80 % $N_2$ та 20 % $O_2$ за об'ємом.

(66,7 об.% $N_2$; 33,3 об.% $O_2$)

**21**. Десятилітровий балон з метаном при 25ºС містить 1 л води. Загальний тиск в балоні становить 740 мм рт.ст. Тиск пари води при цій температурі становить 23,76 мм рт.ст. Скільки грамів метану розчинені у воді? ($K_{Г(CH_4)} = 31,4 \cdot 10^6$ мм рт.ст.)

(0,02 г)

**22**. Тиск пари хлорметану над його розчинами в гексані подано в таблиці.

| $x_{CH_3Cl}$ | 0,005 | 0,009 | 0,019 | 0,024 |
|---|---|---|---|---|
| $P_{CH_3Cl}$, мм рт.ст. | 205 | 363 | 756 | 949 |

Чи підлягає цей розчин закону Генрі? Знайдіть константу Генрі.

($3,918 \cdot 10^4$ мм.рт.ст.)

**23**. Обчисліть теплоту розчинення азоту у воді використовуючи значення констант Генрі, які отримані при сталому зовнішньому тиску і різних температурах:

| $T$, К | 273 | 293 | 303 |
|---|---|---|---|
| $K_Г \cdot 10^{-7}$ мм.рт.ст. | 4,05 | 5,92 | 7,02 |

Розрахуйте значення константи Генрі для азоту при температурі 283 К.

($\Delta H_{розч}(N_2) = -12,75$ кДж·моль$^{-1}$, $K_Г(N_2) = 4,91 \cdot 10^7$ мм.рт.ст.)

**24**. Обчисліть вміст кисню та азоту у повітрі, розчиненому у воді при температурі: а) 273 К; б) 308 К. Відомо, що ентальпія розчинення для азоту становить $\Delta H_{розч}(N_2) = -12,80$ кДж·моль$^{-1}$, а для кисню $\Delta H_{розч}(O_2) = -15,095$ кДж·моль$^{-1}$. При температурі 273 К значення констант Генрі для кисню та азоту становлять, відповідно $K_Г(N_2) = 4,05 \cdot 10^7$ мм.рт.ст. та $K_Г(O_2) = 1,91 \cdot 10^7$ мм.рт.ст.

(а) 65,0 об. % $N_2$; 35,0 об. % $O_2$;

**25**. Температура кипіння бензену $t = 80,1$ ºС при зовнішньому тиску 1 атм, $\Delta H_{вип} = 30,76$ кДж·моль$^{-1}$. Визначте тиск парів над розчином, який містить бензен і нелетку сполуку, мольна частка якої становить $x = 0,02$, при 80,1ºС. Яка нормальна температура кипіння цього розчину?

( $P = 744,8$ мм.рт.ст.; $t_{ê} = 80,77$ ºС)

**26**. При розчиненні 0,6 г деякої речовини (неелектроліту) в 25 г води температура кипіння розчину підвищується на 0,204ºС порівняно із чистою водою. При розчинені 0,3 г цієї ж речовини в 20 г бензену температура кипіння розчину підвищується на 0,668ºС порівняно із чистим бензеном. Визначте ебуліоскопічну сталу бензену, якщо ебуліоскопічна стала води дорівнює 0,512 К·К·кг·моль$^{-1}$.

(2,67 К·кг·моль$^{-1}$)

**27**. Молекулярну маса деякого ліпіду визначають ебуліоскопічним методом. Ліпід можна розчинити у метанолі ( $\Delta H_{вип} = 35,39$ кДж·моль$^{-1}$, $T_{кип} = 337,8$ К) або у трихлорметані ( $\Delta H_{вип} = 29,50$ кДж·моль$^{-1}$, $T_{кип} = 334,6$ К). Який розчинник краще використовувати для визначення молекулярної маси з більшою точністю.

(хлороформ: $K_{еб}(CH_3OH) = 0,858$, $K_{еб}(CHCl_3) = 3,77$ К·кг·моль$^{-1}$)

**28**. Трихлорметан кипить при температурі 60,2°С. Тиск його пари при 61°С становить 781 мм рт.ст. Визначити: а) тиск пари при 60,2 °С розчину, що містить 0,3 моля нелеткої речовини на 1000 г трихлорметану; б) температуру кипіння цього розчину.

(а) 734 мм рт.ст.; б) 60,9ºС)

**29**. Скільки молів нелеткої речовини міститься в 1000 г води, якщо тиск пари цього розчину при 100,42ºС становить 758,2 мм рт.ст.? Питома ентальпія випаровування води становить 2255 Дж·г$^{-1}$.

(0,96 моль)

**30**. Тиск пари бензену при 60,6ºС становить 400 мм рт.ст. Коли у 500 г бензену розчинили 19 г нелеткої органічної речовини, тиск пари знизився до 386 мм рт.ст. Знайти молекулярну масу цієї органічної сполуки. На скільки зменшиться температура замерзання розчину порівняно із чистим бензеном, якщо його теплота плавлення становить 9,837 кДж·моль$^{-1}$?

(81,7 г·моль$^{-1}$, $\Delta T = 2{,}38$ К)

**31**. Визначити моляльність, температури кипіння і кристалізації розчину нелеткої речовини у воді, якщо тиск пари цього розчину при 373,57 К дорівнює 758,2 мм рт.ст., питома ентальпія випаровування води при температурі кипіння 373,15 К становить 2255 Дж·г$^{-1}$, а питома теплота плавлення – 333,8 Дж·г$^{-1}$.

( $m = 0{,}96$ ; $\Delta T_{кип} = 0{,}49$ К; $\Delta T_{пл} = 1{,}79$ К)

**32**. Розрахувати: а) тиск пари 5 % розчину цукру ($C_6H_{12}O_{11}$) у воді при 100ºС; б) температуру твердіння водного розчину пропантріолу, який має такий же тиск пари при цій температурі, що і розчин цукру. Пропантріол і цукор вважати нелеткими сполуками. Кріоскопічна стала для води становить 1,86 К· К·кг·моль$^{-1}$.

( а) 757,9 мм рт.ст.; б) –0,286ºС)

**33**. Бензен кристалізується при температурі 5,42ºС. Розчин, що містить 12,8 г нафталіну в 1000 г бензену, замерзає при температурі 4,908ºС. Визначте молярну теплоту плавлення та кріоскопічну сталу для чистого бензену.

(9,83 кДж·моль$^{-1}$; 5,12 К·кг·моль$^{-1}$)

**34**. Розчин, який містить 0,81 г алкану у 190 г $C_2H_5Br$ замерзає при температурі 9,47ºС, а чистий $C_2H_5Br$ при 10ºС. Відомо, що кріоскопічна константа $C_2H_5Br$ становить 12,5 К·кг·моль$^{-1}$. Встановіть хімічну брутто-формулу розчиненого алкану.

($C_7H_{16}$)

**35**. Константи Генрі для розчинення кисню і азоту у воді при температурі 0°С становлять, відповідно, $1{,}91 \cdot 10^7$ мм рт.ст. та $4{,}05 \cdot 10^7$ мм рт.ст. Розрахувати зниження температури замерзання води, викликане розчиненням в ній повітря при тиску 1 атм. Теплота плавлення льоду становить 6,0 кДж·моль$^{-1}$.

(0,0023 К)

**36**. Відомо, що плазма крові людини замерзає при –0,56 ºС. Визначте осмотичний тиск, який створює плазма крові при температурі 36,6 ºС.

($7{,}748 \cdot 10^5$ Па)

**37**. При 30°С тиск пари водного розчину цукру становить 31,207 мм рт.ст. Тиск пари чистої води при цій температурі становить 31,824 мм рт.ст. Густина розчину 995,64 кг·м$^{-3}$. Знайти осмотичний тиск цього розчину.

($2{,}0043 \cdot 10^6$ Па)

**38**. Білок альбумін має молекулярну вагу 69000 г·моль$^{-1}$. Розрахуйте осмотичний тиск розчину 2 г білку у 100 мл води при 25ºС. На яку висоту підніметься стовпчик цього розчину в осмометрі при 25ºС? Густину розчину прийняти рівною 1000 кг·м$^{-3}$.

(718,3 Па, 7,3 см)

**39**. Десять грам полістиролу розчинено у 1 л бензену. Висота стовпчика цього розчину (з густиною 0,88 г·см$^{-3}$) в осмометрі при 25ºС становить 11,6 см. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу. Оцініть середній ступінь полімеризації полістиролу.

(24618 г·моль$^{-1}$, ~237)

**40**. Для визначення молекулярної ваги деякого ферменту вимірювали осмотичний тиск його водних розчинів при температурі 20ºС. Отримані дані наведені у таблиці:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c$, мг·см$^{-3}$ | 3,211 | 4,618 | 5,112 | 6,772 |
| $h$, см | 5,746 | 8,238 | 9,119 | 11,990 |

Знайти молекулярну масу ферменту, якщо густину розчинів можна прийняти рівною 1 г·см$^{-3}$.

(~$13{,}94 \cdot 10^3$ г·моль$^{-1}$)

**41**. Молекулярну вагу полістиролу визначали за допомогою розчинення різної його кількості у толуені та вимірювання висоти стовпчика отриманих розчинів в осмометрі при температурі 25ºС. Отримані дані наведені у таблиці:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $c$, мг·см$^{-3}$ | 2,042 | 6,613 | 9,521 | 12,602 |
| $h$, см | 0,592 | 1,910 | 2,750 | 3,600 |

Знайти середню молекулярну масу полістиролу, виходячи із отриманих результатів. Густини розчинів прийняти рівними 1004 кг·м$^{-3}$.

(~$86{,}8 \cdot 10^3$ г·моль$^{-1}$)

**42**. 68,4 г цукру розчинено в 1000 г води. Розрахувати: а) тиск пари розчину при 20°С; б) осмотичний тиск розчину; в) температуру замерзання; г) температуру кипіння розчину. Тиск пари води при температурі 20°С становить 2314,9 Па, ентальпія випаровування води 40,68 кДж·моль$^{-1}$, теплота плавлення льоду 6,0 кДж·моль$^{-1}$.

( а) 2306 Па; б) $4{,}872 \cdot 10^5$ Па; в) –0,372ºС; г) 100,102ºС)

**43**. Розрахуйте теплоту плавлення антрацену, якщо його розчинність у бензені при 25ºС становить $m_{\text{антрацен}} = 0{,}137$ моль·кг$^{-1}$. Температура плавлення антрацену дорівнює 217ºС, розчин антрацену у бензені підкоряється закону Рауля.

(28,75 кДж·моль$^{-1}$)

**44**. Розрахуйте розчинність нафталіну у бензені при температурі 25ºС, враховуючи, що утвориться ідеальний розчин. Відомо, що ентальпія плавлення нафталіну при $t_{\text{пл}} = 80$ ºС становить 19,29 кДж·моль$^{-1}$ і не залежить від температури.

( $x = 0{,}297$ )

**45**. Розрахуйте температуру, за якої чистий кадмій буде знаходитися в рівновазі із розплавом Cd – Pb ( $x_{\text{Cd}} = 0{,}846$ ). Ентальпія плавлення кадмію при $t_{\text{пл}} = 321{,}1$ºС становить 6,4 кДж·моль$^{-1}$. Врахуйте, що розплав Cd – Pb можна вважати ідеальним розчином, а ентальпія плавлення Cd не залежить від температури.

(253 ºС)

**46**. Розрахуйте розчинність Bi у Cd при температурі: а) 150ºС; б) 250 ºС. Ентальпія плавлення вісмуту при $t_{\text{пл}} = 271{,}3$ ºС становить 10,9 кДж·моль$^{-1}$. Врахуйте, що розплав Bi–Cd можна вважати ідеальним розчином, а ентальпія плавлення Bi не залежить від температури.

(а) $x = 0{,}501$, б) $x = 0{,}907$ )

**47**. При 57,2 ºС і тиску пари 1 атм мольна частка ацетону у парі над розчином ацетон–метанол (з мольною часткою $x_{(CH_3)_2CO} = 0{,}4$) становить $y_{(CH_3)_2CO} = 0{,}516$. Розрахуйте активності і коефіцієнти активності обох компонентів в цьому розчині на основі закону Рауля. Тиск пари чистих ацетону та метанолу становить при цій температурі 796 і 551 мм рт.ст., відповідно.

( $a_{(CH_3)_2CO} = 0,498$, $\gamma_{(CH_3)_2CO} = 1,25$; $a_{CH_3OH} = 0,668$, $\gamma_{CH_3OH} = 1,112$ )

**48**. На основі даних залежності тиску насиченої пари над бінарним розчином $C_2H_5COOH$–$C_6H_6$ при 50 °С розрахуйте активність та коефіцієнт активності його компонентів у всьому концентраційному інтервалі, якщо тиск пари над чистими $C_6H_6$ і $C_2H_5COOH$ при цій температурі становить 267 і 55 мм.рт.ст, відповідно.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ к-та | 0,016 | 0,0439 | 0,0835 | 0,1138 | 0,1714 | 0,2973 | 0,3696 | 0,5834 |
| $P$ к-та | 3,63 | 7,25 | 11,51 | 14,2 | 18,4 | 24,85 | 28,7 | 36,3 |
| $P$ бензен | 262,9 | 257,2 | 249,6 | 244,8 | 231,8 | 211,2 | 195,6 | 153,2 |
| $x$ к-та | 0,6604 | 0,8437 | 0,9931 | | | | | |
| $P$ к-та | 40,2 | 48,7 | 54,7 | | | | | |
| $P$ бензен | 135,1 | 75,3 | 3,5 | | | | | |

Розрахуйте надлишкову енергію Гіббса змішування бензену та етанової кислоти (надлишкова величина в теорії розчинів – це різниця між певною властивістю реального розчину і відповідною їй властивістю ідеального розчину такого самого складу). Побудуйте криву залежності загального та парціальних тисків пари над розчином при 50 °С, укажіть області, де виконуються закони Рауля та Генрі.

Надлишкова енергія Гіббса змішування (Дж·моль$^{-1}$)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ к-та | 0,016 | 0,0439 | 0,0835 | 0,1138 | 0,1714 | 0,2973 | 0,3696 | 0,5834 |
| $\Delta G^{надл}$ | 60 | 150 | 255 | 330 | 410 | 555 | 595 | 550 |
| $x$ к-та | 0,6604 | 0,8437 | 0,9931 | | | | | |
| $\Delta G^{надл}$ | 545 | 360 | 15 | | | | | |

**49**. Надлишкова енергія Гіббса змішування (див. пояснення до задачі 48) розплавів Ga – As описується виразом: $\Delta G^{надл} = R \cdot x_{As} \cdot (1 - x_{As}) \cdot (2597 - 4,61T)$. Розрахуйте: а) значення

коефіцієнтів активності Ga і As при 1300 К для розплаву із $x_{As} = 0,3$; б) при якій температурі $\gamma_{Ga} = 0,333$, а $\gamma_{As} = 0,134$.

($\gamma_{Ga} = 0,715$, а $\gamma_{As} = 0,014$; 1600 К)

**50**. Надлишкова енергія Гіббса (див. пояснення до задачі 48) бінарного розчину метилциклогексан – тетрагідрофуран (МЦГ–ТГФ) при 30ºС апроксимується наступним виразом $G^{надл} = RT \cdot x \cdot (1-x) \cdot (0,4857 - 0,1077 \cdot (2x-1) + 0,019 \cdot (2x-1)^2)$.

Розрахуйте зміну енергії Гіббса при утворені розчину із: а) 1 моль МЦГ і 3 моль ТГФ, 2 моль МЦГ і 2 моль ТГФ, в) 3 моль МЦГ і 1 моль ТГФ.

(а) –1,16 кДж; б) –1,44 кДж; в) –1,21 кДж)

## 7. **Фазова рівновага у багатокомпонентних системах**

### 7.1. Правило фаз Гіббса

Деякі аспекти теми фазової рівноваги в однокомпонентних системах вже були розглянуті у розділі 4. Переходячи до розгляду фазової рівноваги в багатокомпонентних системах, перш за все слід відзначити, що теоретичною передумовою такого розгляду є ***правило фаз Гіббса.*** Правило фаз Гіббса є справедливим для систем будь-якої складності, у тому числі і однокомпонентних. Наведемо кілька важливих для розуміння цього правила визначень.

***Фаза*** – це сукупність частин системи, однорідних за своїми хімічними і фізичними властивостями і відділених від інших частин системи ***поверхнею поділу***. Такі властивості фази, як температура, густина, концентрація компонентів тощо, можуть бути або однаковими в усіх її точках, або плавно і неперервно змінюватись від точки до точки всередині фази. На поверхні поділу фаз усі фізичні і хімічні властивості фази змінюються стрибком.

***Складовою речовиною*** називають індивідуальну речовину, яку можна виділити із складу системи. ***Компонент*** – це хімічно незалежна складова речовина системи. Справа у тому, що між складовими речовинами в системі можуть перебігати реакції, завдяки яким концентрації деяких речовин не є незалежними одна від одної, а пов'язані між собою певними співвідношеннями. Це можуть бути рівняння для константи рівноваги відповідної хімічної реакції, рівняння, що випливають із стехіометрії реакції, тощо. ***Кількість компонентів*** ($K$) рівноважної системи дорівнює різниці між кількістю складових речовин ($C$) та числом рівнянь ($\Sigma$), що пов'язують їх концентрації між собою.

Різницю між кількістю компонентів та кількістю складових речовин ілюструє такий приклад: система, що складається з азоту, водню та аміаку містить 3 складових речовини, але є при цьому або двокомпонентною, або однокомпонентною. У випадку, якщо змішати складові цієї системи у довільних співвідношеннях, то після досягнення стану рівноваги концентрації всіх трьох складових речовин пов'язані рівнянням для константи рівноваги цієї реакції. У цьому випадку кількість компонентів $K$ дорівнює двом ($K = C - \Sigma = 3 - 1 = 2$). Якщо ж вмістити у посудину лише аміак, який потім розкладається на азот і водень, то маємо знову три складові речовини,

але рівнянь зв'язку між їх концентраціями вже два: до рівняння константи рівноваги додається умова стехіометричного співвідношення між концентраціями азоту і водню, які утворилися з аміаку. Така система є однокомпонентною ($K = C - \Sigma = 3 - 2 = 1$).

Фазовий стан, в якому перебуває рівноважна система (твердий, рідкий, чи газоподібний, гомогенний чи гетерогенний) визначається зовнішніми умовами, а саме температурою і тиском (інтенсивні параметри), а також природою компонентів, тобто їх хімічними потенціалами $\mu_i$ (також інтенсивні параметри, залежать від концентрації $c_i$ компонента у фазі, не залежать від кількості речовини). ***Варіантністю*** $f$, або кількістю ***ступенів вільності*** системи називають кількість інтенсивних змінних, які можна міняти незалежно, не порушуючи кількості фаз, що знаходяться у рівновазі.

Наприклад, якщо взяти рідку воду при нормальному тиску і температурі 25 °С, така рівноважна система є однофазною. Можна одночасно довільно і незалежно змінювати 2 інтенсивні параметри – тиск і температуру – і система буде лишатися однофазною. Відповідно, кількість ступенів вільності цієї системи буде дорівнювати 2, або система буде ***біваріантною***. Якщо системою є вода при температурі 100 °С і тиску 1 бар, то така система є гетерогенною, в рівновазі знаходяться дві фази – рідина і пара. Довільні незалежні зміни температури та тиску призведуть до зникнення однієї з фаз, внаслідок чого у рівноважній системі залишаться або рідина, або пара. Щоб в рівновазі залишились обидві фази, незалежно змінювати можна тільки один інтенсивний параметр – або температуру, або тиск. Зміни іншого повинні узгоджуватись із змінами незалежного параметру відповідно до рівняння Клапейрона–Клаузіуса. У даному випадку існує тільки один незалежний інтенсивний параметр, і двофазна система є ***моноваріантною***. У потрійній точці води при температурі 0,01 °С і тиску 612 Па можуть одночасно співіснувати у рівновазі три фази – пар, рідка вода та лід. Зміна бодай одного з інтенсивних параметрів призводить до зникнення однієї або двох рівноважних фаз. Отже, немає незалежних параметрів, які можна змінювати, не порушуючи числа фаз. Система в цьому стані є ***нонваріантною***.

Взагалі, кількість фаз у системі, що можуть існувати у рівновазі за певних умов визначається ***правилом фаз Гіббса***, згідно з яким між

кількістю ступенів вільності $f$, кількістю компонентів $K$ та кількістю фаз $\Phi$ системи існує таке співвідношення:

$$f = K - \Phi + 2. \tag{7.1}$$

Обґрунтуємо це правило. У загальному випадку кількість незалежних змінних, тобто інтенсивних параметрів, які визначають стан рівноваги у системі, можна підрахувати таким чином. 2 інтенсивних параметри – це температура і тиск. Крім того, стан будь-якої фази визначається концентраціями її компонентів. Щоб охарактеризувати склад фази, достатньо задати мольні частки ($K$–1) компонента. Оскільки сума мольних часток компонентів фази завжди дорівнює одиниці, то мольна частка «останнього» компонента фіксується при цьому автоматично. Враховуючи, що у системі $\Phi$ фаз, повна кількість змінних, що характеризують склад системи становить $\Phi \cdot (K-1)$, і загальна кількість інтенсивних параметрів дорівнює $\Phi \cdot (K-1) + 2$.

Порахуємо, скільки з них можна змінювати незалежно. У стані рівноваги хімічний потенціал будь-якого $i$-го компонента $\mu_i$ є рівним у всіх фазах. Позначимо різні фази як $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ тощо, усього $\Phi$ фаз. Для кожного компонента можемо записати ($\Phi$–1) рівняння виду: $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}; \mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\gamma}$ тощо. Загальна кількість таких рівнянь для всіх $K$ компонентів дорівнюватиме $K \cdot (\Phi - 1)$. Кожне з таких рівнянь автоматично фіксує один з інтенсивних параметрів, виражаючи його через всі інші, а значить зменшує кількість незалежних параметрів на 1. Отже, кількість незалежних параметрів $f$ дорівнює різниці загального числа інтенсивних змінних та числа рівнянь. Остаточно маємо:

$$f = \Phi \cdot (K-1) + 2 - K \cdot (\Phi - 1) = K - \Phi + 2 \tag{7.2}$$

## 7.2. Фазові діаграми рідина–пара для двокомпонентних систем. Суміші летких рідин

Фазовий склад однокомпонентних систем найчастіше аналізують за допомогою фазових діаграм, побудованих в координатах температура – тиск, лінії на цих діаграмах відповідають існуючим

фазовим переходам (див. рис.4.1). Що стосується двокомпонентних систем, то їх фазовий склад виражають найчастіше за допомогою діаграм температура – склад (при фіксованому тиску), або тиск – склад (при фіксованій температурі). Приклади подібних діаграм наведено на рис.7.1.

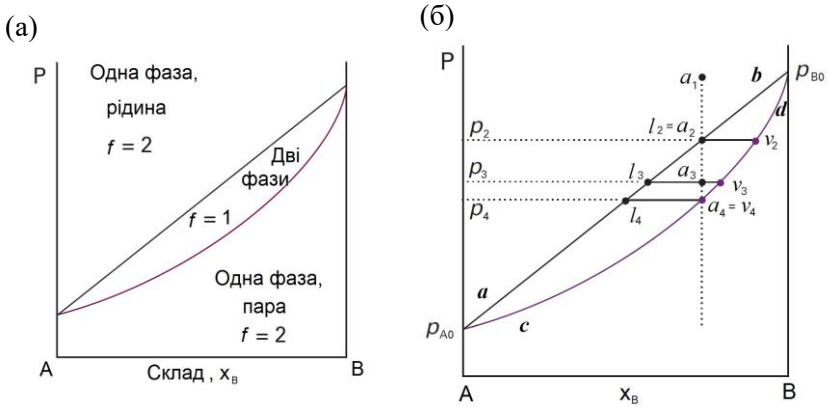



Рис.7.1. Фазова діаграма суміші двох летких рідин А і В в координатах тиск–склад.
(а) фазовий склад і кількість ступенів вільності;
(б) зміна фазового складу системи при русі фігуративної точки вниз зі зменшенням тиску

Фазова діаграма на рис. 7.1 (а) показує, як змінюється фазовий склад і кількість ступенів вільності для суміші *двох летких рідин А і В* залежно від тиску (температура зафіксована). Певний стан системи позначається на діаграмі фігуративною точкою, яка відображає загальний компонентний склад системи і умови (тиск або температуру), за яких система знаходиться. На рис. 7.1 (б) початковий стан системи зобразимо фігуративною точкою $a_1$. Ця точка за високого зовнішнього тиску перебуває у фазовому полі діаграми, яке відповідає однофазній рідини, тобто за цих умов рідина є найбільш стабільною фазою системи А–В. В принципі, ця точка може зсуватися одночасно і вздовж осі складу і вздовж осі тиску, і при цьому кількість фаз (одна) і її природа (рідина) не змінюються. Це означає, що рівновага біваріантна. Кількість ступенів вільності $f = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$.

При поступовому зниженні зовнішнього тиску фігуративна точка спускається вниз по вертикальній прямій, доки не потрапить на криву ***ав*** (точка $a_2$). Це тиск, що відповідає рівноважному тиску пари над рідиною А–В за даної температури. За такого зовнішнього тиску у системі починається інтенсивне випаровування рідини не тільки з поверхні, а і по всьому об'єму системи, іншими словами, рідина починає кипіти, і у рівновазі перебувають дві фази – рідина і пара. Точки на кривій ***ав*** вказують на склад рідини, яка кипить за даного тиску. Точки на кривій ***cd*** відповідають складу рівноважної насиченої пари над рідиною. Склади фаз, що перебувають у рівновазі за даного тиску сполучає відрізок, паралельний осі *x* – *конода* (*нода*). На рис. 7.1 (б) рідині складу $l_2 = a_2$ відповідає пара складу $v_2$. Фазова рівновага системи є в цьому випадку моноваріантною. Як склад рідини, так і склад пари визначаються виключно зовнішнім тиском, за якого знаходиться система. Кількість ступенів вільності становить $f = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Це означає, що не змінюючи числа і природи фаз, що перебувають у рівновазі, можна змінювати довільно або склад системи, або тиск.

Із подальшим зниженням тиску фігуративна точка $a_3$ системи опиняється в гетерогенній двофазній області, і складається з рідини складу $l_3$ і пари складу $v_3$. Відносний вміст рідини і пари у гетерогенній області можна визначити за правилом важеля, а саме: кількості рідини $n_{\text{liq}}$ та пари $n_{\text{vap}}$ відносяться обернено пропорційно відрізкам коноди від фігуративної точки $a_3$ до точок $v_3$ та $l_3$, що відповідають складу пари та рідини, відповідно:

$$\frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{a_3 v_3}{a_3 l_3}. \qquad (7.3)$$

Правило важеля випливає із збереження загальної кількості молів компонентів А та В у системі.

Процес перетворення рідини у пару закінчиться при тиску $p_4$, коли останні краплі рідини складу $l_4$ перетворяться на пару складу $v_4$, після чого фігуративна точка $a_4$ переходить у гомогенну область пари.

Згідно з ***першим законом Коновалова*** рівноважна пара порівняно з рідиною збагачена більш летким компонентом (на рисунку це компонент В). На цій особливості сумішей летких рідин засновані

процеси їх розділення методом ***перегонки***. У виконанні першого закону Коновалова легко пересвідчитись для ідеальних розчинів, провівши розрахунки складів рідини і пари (див. задачу 5, розд. 6).

Процеси перегонки зручніше аналізувати за допомогою фазових діаграм, побудованих у координатах температура – склад за фіксованого тиску. Приклад такої діаграми подано на рис.7.2 (а). Вона має форму схожу на діаграму з рис.7.1, але «перевернута» відносно неї, оскільки більш леткий компонент В, тиск пари якого вище, кипить при нижчій температурі.

(а) (б)

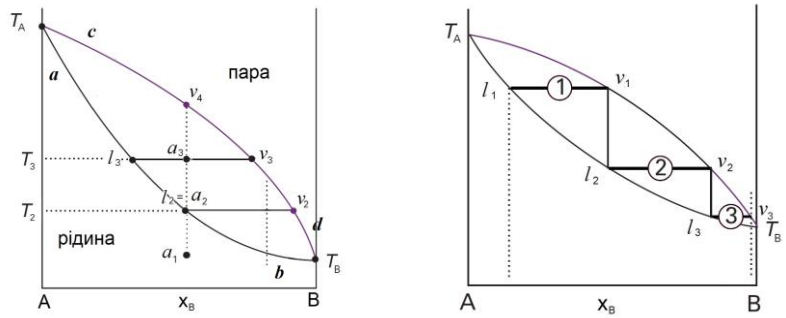



Рис.7.2. Фазова діаграма суміші двох летких рідин А і В у координатах температура–склад.
(а) – зміни фазового складу при русі фігуративної точки суміші вздовж осі температур;
(б) – розрахунок числа теоретичних тарілок, необхідних для розділення суміші.

При низькій температурі фігуративна точка системи $a_1$ знаходиться у фазовому полі рідини, у точці $a_2$ рідина закипає, з неї випаровується пара складу $v_2$. По мірі випаровування рідини фігуративна точка піднімається по прямій $a_1a_2$ вгору, а склади фаз змінюються вздовж гілок *ab* та *cd*, які відображають температуру кипіння рідини та склад рівноважної з нею пари, відповідно. При ***простій дистиляції*** пара відганяється та конденсується однократно. Якщо процес дистиляції завершити при температурі $T_3$, то в посудині, де кипіла рідина, її склад відповідатиме точці $l_3$, а зібрана сконденсована пара матиме усереднений склад між точками $v_2$ та $v_3$. При ***фракційній дистиляції*** процес здійснюють у спеціально сконструйованих ректифікаційних колонах, у яких цикл кипіння–конденсації відтворюється багато

разів, внаслідок чого можна отримати практично чистий компонент В. Дійсно, якщо прослідкувати (рис.7.2 (б)) за складом конденсату, що утворюється у процесі перегонки, то видно, що пара $v_1$, яка випаровується з рідини складу $l_1$, збагачена компонентом В, її можна сконденсувати у рідину складу $l_2$, з якої надалі випарується ще більш збагачена компонентом В пара складу $v_2$, і т.д. Кількість таких циклів випаровування–конденсації, необхідних для отримання конденсата заданого складу з вихідного розчину називається кількістю ***теоретичних тарілок*** ректифікаційної колони. На рис. 7.2 (б) для досягнення заданого ступеня розділення потрібні 3 теоретичні тарілки.

У випадку розчинів із значними додатними (або від'ємними) відхиленнями від ідеальності на кривих склад рідини–тиск насиченої пари спостерігаються максимуми (або мінімуми) (рис.7.3).

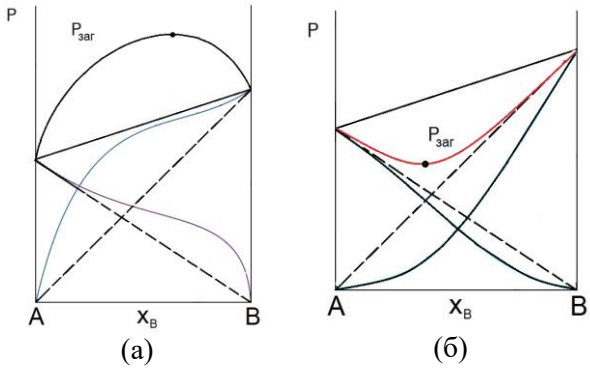



Рис.7.3. Парціальні тиски компонентів і загальний тиск пари над розчинами для систем з (а) додатними, (б) від'ємними відхиленнями від закону Рауля

Кипіння рідини у таких системах має деякі особливості. Для випадку систем із максимумом відхилень будь яка рідина, незалежно від того, справа чи зліва від складу екстремуму вона знаходиться, випаровуватиме більш летку пару, склад якої завжди буде зсунутий порівняно зі складом рідини у бік максимуму (див. рис.7.4 а). Єдиним винятком буде рідина, склад якої відповідає складу максимуму. З неї буде випаровуватися пара того самого складу, бо вона є найбільш леткою.

(а) (б)

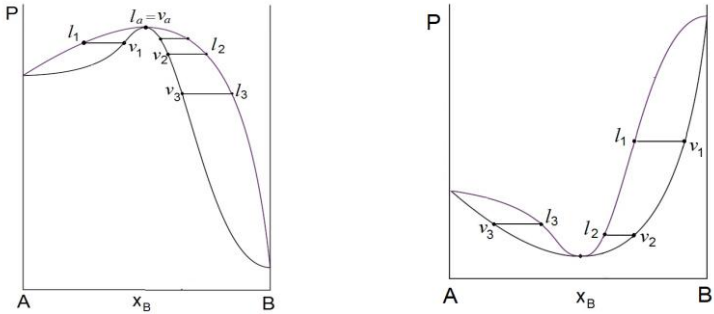



Рис.7.4. Фазові діаграми для сумішей летких рідин з утворенням азеотропів: (а) системи з додатніми відхиленнями від закону Рауля; (б) – з від'ємними

Аналогічні міркування приводять до висновку, що для систем з мінімумом на кривій тиску насиченої пари, будь яка пара відносно рідини буде збагачена чистим компонентом А або В, залежно від того, з якого боку від точки екстремуму лежить склад рідини. Лише у точці мінімуму з рідини буде випаровуватись пара того самого складу. Дійсно, будь які відхилення у складі пари в бік одного з компонентів, призведуть до протилежних відхилень у складі рідини і подальшого збагачення пари іншим компонентом. Як результат, склад пари все одно повернеться у ту саму точку мінімуму.

Суміші, для яких склади рідини і рівноважної з нею пари співпадають, називаються ***азеотропами*** (або постійно киплячими сумішами, від грецьких слів, що означають «кипіти без змін»). Коли у процесі перегонки досягається склад азеотропу, подальший розділ леткої суміші на чисті компоненти перегонкою стає неможливим, бо склад рідини не відрізняється від складу рівноважної з нею пари. Діаграми в координатах температура кипіння склад суміші мають вигляд подібний до тих, що наведені на рис.7.4. Вони, як і у випадку діаграм без екстремумів є «перевернутими», вищим тискам насиченої пари відповідають нижчі температури кипіння. Рівновага у системі у точці, що відповідає азеотропу, є ***нонваріантною***. Коли склади двох фаз дорівнюють один одному, то з'являються додаткові рівняння зв'язку між концентраціями компонентів у різних фазах і система

«вироджується» в умовно однокомпонентну. Згідно з правилом фаз в цій точці маємо: $f = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$

Склад азеотропу не є константою, він змінюється залежно від температури або тиску, при яких знаходиться суміш летких рідин, що пов'язано із різними ентальпіями випаровування окремих компонентів суміші. Наприклад, суміш вода–етанол при атмосферному тиску утворює азеотроп складу 95,6 мас. % етанолу, що кипить при температурі 351,30 К (чистий етанол кипить при температурі 351,45 К). Отримати подальшою перегонкою чистий етанол є неможливим. Слід застосовувати інші методи розділення суміші, наприклад, хімічне зв'язування залишків води. Але при зовнішньому тиску приблизно 70 торр азеотроп у системі етанол–вода зникає. При нижчих тисках з суміші етанол–вода можна перегонкою отримати чистий спирт. При цьому головне, щоб температура перегонки бінарної суміші залишалась достатньо високою для того, щоб суміш рідин не закристалізувалась.

## 7.3. Фазові діаграми тверде тіло–рідина для двокомпонентних систем. Діаграми евтектичного типу

Фазові діаграми тверде тіло–рідина широко використовуються у матеріалознавстві для розробки технологічних процесів отримання твердих фаз із заздалегідь передбачуваними властивостями, зокрема у процесах виготовлення металічних, керамічних матеріалів, напівпровідників, рідкокристалічних матеріалів тощо. Для конденсованих фаз завдяки їх малій стиснюваності помірні зміни тиску незначно впливають на фазові перетворення. Тож зазвичай їх представляють у координатах температура–склад.

Діаграма стану ***евтектичного*** типу, представлена на рис.7.5 утворюється, якщо у рідкому стані компоненти повністю розчинні один в одному, а в твердому стані – повністю нерозчинні. Термін ***твердий розчин*** означає утворення спільної кристалічної гратки на основі хоча б одного з компонентів у вигляді ***розчину заміщення*** (атоми одного з компонентів, наприклад А, заміщують атоми В у вузлах кристалічної ґратки В) або ***розчину проникнення*** (атоми А розміщуються у міжвузельних порожнинах ґратки В). Утворення ***сполуки*** характеризується утворенням нової кристалічної структури, не властивої жодному з компонентів. В системах же евтектичного

типу тверда фаза являє собою просто механічну суміш двох кристалічних фаз (кристалів А та кристалів В).

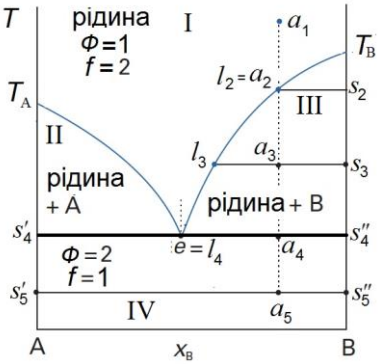



Рис.7.5. Фазова діаграма евтектичного типу

Фазова діаграма містить чотири ділянки, відокремлені одна від одної фазовими лініями. В інтервалі температур і концентрацій, що відповідають ділянці **I** існують лише гомогенні рідкі розплави (розчини) А–В (одна фаза).

В умовах ділянки II співіснують рідкий розплав та певна кількість кристалів А (дві фази), при цьому рідкий розчин є насиченим відносно А. Крива розчинності $T_Ae$ показує, як склад насиченого розчину залежить від температури. Аналогічно, ділянка III є двофазовою областю співіснування кристалів В і розчину, насиченого компонентом В. Крива $eT_B$ показує залежність від температури складів насичених компонентом В рідких розчинів. Лінія $T_AeT_B$ є ***лінією ліквідусу***, вище неї всі суміші А–В перебувають в рідкому стані.

Ділянці IV відповідає існування твердої гетерогенної суміші кристалів А та В (дві фази). Лінія $s'_4es''_4$ є ***лінією солідусу***, нижче якої всі сплави А–В перебувають в твердому стані.

Розглянемо процеси, що відбуваються при відведенні теплоти (охолодженні) системи, зображеної фігуративною точкою $a_1$, якій відповідає гомогенний рідкий стан. При охолодженні системи фігуративна точка рухається вниз по прямій $a_1a_5$. При зниженні температури до $a_2$ пряма $a_1a_5$ перетинається із лінією ліквідусу, фігуративна точка переходить з однофазової області в двофазову, з'являється нова фаза – кристали В. В перший момент кількість цих

кристалів мінімальна. При подальшому відводі теплоти температура суміші знижується, кількість виділених кристалів В поступово збільшується, а рівноважний з ними насичений розчин збагачується компонентом А, причому його склад змінюється по кривій ліквідусу від т. $a_2$ до т. *е*. Поступове збагачення розплаву компонентом В при охолодженні призводить до того, що при температурі ***евтектики*** $T_e$ (точка $a_4$) рідкий розплав складу *е* стає насиченим одночасно двома компонентами – і А, і В. Тож, обидва компоненти тепер кристалізуються одночасно, склад рідкого розплаву при цьому не змінюється. Температура також тримається сталою, доки не закристалізується вся суміш, бо постійне відведення теплоти від системи компенсується виділенням теплоти внаслідок кристалізації. Система при температурі $T_e$ певний час лишається трифазною: в рівновазі перебувають рідкий розплав та дві окремі тверді фази – кристали А і кристали В. Кількість ступенів вільності системи в цьому стані дорівнює 0: $f = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$. Тобто в системі спостерігається нонваріантна рівновага, і ні температура, ні склад жодної з фаз у процесі фазового перетворення не змінюються.

Сплав складу, що відповідає точці *е*, називається ***евтектичним*** (від грецького “легко плавитись”). Він має найнижчу температуру плавлення серед усіх сплавів системи А–В і характеризується особливою дрібнодисперсною структурою в твердому стані, яка виникає внаслідок одночасної сумісної кристалізації обох компонентів. Після закінчення процесу кристалізації система стає двофазною, температура знов починає падати, і надалі продовжується охолодження гетерогенної твердої системи А–В (точка $a_5$). Система при цьому має один ступінь вільності, тобто незалежно змінювати можна лише температуру, бо склад твердої фази після кристалізації не змінюється.

### 7.4. Фазові діаграми тверде тіло–рідина для двокомпонентних систем з утворенням твердих розчинів. Діаграми з перитектичним перетворенням

Якщо два компоненти А і В подібні за своїми властивостями і кристалічною будовою, то вони можуть в твердому стані утворювати між собою неперервний ряд твердих розчинів заміщення. Типовим прикладом таких розчинів є сплави системи Au–Cu. Обидва метали мають гранецентровану кубічну решітку і їх атоми можуть довільно

статистично розташовуватись у вузлах цієї решітки. Діаграма стану для такого випадку має вигляд, зображений на рис.7.6.

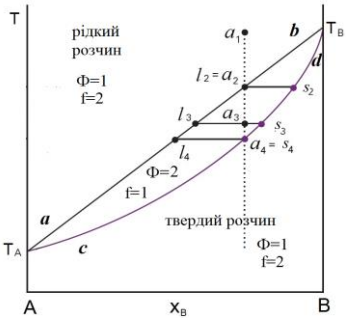
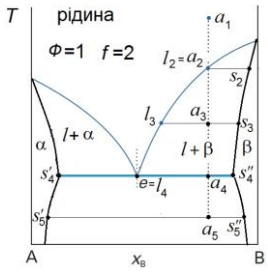



Рис.7.6. Діаграма тверде тіло – рідина з утворенням неперервного ряду твердих розчинів

Фазова діаграма подібна до розглянутого вище випадку діаграм рідина пара, але при високих температурах тепер знаходиться однофазна ділянка не пари, а рідини, а при низьких – однофазний твердий розчин. Лінія ліквідусу *ab* дає склад насичених рідких розчинів, з яких починає за даних умов кристалізуватись тверда фаза, лінія солідусу *cd* відповідає складам твердих розчинів. Ділянка обмежена лініями ліквідусу і солідусу – це ділянка моноваріантної гетерогенної рівноваги.

Якщо компоненти не можуть утворити неперервний ряд твердих розчинів, то виникають інші типи фазових діаграм з обмеженою розчинністю в твердому стані, представлені на рис.7.7.

(а)




(б)

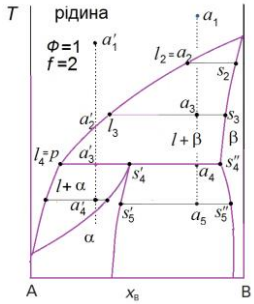



Рис.7.7. Фазова діаграма тверде тіло–рідина з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані:
(а) – евтектичного типу; (б) – перитектичного типу

Ліва діаграма дуже схожа на знайому вже діаграму евтектичного типу, різниця полягає у тому, що замість чистих кристалів компонентів А і В з розплаву виділяються кристали твердих розчинів $\alpha$ і $\beta$ на основі цих компонентів. Відповідні ділянки є монофазними та біваріантними, тобто в певних межах можна довільно змінювати і температуру, і склад фази. Аналіз фазових рівноваг в цій системі евтектичного типу мало відрізняється від аналізу діаграми з рис.7.5.

Якщо ж температури плавлення компонентів сильно різняться, то утворюється діаграма іншого типу, зображена на рис 7.7 (б). При охолодженні систем, позначених фігуративними точками $a_1$ та $a_1'$, спочатку виділяються кристали твердого розчину $\beta$ на основі компоненту В. По мірі охолодження систем, що перебувають в гетерогенній ділянці, склади рідкої і твердої фаз змінюються по моноваріантним кривим ліквідусу та солідусу доти, поки фігуративна точка системи не потрапляє на горизонталь $ps_4's_4''$. При цій температурі рідка фаза складу $p$ стає насиченою не тільки по відношенню до твердого розчину $\beta$, але і до твердого розчину $\alpha$, що утворюється на основі компоненту А. Отже, з цього сплаву випадають кристали твердого розчину $\alpha$, водночас розчин збіднюється компонентом В по відношенню до кристалів $\beta$, і вони починають розчинятися. Взаємодія рідкої фази складу $p$ із кристалами $\beta$, що раніше випали, з утворенням кристалів $\alpha$ відображає сутність перитектичного перетворення. Маємо два компоненти і три фази, отже за правилом фаз кількість ступенів вільності дорівнює 0, рівновага є нонваріантоною. Ця нонваріантна рівновага носить назву ***перитектичної*** (від грецької «плавитися навколо»), бо кристали $\beta$, що раніше випали розчиняються з поверхні. Результатом перитектичного процесу може бути повне вичерпування рідини (для фігуративної точки $a_4$) і подальше охолодження суміші твердих кристалів $\alpha$ і $\beta$. Для іншої фігуративної точки $a_3'$ спочатку зникнуть, розчинившись, кристали $\beta$, і подальший процес – це охолодження двофазної гетерогенної системи, що складається з рідини і кристалів твердого розчину $\alpha$.

## 7.5. Фазові діаграми тверде тіло–рідина для двокомпонентних систем з утворенням сполук

Як вже зазначалося, компоненти А і В можуть взаємодіяти між собою з утворенням сполук, тобто нових твердих фаз з відмінною від компонентів кристалічною структурою. У такому разі можливі два основні типи фазових діаграм, представлені на рис.7.8.

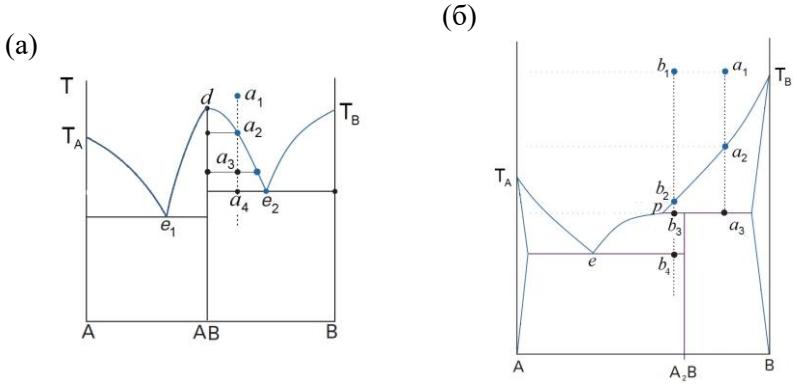



Рис.7.8. Фазові діаграми тверде тіло – рідина з утворенням сполук, що плавляться: (а) – конгруентно; (б) – інконгруентно

Діаграма представлена на рис.7.8 (а) поділяється на дві діаграми евтектичного типу, описані раніше. Єдиною відмінністю є те, що одним з компонентів на кожній з двох половинок діаграми є сполука АВ. Діаграма характеризується наявністю двох нонваріантних евтектичних перетворень, а також нонваріантним ***дистектичним*** перетворенням у точці *d*. У цій точці склад сполуки, що плавиться співпадає зі складом рідкої фази, система умовно може розглядатися як однокомпонентна. Кількість ступенів вільності у цій точці дорівнює 0. Таке плавлення, коли склади твердої і рідкої фаз співпадають називається ***конгруентним***.

Інший варіант утворення сполуки спостерігається на діаграмі, представленій на рис. 7.8 (б). Сполука, наприклад $A_2B$, яку утворюють між собою компоненти є недостатньо міцною, і при нагріванні розкладається на чистий компонент В та рідину, склад якої не дорівнює складу сполуки. Таке плавлення називається ***інконгруентним***. Фазова діаграма із сполукою, що плавиться інконгруентно характеризується наявністю двох нонваріантних перетворень – перитектичного та евтектичного. При охолодженні

системи, якій відповідає фігуративна точка $a_1$, спочатку виділяються кристали твердого розчину $\beta$, і лише після охолодження до температури, при якій сполука стає стабільною, рідина перитектичного складу $p$ починає взаємодіяти з кристалами твердого розчину $\beta$ з утворенням сполуки. Це і є ***перитектичне перетворення***, аналогічне розглянутому в розділі 7.3. Результатом перитектичного процесу у точці $a_3$ є вичерпання рідини, і подальше охолодження гетерогенної двофазної суміші кристалів сполуки та твердого розчину $\beta$. Для системи, яка зображується фігуративною точкою $b_1$, після потрапляння на перитектичну горизонталь наслідком перитектичного процесу є повне вичерпування кристалів твердого розчину $\beta$ із подальшим охолодженням гетерогенної системи, що складається з рідини і кристалів сполуки. Рідка фаза вичерпується після потрапляння фігуративної точки системи на евтектичну горизонталь.

## 7.6. Кілька закономірностей будови фазових діаграм двокомпонентних систем

Фазові діаграми тверде тіло – рідина широко використовуються, зокрема, у матеріалознавстві. З одного погляду на фазову діаграму двокомпонентної системи, навіть без залучення додаткової інформації, можна зробити висновки про фазовий вміст зразків різного складу, про їх мікроструктуру та основні властивості, про перебіг процесів фазоутворення при їх нагріванні або охолодженні. В загальному випадку діаграми стану бінарних систем мають досить складну будову. Проте, будь-яка складна діаграма розбивається на окремі більш прості фрагменти, з яких, як з мозаїки, складається вигляд діаграми в цілому. Аналіз деяких простих фрагментів був наведений у попередніх розділах. Для того, щоб успішно аналізувати діаграми стану складних систем слід знати кілька загальних закономірностей будови діаграм стану, основні з яких наведені нижче.

1. Рівновагу двох фаз змінного складу при різних температурах зображують двома спряженими кривими (ліквідусу і солідусу, початку і кінця поліморфного перетворення тощо). При сталій температурі склади двох фаз, що перебувають у рівновазі зображують двома точками на цих кривих, які з’єднує конода.

Рівновагу двох фаз може зображувати також одна точка, якщо склади цих двох фаз при деякій температурі співпадають (випадки азеотропів, точок дистектики тощо).

2. Рівновагу трьох фаз при сталій температурі завжди зображує нонваріантна горизонталь, яка містить сукупність трьох точок – двох по краях цієї горизонталі і однієї, що розташована між ними. Ці три точки відповідають складам трьох фаз, що перебувають у рівновазі (зокрема, евтектична і перитектична горизонталі з розглянутих вище прикладів)

3. Дві однофазні ділянки можуть дотикатися одна до одної лише в одній точці (наприклад, ділянки рідини і пари в точці азеотропу, або сполуки і рідини у точці дистектики), і ніколи не відділяються одна від одної граничною кривою.

4. Дві сусідні однофазні ділянки завжди відділені одна від одної двофазною ділянкою, в якій співіснують ті самі фази.

5. Дві сусідні двофазні ділянки завжди відділені одна від одної однофазною ділянкою або горизонталлю, на якій зустрічаються три фази.

6. До будь-якої горизонталі трифазної рівноваги прилягають три двофазні ділянки, обмежені парами спряжених кривих. По-іншому можна сказати, що до горизонталі на діаграмі стану двокомпонентної системи завжди підходять три пари (усього шість) граничних кривих

**Задачі до розділу 7**

**1.** Знайдіть кількість компонентів і складових речовин, а також кількість фаз у такій системі: $AlCl_3$ розчиняється у воді, при цьому відбувається гідроліз і утворення осаду $Al(OH)_3$.

**2.** Блакитні кристали $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ виділяють при нагріванні кристалізаційну воду. Скільки фаз і компонентів присутні у посудині, яка до цього була пустою?

**3**.У посудині постійного об’єму 1 л при температурі 0 ºС знаходяться 100 г води та 100 г натрій хлориду. Визначити кількість ступенів вільності системи.

**4**. У 1 л водного розчину знаходяться 20г NaCl, 20г KBr і 20 г LiI. Загальний об’єм системи 2 л. Визначити кількість складових речовин, компонентів, фаз і кількість ступенів вільності системи.

**5**. Скільки фаз і скільки ступенів вільності має система зображена фігуративними точками 1–8 на діаграмі стану однокомпонентної системи? (див.рис.7.9)

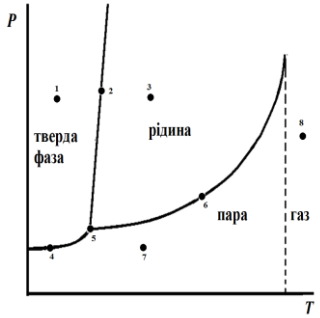



Рис.7.9

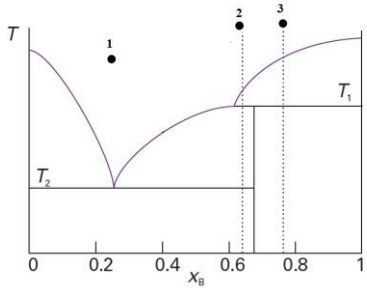



Рис.7.10

**6**. Прослідкуйте за зміною числа фаз і ступенів вільності при охолодженні систем, яким відповідають фігуративні точки 1–8.

**7**. При 90ºС тиск пари метилбензену становить 400 Торр, а 1,2-диметилбензену – 150 Торр. Розрахуйте склад рідини, що кипить при 90 ºС і тиску 0,5 атм. Визначте склад пари, що утворюється над цією системою. Скористайтесь відомостями з розділу 6 про ідеальні розчини.

**8.** Тиск пари чистої рідкої речовини А при 293 К становить68,8 кПа, а чистого рідкого В – 82,1 кПа. Ці дві речовини утворюють ідеальні розчини в рідкому і газоподібному стані. Розрахуйте загальний тиск пари і склад рідини, якщо мольна частка А в парі становить 0,612.

**9.** Для суміші рідких речовин А і В при 1 атм були отримані наведені нижче дані по температурах і рівноважних складах рідких ($x$) і газоподібних ($y$) розчинів. Температури кипіння А і В становлять 124 і 155 ºС, відповідно.

| $t$, ºС | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_A$ | 0,91 | 0,65 | 0,45 | 0,30 | 0,18 | 0,098 |
| $y_A$ | 0,99 | 0,91 | 0,77 | 0,61 | 0,45 | 0,25 |

Побудуйте діаграму температура – склад для цієї суміші. Визначте склад пари, рівноважної з рідиною а) $x_A$ = 0,50; б) $x_A$ = 0,33.

**10**. Накресліть дві фазові діаграми рідина–пара для суміші двох летких рідин в координатах температура–склад, які відрізняються взаємним розташуванням кривих рідини і пари: для однієї вони розташовані ближче одна до одної, для іншої – подалі. У якому випадку для досягнення того самого ступеня розділення потрібно більше теоретичних тарілок?

**11.** Поясніть, які азеотропи утворюються в розчинах з від'ємними відхиленнями від ідеальності – з максимумом чи з мінімумом температур кипіння? Чому?

**12**. А і В утворюють систему з низькокиплячим азеотропом. Мольні частки А у рідині $x_A$ і в парі $y_A$ при тиску 1 атм і різних температурах наведені нижче. Чистий В кипить при 405 К. Побудуйте частину фазової діаграми у ділянці, де переважає вміст В. Оцініть температуру, за якої закипає розчин з мольною часткою $x_A$ =0,3. Визначте склади і відносні кількості двох фаз, присутніх у системі з $x_A$ = 0,3 за температури 394 К.

| $T$, К | 396 | 394 | 391 | 390 | 389 | 388,7 | 388,6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_A$ | 0,107 | 0,170 | 0,265 | 0,369 | 0,502 | 0,609 | 0,717 |
| $y_A$ | 0,286 | 0,369 | 0,451 | 0,514 | 0,584 | 0,641 | 0,707 |

**13**. Для фазової діаграми. поданої на рис.7.10, запишіть кількість фаз і кількість ступенів вільності для кожної ділянки діаграми, і опишіть, в якій послідовності відбуваються процеси при охолодженні систем, які відповідають фігуративним точкам 1–3.

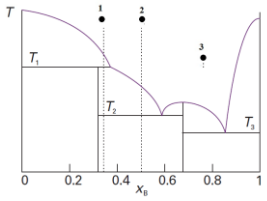



Рис.7.11

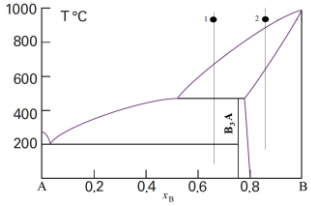



Рис.7.12

**14**. Для фазової діаграми. поданої на рис.7.11, запишіть кількість фаз і кількість ступенів вільності для кожної ділянки діаграми, і опишіть, в якій послідовності відбуваються процеси при охолодженні систем,

які відповідають фігуративним точкам 1–3. Скільки нонваріантних рівноваг реалізується у системі?

**15**. Для фазової діаграми. поданої на рис.7.12, запишіть кількість фаз і кількість ступенів вільності для кожної ділянки діаграми, і опишіть, в якій послідовності відбуваються процеси при охолодженні систем, які відповідають фігуративним точкам 1 та 2. Скільки нонваріантних рівноваг реалізується у системі?

**16.** Для діаграми, поданої на рис.7.12, знайдіть розчинність А в В при температурах 800ºС, 500ºС та 200ºС.

**17**. Для діаграми, поданої на рис.7.11, побудуйте криві охолодження для систем, що відображаються фігуративними точками 1 і 2.

**18**. Для діаграми, поданої на рис.7.12, побудуйте криву охолодження для системи, що відображається фігуративною точкою 1.

## 8. Електрохімія

### 8.1. Електролітична дисоціація. Властивості розведених розчинів електролітів

Дослідження колігативних властивостей розчинів електролітів показує суттєві відхилення експериментальних значень від даних розрахованих за рівняннями (6.37, 6.43 та 6.49).

Для того, щоб узгодити цю невідповідність, Вант-Гофф запропонував для розрахунку осмотичного тиску (π), підвищення температури кипіння ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) та пониження температури замерзання ( $\Delta T_{\text{пл}}$ ) розчинів електролітів використовувати певний множник, який назвав ізотонічним коефіцієнтом ( $i \geq 1$ ):

$$\pi = icRT\ ,\ \Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{еб}} m_{\text{В}}\ ,\ \Delta T_{\text{пл}} = iK_{\text{кр}} m_{\text{В}}\ , \qquad (8.1)$$

де $K_{\text{кр}}, K_{\text{еб}}$ – кріоскопічна та ебуліоскопічна константи розчинника, $m_{\text{В}}$ та $c$ – відповідно, моляльність та концентрація електроліту. Згідно з теорією Ареніуса фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта полягає у тому, що він показує, у скільки разів збільшується загальна кількість частинок у розчині електроліту в результаті повної або часткової дисоціації електроліту на іони. Величину $i$ можна пов‘язати із ступенем дисоціації електроліту (α) – відношенням числа частинок електроліту, які продисоціювали на іони, до загального числа розчинених частинок. Розглянемо загальний випадок дисоціації $n$ моль електроліту складу $A_xB_y$ на $\nu = x + y$ іонів:

$$\underset{n(1-\alpha)}{\overset{n}{A_xB_y}} = \underset{xn\alpha}{\overset{0}{xA^{z+}}} + \underset{yn\alpha}{\overset{0}{yB^{z-}}}$$

Тоді ізотонічний коефіцієнт можна записати як

$$i = \frac{n(1-\alpha) + xn\alpha + yn\alpha}{n} = 1 - \alpha + \nu\alpha = 1 + \alpha(\nu - 1)\ , \qquad (8.2)$$

а ступінь дисоціації виразити як $\alpha = \dfrac{i-1}{\nu-1}$ .

Для слабких електролітів існує зв'язок між константою дисоціації та ступенем дисоціації – закон розведення Оствальда, який для бінарного електроліту записується таким чином:

$$K_{дис} = c\alpha^2 / (1-\alpha). \qquad (8.3)$$

Потрібно відзначити, що у випадку сильних електролітів поняття “ступінь дисоціації” має умовний характер. Величини ізотонічного коефіцієнту ( $i$ ) і пов’язаного з ним ступеню дисоціації ( $\alpha$ ), що можуть бути отримані із даних по колігативним властивостям сильних електролітів, не відображають істинної картини відносно дисоціації такого електроліту на іони. Експериментальним шляхом визначають *уявний ступінь дисоціації*, який завжди менший, ніж дійсна величина. У випадку сильних електролітів дійсний ступінь дисоціації близький до 1. Проте, навіть у розведених розчинах сильних електролітів має місце взаємодія між іонами, яка із ростом концентрації зумовлює утворення іонних пар. Ці утворення (іонні пари або асоціати) поводять себе подібно окремим молекулам, хоча ними не являються. Таким чином, уявний ступінь дисоціації показує, що певна частина іонів у сильних електролітах бере участь в утворенні іонних пар і тому веде себе, як недисоційовані молекули у розчинах слабких електролітів.

## 8.2. Електропровідність сильних та слабких електролітів

Опір розчину, що знаходяться у посудині із постійним перерізом площею $S$ та довжиною $l$ задається формулою:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \qquad (8.4)$$

де ρ – це питомий опір.

Величину обернену до питомого опору називають ***питомою електропровідністю*** розчину ( $\varkappa$ ). Це електропровідність розчину, що знаходиться між електродами з площею 1 м$^2$, розташованими на відстані 1 м. У системі СІ $\varkappa$ має розмірність [Ом$^{-1}$·м$^{-1}$]. Практично, дуже часто за питому електропровідність приймають електропровідність шару електроліту, який знаходиться між електродами з площею 1 см$^2$, що розташовані на відстані 1 см один від одного. В такому випадку $\varkappa$ має розмірність [Ом$^{-1}$·см$^{-1}$].

Питома електропровідність залежить від концентрації електроліту та швидкості руху іонів у розчині.

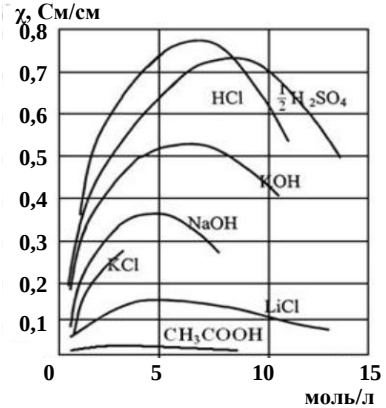



Рис. 8.1 Концентраційна залежність питомої електропровідності водних розчинів електролітів.

При низькому вмісті електроліту питома електропровідність розчину зростає із ростом його концентрації (рис.8.1), тому що збільшується кількість іонів – носіїв заряду. Проте, при подальшому збільшенні концентрації досягається максимальне значення $\varkappa$, після якого питома електропровідність зменшується із ростом вмісту електроліту. У випадку слабких електролітів це пов'язано із зменшенням ступеня дисоціації, а для сильних електролітів збільшення міжіонної взаємодії (ефект іонної атмосфери) зумовлює зниження швидкості руху іонів.

Досить часто для опису властивостей розчинів електролітів використовують ***еквівалентну електропровідність*** ($\lambda$) – електропровідність розчину, що містить 1 еквівалент розчиненого електроліту. У системи СІ величина $\lambda$ відноситься до розчину, що знаходиться між електродами, розташованими на відстані 1 м, і, відповідно її розмірність – [$Ом^{-1}\cdot м^2\cdot екв^{-1}$]. Практично, частіше використовують розмірність [$Ом^{-1}\cdot см^2\cdot екв^{-1}$], яка відноситься до розчину, що знаходиться між електродами, відстань між якими 1 см.

Величини питомої $\varkappa$ та еквівалентної $\lambda$ електропровідності пов'язані між собою таким співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\varkappa}{c}, \qquad (8.5)$$

де $c$ – еквівалентна концентрація (нормальність), що виражається в екв·м$^{-3}$. Якщо ж питому електропровідність і концентрацію виражати в одиницях, зручних з практичної точки зору, тобто відповідно, у [Ом$^{-1}$·см$^{2}$·екв$^{-1}$] та [екв·л$^{-1}$], то співідношення (8.5) набуває вигляду:

$$\lambda = \frac{1000\varkappa}{c} \tag{8.6}$$

Ще одне співвідношення може бути записано як:

$$\lambda = \frac{\varkappa}{1000c} \tag{8.7}$$

де $c$ має розмірність [екв·л$^{-1}$], а $\varkappa$ вимірюється в [Ом$^{-1}$·м$^{2}$·екв$^{-1}$].

Також застосовують поняття ***молярна електропровідність*** $\lambda_m$, яка ідентична еквівалентній електропровідності за виключенням того, що розчин містить 1 моль електроліту. Молярну електропровідність можна розраховувати за рівняннями (8.5–8.7) за умови використання молярної концентрації. Еквівалентна та молярна провідності із ростом концентрації електроліту зменшуються.

При нескінченному розведені (нескінченно малій концентрації) молярна та еквівалентна електропровідності наближаються до своїх граничних значень: $c \to 0$, $\lambda \to \lambda_0$, $\lambda_m \to \lambda_{0m}$. У випадку слабких електролітів це пов'язано із збільшенням їх ступеня дисоціації при розведені. Для розчинів слабких електролітів виконується наступне співвідношення:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda_m}{\lambda_{0m}} \tag{8.8}$$

Враховуючи рівняння (8.3) та (8.8), отримуємо взаємозв'язок між $K_{\text{дис}}$ слабкого електроліту та величинами $\lambda, \lambda_0$:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c\lambda^2}{\lambda_0\left(\lambda_0 - \lambda\right)} \tag{8.9}$$

Рівняння (8.9) після деякої трансформації можна переписати у вигляді:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{\text{дис}}\lambda_0^2} \cdot c\lambda\,. \tag{8.10}$$

Це рівняння прямої в координатах $\frac{1}{\lambda}$ від $c\lambda$. На основі параметрів цієї прямої (тангенса кута нахилу та відрізку, що відтинає пряма на осі ординат) можна розрахувати значення $K_{дис}$ та $\lambda_0$.

Для сильних електролітів при зменшенні концентрації електроліту зникають ефекти, які пов'язані із міжіонною взаємодією. Для розбавлених розчинів сильних електролітів виконується ***закон Кольрауша*** (*закон квадратного кореня*):

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}\,. \qquad (8.11)$$

Даний емпіричний закон є рівнянням прямої в координатах $\lambda$ від $\sqrt{c}$, що дозволяє отримати $\lambda_0$, як відрізок, який відтинає ця пряма на осі ординат.

Електропровідність розчинів електролітів реалізується на основі руху як катіонів, так і аніонів. Згідно з ***правилом незалежності руху іонів Кольрауша***, катіони та аніони рухаються незалежно один від одного. При цьому кожний іон забезпечує свій внесок у загальну електропровідність незалежно від природи інших іонів. Гранична еквівалентна електропровідність може бути розділена на окремі іонні еквівалентні електропровідності ($l_i^o$), які мають назву ***рухливостей***:

$$\lambda_o = l_+^o + l_-^o\,. \qquad (8.12)$$

Еквівалентна електропровідність іонів пов'язана із швидкістю руху іонів у розчині $\nu_i$, яка, у свою чергу, залежить від напруги електричного поля між електродами $E$:

$$\nu_i = u_i E\,, \qquad (8.13)$$

де коефіцієнт пропорційності $u_i$ називається ***абсолютною швидкістю*** іонів. У випадку, коли напруга поля вимірюється у [В·м$^{-1}$], а швидкість руху іона $\nu_i$ має розмірність [м·с$^{-1}$], тоді величина $u_i$ має розмірність [м$^2$·с$^{-1}$·В$^{-1}$]. З іншого боку, при напрузі поля у [В·см$^{-1}$] і швидкості руху іона $\nu_i$ у [см·с$^{-1}$] величина $u_i$ має розмірність [см$^2$·с$^{-1}$·В$^{-1}$].

Кількість електрики, яка переноситься іонами певного сорту при проходженні електричного струму через розчин електроліту, залежить від абсолютної швидкості цих іонів. Частина електрики, яку переносять іони даного виду, називається **числом переносу**:

$$t_к = \frac{u_к}{u_a + u_к}, \quad t_a = \frac{u_a}{u_a + u_к}, \tag{8.14}$$

де $t_к$, $t_а$ – числа переносу катіону та аніону, $u_к$, $u_а$ – абсолютні швидкості катіону та аніону. Зауважимо, що $t_к + t_а = 1$.

Наведені у (8.12) рухливості іонів $l_i^o$ пов'язані із абсолютною швидкістю іонів $u_i$ наступною співвідношенням:

$$l_i^o = u_i F, \tag{8.15}$$

де $F$ – стала Фарадея (96485 Кл). Врахувавши рівняння (8.14) та (8.15), отримуємо:

$$t_i = \frac{l_i^o}{\sum l_i^o}. \tag{8.16}$$

Якщо у розчині присутні іони різних електролітів із різною нормальною концентрацією ($c_i$), то число переносу певного іону:

$$t_i = \frac{c_i l_i^o}{\sum c_i l_i^o}. \tag{8.17}$$

Величину рухливості $l_i^o$ іону із радіусом $r$ (із врахуванням сольватної оболонки – сольватований радіус) та зарядом $z$ можна оцінити, застосувавши закон Стокса до його руху у розчині із в'язкістю $\eta$ згідно з формулою:

$$l^o = \frac{|z| eF}{6\pi\eta r}, \tag{8.18}$$

де $e$ – елементарний заряд електрона. Просте перетворення цього рівняння дає нам правило Вальдена-Писаржевського – добуток в'язкості і рухливості іонів не залежить від розчинника:

$$l^{o}\eta = \frac{|z|eF}{6\pi r} = const\ . \qquad (8.19)$$

Слід відзначити, що вказане правило працює при умові, що іони у розчинниках мають близькі сольватовані радіуси. В загальному випадку формули (8.18) та (8.19) є наближеними.

**Задачі до розділів 8.1 – 8.2.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. Із експериментальних даних встановлено, що температура кипіння 3,2 % розчину хлориду барію становить 100,208 °С. Обчисліть уявний ступінь дисоціації вказаного розчину. Константа ебуліоскопії для води становить 0,52 К·кг·моль$^{-1}$.

*Розв'язок.*

Спочатку розрахуємо моляльність даного розчину.

Розчин містить 32 г солі на 968 г води,

або 32·1000/968 = 33,06 г солі на 1 кг води.

Моляльність $m_B$ становить: $m_B$ = 33,06/208 = 0,159 моль·кг$^{-1}$.

Згідно з рівн. (8.1): $i = \Delta T_{кип}/(K_{еб} m_B) = 0,208/(0,52 \cdot 0,159) = 2,52$.

Отже, уявний ступінь дисоціації становить

$$\alpha = (i-1)/(\nu-1) = (2,52-1)/(3-1) = 0,76\ .$$

**Приклад 2**. Встановіть питому та еквівалентну електропровідність 0,05 М розчину натрій сульфату $Na_2SO_4$ при 298 К, виражену в системі СІ, якщо молярна електропровідність цього розчину сткновить 180 Ом$^{-1}$·см$^2$·моль$^{-1}$

*Розв'язок.*

Молярна електропровідність в системі СІ становить 180·10$^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^2$·моль$^{-1}$.

Нормальна електропровідність $\lambda$ розраховується, в такому разі, за рівнянням ($c$, $c_m$ – відповідно нормальна та молярна концентрації електроліту):

$$\lambda = \lambda_m \frac{c_m}{c} = 180 \cdot 10^{-4} \frac{0,05}{0,1} = 90 \cdot 10^{-4}\ \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{екв}^{-1}.$$

Згідно з рівн. (8.7) еквівалентну та молярну електропровідності розраховують, як $\lambda = \frac{\varkappa}{1000c}$, $\lambda_m = \frac{\varkappa}{1000c_m}$:

Отже, $\varkappa = 1000 \cdot \lambda_m \cdot c_m = 1000 \cdot 180 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 = 0,9$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$.

**Приклад 3.** Питома електропровідність 0,1 М розчину оцтової кислоти дорівнює $5,16 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Розрахувати еквівалентну електропровідність розчину, константу дисоціації кислоти і pH розчину, якщо граничні рухливості іонів $H^+$ і $CH_3COO^-$ дорівнюють 349 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$ і 40,9 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$, відповідно.

*Розв'язок.*

Обрахуємо граничну еквівалентну електропровідність за формулою (8.12) $\lambda_0 = 349,8 + 40,9 = 390,7$ Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$.

Потім визначаємо еквівалентну електропровідність за даної концентрації за рівн. (8.6):

$$\lambda = \frac{1000}{c}\varkappa = 5,16 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1000}{0,1} = 5,16 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{екв}^{-1}.$$

Тоді, згідно з рівн. (8.8) та (8.3): $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{5,16}{390,7} = 0,0132$, а

$$K_{\text{дис}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,1 \cdot 0,0132^2}{1-0,0132} = 1,766 \cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Концентрація іонів водню $[H^+] = \alpha c = 0,0132 \cdot 0,1 = 1,32 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, а pH = $-\lg[H^+]$ = $-\lg(0,00132) = 2,88$

**Приклад 4.** Питома електропровідність насиченого розчину $CaCO_3$ у воді при 25 °С дорівнює $18,3 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, а питома електропровідність води за цих умов $4,5 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$. Рухливості $Ca^{2+}$ і $CO_3^{2-}$ при 25 °С дорівнюють $59,5 \cdot 10^{-4}$ і $66 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^2$·екв$^{-1}$, відповідно. Розрахувати розчинність $CaCO_3$ у воді при 25 °С, вважаючи рухливості іонів рівними рухливостям при нескінченному розведенні.

*Розв'язок.*

Питома електропровідність насиченого розчину $CaCO_3$ складається з питомої електропровідності $CaCO_3$ і питомої електропровідності води. Тоді:

$$\varkappa_{CaCO_3} = \varkappa_{розч.} - \varkappa_{води} = 18{,}3 \cdot 10^{-4} - 4{,}5 \cdot 10^{-4} = 13{,}8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Обрахуємо граничну еквівалентну електропровідність за формулою (8.12):

$$\lambda_0 = 55 \cdot 10^{-4} + 66 \cdot 10^{-4} = 125{,}5 \cdot 10^{-4} \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{екв}^{-1}.$$

Звідси за рівн. (8.7)

$$c = \frac{\varkappa}{1000 \cdot \lambda_0} = \frac{13{,}8 \cdot 10^{-4}}{1000 \cdot 125{,}5 \cdot 10^{-4}} = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Довідникова величина розчинності становить $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.

**Приклад 5**. Розрахуйте швидкість руху іону $Na^+$ у водному розчині при 25 °С, якщо різниця потенціалів між двома електродами, розташованими на відстані 0,8 см один від одного, становить 35 В.

*Розв'язок.*

Із довідникових даних слід взяти величину рухливості $l_i^o$ ($Na^+$) рівну 50,1 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$, яка пов'язана із абсолютною швидкістю $u_i$ ($Na^+$) рівнянням (8.15). Тоді для величини $u_i$ ($Na^+$) маємо:

$$u_i = l_i^o / F = 50{,}1/96485 = 5{,}19 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}.$$

У свою чергу, швидкість руху $\nu_i$ ($Na^+$) можна розрахувати із рівняння (8.13):

$$\nu_i = u_i E = 5{,}19 \cdot 10^{-4} (\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}) \cdot 35(\text{В})/0{,}8(\text{см}) = 2{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}.$$

**Приклад 6**. Розрахуйте ефективний радіус іона $NH_4^+$ при 25 °С на основі його граничної рухливості 73,55 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$. В'язкість води при цій температурі становить $8{,}91 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Оцініть граничну рухливість даного іону у гліцерині, в'язкість якого становить 1,49 Па·с.

*Розв'язок.*

Для того, щоб скористатися формулою (8.14), необхідно всі величини перевести в систему СІ, отже, гранична рухливість становить:

$l^o(NH_4^+)$ = 73,55 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$= $73{,}55 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^2$·екв$^{-1}$

$$r = \frac{|z|eF}{6\pi\eta l^{o}} = \frac{|+1|\cdot 1,602\cdot 10^{-19}\cdot 96485}{6\pi\cdot 8,91\cdot 10^{-4}\cdot 73,55\cdot 10^{-4}} = 1,25\cdot 10^{-10}$$ м, або $r$ = 1,25 Å.

Згідно з рівн. (8.19) $l^{o}\eta = const$. Тому рухливість $NH_4^+$ у гліцерині $l^{o}_{гл.} = l^{o}_{в.}\cdot\eta_{в.}/\eta_{гл.} = 73,55\cdot 8,91\cdot 10^{-4}/1,49 = 4,39\cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$.

***Завдання***

**1.** Водні розчини сахарози і $KNO_3$ є ізотонічними (мають однакову кількість частинок, які визначають колігативні властивості) при концентраціях 1,0 і 0,6 моль·л$^{-1}$, відповідно. Знайти уявний ступінь дисоціації $KNO_3$ у розчині.

(α = 0,67)

**2.** Водний розчин, що містить $0,225$ моль·кг$^{-1}$ $NaOH$, замерзає при $-0,667\ ^{o}C$. Визначити уявний ступінь дисоціації $NaOH$ у цьому розчині, якщо кріоскопічна константа води дорівнює 1,86.

(α = 0,594)

**3**. Розчин, який містить 0,872 моль·л$^{-1}$ сахарози, є ізотонічним до 0,5 М розчину натрій хлориду NaCl при 298 К. Визначити уявний ступінь дисоціації NaCl та температуру замерзання цього розчину, якщо його густина становить 1,02 г·см$^{-3}$. Константа кріоскопії для води становить 1,86 К·кг·моль$^{-1}$.

(α = 0,594, $t_{зам}$ = –1,47 °С)

**4.** Осмотичний тиск плазми крові складає 0,811 МПа. Якою повинна бути молярна концентрація розчину $NaCl$, щоб він був ізотонічний з плазмою крові при 300 К. Вважати уявний ступінь дисоціації $NaCl$ рівним 0,95.

(0,163 моль/л)

**5.** На основі даних про еквівалентну електропровідність в залежності від концентрації KCl при 291 К встановіть значення $\lambda_0$ для KCl та емпіричної константи Кольрауша.

| с, моль·л$^{-1}$ | 0,0001 | 0,0002 | 0,001 | 0,002 |
|---|---|---|---|---|
| λ, Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$ | 129,1 | 128,8 | 127,3 | 126,3 |

($\lambda_o$ = 129,9 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$, А = 81,6 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-3/2}$)

**7**. Еквівалентна електропровідність нескінченно розведених розчинів KCl, $KNO_3$ і $AgNO_3$ при 25 °С дорівнює відповідно 149,9, 145 та 133,4 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$. На основі наведених даних розрахуйте молярну електропровідність нескінченно розведеного розчину AgCl при 25 °С?

($\lambda_o$(AgCl) = 138,3 $Ом^{-1}·см^2·моль^{-1}$)

**8.** Молярна електропровідність нескінченно розведених розчинів HCl, NaCl і $CH_3COONa$ при 25 °С дорівнює відповідно 425,0; 128,1 та 91,0 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$. Яка молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину оцтової кислоти при 25 °С ?

($\lambda_o$($CH_3COOH$) = 138,3 $Ом^{-1}·см^2·моль^{-1}$)

**9.** Питома електропровідність розчину сильного електроліту при 25 °С дорівнює $6{,}81·10^{-2}$ $Ом^{-1}·м^{-1}$ при концентрації 0,0062 $моль·л^{-1}$ і $15{,}92·10^{-2}$ $Ом^{-1}·м^{-1}$ при 0,015 $моль·л^{-1}$. Встановіть еквівалентну електропровідність розчину цього електроліту при нескінченному розведенні та питому електропровідність при концентрації 0,001 $моль·л^{-1}$?

($\lambda_o$ = $116{,}74·10^{-4}$ $Ом^{-1}·м^2·моль^{-1}$, $\chi$= $1{,}14·10^{-2}$ $Ом^{-1}·м^{-1}$)

**10**. Встановіть молярну та еквівалентну електропровідність 4 % розчину сульфатної кислоти з густиною 1,024 $г·см^{-3}$ при 298 К, якщо питома електропровідність становить 16,8 $Ом^{-1}·м^{-1}$.

($\lambda_m$ = $402·10^{-4}$ $Ом^{-1}·м^2·моль^{-1}$, $\lambda$ = 201 $Ом^{-1}·м^2·екв^{-1}$)

**11.** Яка концентрація KCl у розчині, питома електропровідність якого 0,28 $Ом^{-1}·м^{-1}$, а молярна 138,5 $Ом^{-1}·см^2·моль^{-1}$?

(0,02 $моль·л^{-1}$)

**12.** Гранична еквівалентна електропровідність 0,1 М розчину ацетатної кислоти $CH_3COOH$ в 1,5 рази більша, ніж 0,05 М розчину амоній гідроксиду $NH_4OH$, а еквівалентні електропровідності їх однакові. Яке співвідношення між ступенями дисоціації цих електролітів?

(0,52 $моль·л^{-1}$)

**13.** Питома електропровідність 0,135 М розчину пропіонової кислоти $C_2H_5COOH$ дорівнює $4{,}79·10^{-4}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$. Розрахувати еквівалентну електропровідність розчину, константу дисоціації кислоти і pH

розчину, якщо граничні рухливості іонів $H^+$ і $C_2H_5COO^-$ дорівнюють відповідно 349,8 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$ і 37,2 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$.

($\lambda$ = 3,55 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$, α = 0,009, $К_{дис}$ = $1,15·10^{-5}$ ($моль·л^{-1}$), pH = 2,91).

**14.** Чому дорівнює ступінь дисоціації і константа дисоціації амоній гідроксиду $NH_4OH$, якщо питома електропровідність 0,0109 М розчину дорівнює $1,2·10^{-4}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$? Граничні рухливості іонів взяти з довідника.

(α = 0,04, $К_{дис}$ = $1,86·10^{-5}$ $моль·л^{-1}$).

**15**. Знайти концентрацію іонів $H^+$, ступінь дисоціації та константу дисоціації розчину $C_2H_5NH_3OH$ із концентрацією 0,0625 $моль·л^{-1}$ та питомою електропровідністю $1,312·10^{-3}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$, якщо при 25 °С гранична еквівалентна електропровідність цього електроліту становить 232,6 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$.

(α = 0,09, $c(H^+)$ = $5,63·10^{-3}$ $моль·л^{-1}$, $К_{дис}$ = $5,56·10^{-4}$ $моль·л^{-1}$).

**16.** Розрахуйте еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні при 298 К для монохлороцтової кислоти, якщо константа дисоціації $К_{дис}$ = $1,55·10^{-3}$ $моль·л^{-1}$, а еквівалентна електропровідність розчину із концентрацією 0,03125 $моль·л^{-1}$ дорівнює 77,2 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$.

($\lambda_o$ = 387,4 $Ом^{-1}·см^2·моль^{-1}$)

**17.** Константа дисоціації амоній гідроксиду дорівнює $1,81·10^{-5}$ $моль·л^{-1}$. Розрахувати питому, еквівалентну електропровідність та концентрацію $NH_4OH$, за якої ступінь дисоціації дорівнює 0,01. Для розрахунків необхідно скористатися довідниковими даними по рухливостям.

($c$ = 0,179 $моль·л^{-1}$, λ = 2,72 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$, $\chi$= $4,87·10^{-4}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$)

**18.** Константа дисоціації розчину $C_2H_5NH_3OH$ становить $К_{дис}$ = $5,56·10^{-4}$ $моль·л^{-1}$, а питома електропровідність 0,0625 М розчину дорівнює $1,312·10^{-3}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$. Встановіть рухливість іону $C_2H_5NH_3^+$, якщо рухливість іону $OH^-$ становить 198,3 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$.

($l^o(C_2H_5NH_3^+)$ = 35 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$)

**19.** При 25°С питома електропровідність розчину $BaSO_4$ становить $4,31·10^{-6}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$, а еквівалентна електропровідність 143,65 $Ом^{-1}·см^2·екв^{-1}$ (фактично електропровідність нескінченно розведеного розчину). Визначити добуток

розчинності $BaSO_4$, якщо питома електропровідність води $1{,}5\cdot10^{-6}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$.

($ДР(BaSO_4) = 9{,}6\cdot10^{-11}$ $(моль\cdot л^{-1})^2$)

**20.** При 25 °С питома електропровідність насиченого розчину AgI дорівнює $4{,}44\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Обчислити розчинність AgI, якщо питома електропровідність води за цих умов $3{,}0\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, а рухливості іонів: $l^{o}(Ag^{+}) = 61{,}9$, $l^{o}(I^{-}) = 78{,}9$ $Ом^{-1}\cdot см^{2}\cdot екв^{-1}$.

($1{,}2\cdot10^{-8}$ $моль\cdot л^{-1}$)

**21.** При 298 К питома електропровідність насиченого розчину AgCl дорівнює $2{,}28\cdot10^{-6}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Обчислити розчинність AgCl, якщо питома електропровідність води за цих умов $4{,}4\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, а рухливості іонів: $l^{o}(Ag^{+}) = 61{,}9$, $l^{o}(Cl^{-}) = 76{,}4$ $Ом^{-1}\cdot см^{2}\cdot екв^{-1}$.

($1{,}64\cdot10^{-5}$ $моль\cdot л^{-1}$)

**22.** Абсолютні швидкості іонів $Sn^{2+}$, $Cl^{-}$ у розведеному розчині при 291 К дорівнюють відповідно $5{,}2\cdot10^{-4}$ і $6{,}8\cdot10^{-4}$ $см^{2}\cdot с^{-1}\cdot В^{-1}$. Визначте еквівалентні електропровідності і числа переносу іонів у розчині хлориду олова (II).

($l^{o}(Sn^{2+}) = 50{,}2$, $l^{o}(Cl^{-}) = 65{,}6$ $Ом^{-1}\cdot см^{2}\cdot екв^{-1}$, $t_{+} = 0{,}43$)

**23.** В розчині $NH_4Cl$ число переносу аніону $Cl^{-}$ дорівнює 0,491. Знайти абсолютні швидкості та рухливості іонів, якщо еквівалентна електропровідність при нескінченому розведенні становить $\lambda_0 = 14{,}9$ $Ом^{-1}\cdot см^{2}\cdot моль^{-1}$.

($l^{o}(NH_4^{+}) = 75{,}8$, $l^{o}(Cl^{-}) = 73{,}1$ $Ом^{-1}\cdot см^{2}\cdot екв^{-1}$, $u(NH_4^{+}) = 7{,}85$, $u(Cl^{-}) = 7{,}57$ $см^{2}\cdot с^{-1}\cdot В^{-1}$)

**24.** Розрахувати число переносу іона $H^{+}$ у розчині HCl із концентрацією 0,001 $моль\cdot л^{-1}$. Яким буде число переносу іона $H^{+}$, якщо до цього розчину додати NaCl в такій кількості, щоб його концентрація дорівнювала 1 $моль\cdot л^{-1}$ ?

($t(H^{+}) = 0{,}82$, $t(H^{+}) = 0{,}00276$)

**25.** Розрахувати швидкість руху іону $Rb^{+}$ у водному розчині при $25\ ^{o}C$, якщо різниця потенціалів 20 В прикладена до електродів, що знаходяться на відстані 2 см один від одного.

($8{,}06\cdot10^{-3}$ $см\cdot с^{-1}$)

**26**. Розрахувати швидкість руху іону $Na^{+}$ у водному розчині при 25 °С, якщо різниця потенціалів 10 В прикладена до електродів, що

знаходяться на відстані 1 см один від одного. Скільки часу знадобиться іону, щоб пройти відстань між електродами?

($\nu = 5{,}2\cdot10^{-3}$ см·с$^{-1}$, 193 с)

**27**. Розрахуйте ефективний радіус іона $N(CH_3)_4^+$ при 25 °С на основі його граничної рухливості 44,9 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$. В'язкість води при цій температурі становить $8{,}91\cdot10^{-4}$ Па·с. Оцініть граничну рухливість даного іону у гліцерині, в'язкість якого становить 1,49 Па·с.

($r = 2{,}1\cdot10^{-8}$ см, ($l^o(N(CH_3)_4^+) = 35$ Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$)

**28.** Оцінити граничну рухливість іону $K^+$ у формаміді і метилацетаті, якщо в'язкість формаміду в 3,7 рази більша, а в'язкість метилацетату в 2,6 рази менша, ніж в'язкість води.

(19,9 та 191 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$)

**29**. Розрахуйте ефективний радіус іона $Li^+$ при 25 °С на основі його граничної рухливості 36,7 Ом$^{-1}$·см$^2$·екв$^{-1}$. В'язкість води при цій температурі становить $8{,}9\cdot10^{-4}$ Па·с.

($r = 2{,}5\cdot10^{-8}$ см)

## 8.3 Активність електролітів

Термодинамічні властивості водних розчинів електролітів зручно розглядати в рамках хімічних потенціалів та активностей, як це було зроблено раніше у розділі 6.5 для розчинів неелектролітів. Однак тут є характерна особливість, яка пов'язана з тим, що у розчинах електролітів мають місце сильні міжіонні взаємодії, а також взаємний вплив іонів та полярних молекул води один на одного. Тому відхилення від ідеальності (необхідність застосовувати замість молярної концентрації активність) проявляються навіть у дуже розведених розчинах, починаючи з 0,001 М розчинів.

Раніше було показано (рівняння 6.56), що хімічний потенціал розчиненої речовини $\mu_i = \mu_i^* + RT\ln a_i$, де $\mu_i^*$ – хімічний потенціал компоненту в стані, коли його активність прийнята за 1, тобто в ***стандартному*** стані. У випадку розчинів електролітів для іону *i*-го типу можна записати наступне рівняння:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln a_i, \qquad (8.20)$$

де стандартним станом є гіпотетичний розчин у якому моляльність

іонів $i$-го типу $m_i$ = 1 моль·кг$^{-1}$, при цьому розглянуті іони поводять себе як в ідеальному розчині. В такому випадку

$$a_i = \gamma_i m_i \tag{8.21}$$

і рівняння (8.20) можна переписати наступним чином:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln m_i + RT\ln\gamma_i = \mu_i^{\text{ід}} + RT\ln\gamma_i \tag{8.22}$$

де $\gamma_i$ – коефіцієнт активності $i$-го іону, а $\mu_i^{\text{ід}}$ – хімічний потенціал іонів $i$-го типу в ідеальному розчині з моляльністю $m_i$.

Нехай електроліт $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ дисоціює таким чином

$$A_{\nu_+}B_{\nu_-} \Leftrightarrow \nu_+A^{z+} + \nu_-B^{z-}$$

Активність електроліту визначається як $a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$

Якщо хімічний потенціал катіону $A^+$ позначити $\mu_+$, а аніону $B^-$ як $\mu_-$, тоді повна $G_m$ мольна енергія Гіббса цих іонів в електронейтральному розчині становить:

$$G_m = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = \nu_+\mu_+^{\text{ід}} + \nu_-\mu_-^{\text{ід}} + RT\ln\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-} = G_m^{\text{ід}} + RT\ln\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}. \tag{8.23}$$

Слід відзначити, що експериментального методу визначити окремі внески катіонів та аніонів у величину $\gamma_+\gamma_-$ немає. З практичної точки зору найкращим методом є розділити внески в неідеальність розчину в рівній мірі між катіонами та аніонами. Тому вводять середній іонний коефіцієнт активності та середню активність іонів:

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/(\nu_+ + \nu_-)} \text{ і } a_\pm = \left(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}\right)^{1/(\nu_+ + \nu_-)}. \tag{8.24}$$

З рівн. (8.20) та (8.24) випливає, що активність електроліту виражається через активності іонів як

$$a = a_\pm^{(\nu_+ + \nu_-)}. \tag{8.25}$$

Враховуючи рівняння (8.24) хімічні потенціали кожного із іонів можна записати:

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ід}} + RT\ln\gamma_\pm \text{ і } \mu_- = \mu_-^{\text{ід}} + RT\ln\gamma_\pm. \tag{8.26}$$

Якщо підставити ці потенціали у вираз (8.23) для $G_m$, то отримаємо:

$$G_m = G_m^{\text{ід}} + \left(\nu_+ + \nu_-\right)RT\ln\gamma_\pm \tag{8.27}$$

Отримана мольна енергія $G_m$ співпадає із величиною розрахованою за рівн. (8.23). Ця форма запису демонструє, що катіони та аніони в рівній мірі відповідають за неідеальність розчину електроліту.

Відхилення від ідеальності у розчинах електролітів, в основному, обумовлено електростатичною взаємодією між іонами. Протилежно заряджені іони притягуються один до одного, тому, усереднюючи за часом, в локальному оточені катіону чи аніону вищою є ймовірність знаходження протиіонів. Така усереднена за часом сферична оболонка, в якій протийони чисельно переважають над іонами того самого заряду, що й центральний іон, має повний заряд, рівний за величиною, але протилежний за знаком заряду центрального іону (бо розчин електроліту в цілому є електронейтральним). Цю оболонку називають ***іонною атмосферою***. Як результат взаємодії між іонною атмосферою та центральним іоном, хімічний потенціал останнього більш низький порівняно із розчином, в якому відсутня іонна атмосфера. Ця різниця згідно з рівн. (8.27) пов'язана із внеском $(\nu_+ + \nu_-)RT\ln\gamma_\pm$, тому для оцінки середнього коефіцієнта активності необхідно розрахувати роботу електростатистичних сил, яка необхідна для створення іонної атмосфери.

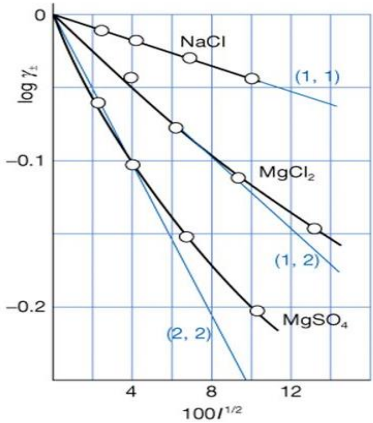



Рис. 8.2 Опис експериментальних даних розчинів NaCl (1-1), $MgCl_2$ (2-1) та $MgSO_4$ (2-2) граничним законом Дебая-Гюккеля.

Найчастіше для розрахунків роботи створення іонної атмосфери та коефіцієнтів активності застосовують теорію Дебая-Гюккеля, яка для розведених розчинів електролітів дає рівняння:

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I}\,, \qquad (8.28)$$

Де $z_+$ та $z_-$ – заряди катіона та аніона, $I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2$ – іонна сила розчину, $m_i$ – моляльність, стала $A$ дорівнює 0,509 для водних розчинів при 298 К. Якщо побудувати залежність $\lg\gamma_\pm$ від $\sqrt{I}$, то згідно з (8.28) маємо отримати пряму лінію. На рис. 8.2 наведені експериментальні дані для деяких електролітів. Лінійна залежність спостерігається тільки для розведених розчинів 1-1 електролітів, а у випадку багатозарядних іонів – тільки для дуже розведених розчинів. Тому рівняння (8.28) називають ***граничним законом Дебая-Гюккеля*** (*перше наближення* теорії Дебая-Гюккеля).

Для того, щоб адекватно описати область середніх концентрацій, використовують ***розширений закон Дебая-Гюккеля*** (*друге наближення* теорії Дебая-Гюккеля). Його отримують, враховуючи при виведені роботи електростатистичних сил розмір сольватованих іонів $b$ (є мірою максимального зближення іонів). Це приводить до корекції рівняння (8.28), яке набуває вигляду:

$$\lg\gamma_\pm = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+bB\sqrt{I}}, \qquad (8.29)$$

де $A$ = 0,509, а $B$ = 3,29 для водних розчинів при 298 К (за умови, що $b$ виражається у нм). Для більшості іонів добуток $bB$ у знаменнику мало відрізняється від одиниці, тому можна записати таке наближене рівняння:

$$\lg\gamma_\pm = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad . \qquad (8.30)$$

Слід відзначити, що рівняння (8.28–8.30) можна також застосовувати для розрахунків коефіцієнтів активності окремих іонів $\gamma_i$:

$$\lg\gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I} \qquad (8.31)$$

$$\lg\gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+bB\sqrt{I}} \qquad (8.32)$$

$$\lg\gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (8.33)$$

**Задачі до розділу 8.3.**

**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. Розрахувати активність електроліту $a$ і середню іонну активність $a_{\pm}$ в 0,2 моль·кг$^{-1}$ розчині $AlCl_3$ при 25 °С, якщо середній іонний коефіцієнт активності $\gamma_{\pm}$ = 0,305.

*Розв'язок.*

Рівняння (8.21) можна застосувати також для знаходження $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$. Враховуючи, що для 0,2 моляльного розчину $AlCl_3$ $m_{(Al3+)}$ = 0,2, а $m_{(Cl-)}$ = 0,6 моль·кг$^{-1}$, розрахуємо середню моляльність:

$$m_{\pm} = \left(m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}}\right)^{1/(\nu_{+}+\nu_{-})} = \left(m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}}\right)^{1/\nu} = \left(0,2^{1} \cdot 0,6^{3}\right)^{1/(1+3)} = 0,456.$$

Отже, $a_{\pm}$ = 0,305·0,456 = 0,139.

$$a(\mathrm{AlCl_3}) = (a_{\pm})^{\nu} = (0,139)^{4} = 3,73 \cdot 10^{-4}.$$

**Приклад 2**. Використовуючи перше та друге наближення теорії Дебая-Гюккеля, розрахувати коефіцієнти активності іонів $K^+$, $Al^{3+}$ і $SO_4^{2-}$ у 0,001 моляльному водному розчині $KAl(SO_4)_2$ при 25 °С.

*Розв'язок.*

Спочатку необхідно розрахувати іонну силу.

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}(0,001 \cdot (+1)^2 + 0,001 \cdot (+3)^2 + 0,002 \cdot (-2)^2) = 0,009$$

Відповідно до граничного закону Дебая-Гюккеля (перше наближення, рівн. (8.31)):

$$\lg\gamma(K^+) = -0,509 \cdot (+1)^2 \sqrt{0,009} = -0,0483 \quad \gamma(K^+) = 10^{-0,0483} = 0,895$$

$$\lg\gamma(Al^{3+}) = -0,509 \cdot (+3)^2 \sqrt{0,009} = -0,435 \quad \gamma(Al^{3+}) = 10^{-0,435} = 0,367$$

$$\lg\gamma(SO_4^{2-}) = -0,509 \cdot (-2)^2 \sqrt{0,009} = -0,193 \quad \gamma(SO_4^{2-}) = 10^{-0,193} = 0,641.$$

У відповідності до розширеного закону Дебая-Гюккеля (друге наближення), враховуючи відсутність даних про найближчу відстань між іонами, застосуємо рівн. (8.33):

$$\lg\gamma(K^+) = \frac{-0,509\cdot(+1)^2\sqrt{0,009}}{1+\sqrt{0,009}} = -0,0441 \quad \gamma(K^+) = 10^{-0,0441} = 0,903$$

$$\lg\gamma(Al^{3+}) = \frac{-0,509\cdot(+3)^2\sqrt{0,009}}{1+\sqrt{0,009}} = -0,397 \quad \gamma(Al^{3+}) = 10^{-0,397} = 0,401$$

$$\lg\gamma(SO_4^{2-}) = \frac{-0,509\cdot(-2)^2\sqrt{0,009}}{1+\sqrt{0,009}} = -0,176 \quad \gamma(SO_4^{2-}) = 10^{-0,176} = 0,667$$

**Приклад 3.** Визначити середній коефіцієнт активності розчину $Ni(NO_3)_2$, моляльність якого 0,002 моль·кг$^{-1}$, використовуючи граничний та розширений закон Дебая-Гюккеля. Як зміниться середній коефіцієнт активності $Ni(NO_3)_2$, якщо у розчин додати $Na_2SO_4$, щоб його моляльність становила 0,003 моль·кг$^{-1}$?

*Розв'язок.*

Якщо у розчині присутній тільки $Ni(NO_3)_2$, тоді іонна сила розчину становить:

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}(0,002\cdot(+2)^2 + 0,004\cdot(-1)^2) = 0,006$$

Згідно з граничним законом Дебая-Гюккеля (8.28):

$$\lg\gamma_\pm = -0,509\cdot|(+2)\cdot(-1)|\sqrt{0,006} = -0,0789 \qquad \gamma_\pm = 10^{-0,0789} = 0,834$$

Згідно з розширеним законом Дебая-Гюккеля (8.30):

$$\lg\gamma_\pm = \frac{-0,509\cdot|(+2)\cdot(-1)|\sqrt{0,006}}{1+\sqrt{0,006}} = -0,0732 \qquad \gamma_\pm = 10^{-0,0732} = 0,845$$

У випадку, коли у розчині присутні $Ni(NO_3)_2$ та $Na_2SO_4$, тоді іонна сила розчину становить:

$$I = \frac{1}{2}(0,002 \cdot (+2)^2 + 0,004 \cdot (-1)^2 + 0,006 \cdot (+1)^2 + 0,003 \cdot (-2)^2) = 0,015$$

Відповідно до граничного закону Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |(+1) \cdot (-2)| \sqrt{0,015} = -0,125 \qquad \gamma_{\pm} = 10^{-0,125} = 0,750$$

Відповідно до розширеного закону Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,509 \cdot |(+2) \cdot (-1)| \sqrt{0,015}}{1 + \sqrt{0,015}} = -0,111 \qquad \gamma_{\pm} = 10^{-0,111} = 0,774$$

**Приклад 4.** Добуток розчинності $CaSO_4$ у воді при 25 °C становить $6,1 \cdot 10^{-5}$ (моль·л$^{-1}$)$^2$. Встановіть розчинність сульфату кальцію: а) вважаючи $\gamma_{\pm} = 1$, б) оцінивши $\gamma_{\pm}$ за граничним та розширеним законами Дебая-Гюккеля.

*Розв'язок.*

В загальному випадку добуток розчинності $CaSO_4$:

$$ДР = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot c_{Ca^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2$$, де $s$ – розчинність.

а) Якщо $\gamma_{\pm} = 1$, тоді $s = \sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} = 0,0078$ моль·л$^{-1}$.

б) Оскільки іони впливають один на одний у розчині, необхідно розрахувати іонну силу розчину. При цьому можна припустити, що концентрація іонів буде мало відрізнятися від знайденої розчинності у випадку (а). Також при низьких концентраціях водних розчинів їх молярність практично співпадає із моляльністю:

$$I = \frac{1}{2}(0,0078 \cdot (+2)^2 + 0,0078 \cdot (-2)^2) = 0,0468$$

Відповідно до граничного закону Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |(+2) \cdot (-2)| \sqrt{0,0312} = -0,360 \qquad \gamma_{\pm} = 10^{-0,36} = 0,437$$

$$s = \frac{\sqrt{ДР}}{\gamma_{\pm}} = \frac{\sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}}}{0,437} = 0,018 \text{ моль·л}^{-1}$$

Відповідно до розширеного закону Дебая-Гюккеля:

$$\lg\gamma_{\pm} = \frac{-0,509\cdot|(+2)\cdot(-2)|\sqrt{0,0312}}{1+\sqrt{0,0312}} = -0,306 \qquad \gamma_{\pm} = 10^{-0,306} = 0,495$$

$$s = \frac{\sqrt{ДР}}{\gamma_{\pm}} = \frac{\sqrt{6,1\cdot10^{-5}}}{0,495} = 0,0158 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$$

**Приклад 5**. Розчинність AgCl у воді при 25 °С дорівнює $1,31\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$. Розрахувати розчинність та середній іонний коефіцієнт активності AgCl а) у 0,1 моляльному розчині $NaNO_3$, б) у 0,1 моляльному розчині NaCl. Для оцінки коефіцієнтів активності 0,1 моляльних розчинів використати розширений закон Дебая-Гюккеля.

*Розв'язок.*

Добуток розчинності AgCl становить $a_{Ag^+}\cdot a_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2\cdot s^2$, де $s$ – розчинність солі у моль·л$^{-1}$.

У водному розчині за відсутності сторонніх електролітів при розрахунку іонної сили використаємо значення розчинності хлориду срібла у моль·л$^{-1}$, оскільки молярність тут практично співпадає із значенням моляльності:

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}(1,31\cdot10^{-5}\cdot(+1)^2 + 1,31\cdot10^{-5}\cdot(-1)^2) = 1,31\cdot10^{-5}$$

При такому малому значені іонної сили можна застосовувати граничний закон Дебая-Гюккеля:

$$\lg\gamma_{\pm} = -0,509\cdot|(+1)\cdot(-1)|\sqrt{1,31\cdot10^{-5}} = -0,00184$$

$\gamma_{\pm} = 10^{-0,00184} = 0,996$

Таким чином, ДР = $0,996^2\cdot(1,31\cdot10^{-5})^2 = 1,70\cdot10^{-10}$ (моль·л$^{-1}$)$^2$

Якщо врахувати наявність у розчині 0,1 моль·кг$^{-1}$ $NaNO_3$, тоді:

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}(0,1\cdot(+1)^2 + 0,1\cdot(-1)^2) = 0,1$$

Це досить високе значення іонної сили, тому потрібно застосовувати розширений закон Дебая-Гюккеля:

$$\lg\gamma_{\pm} = \frac{-0,509\cdot|(+1)\cdot(-1)|\sqrt{0,1}}{1+\sqrt{0,1}} = -0,122$$

$\gamma_{\pm} = 10^{-0,122} = 0,754$

$ДР = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2$, тому $s = \sqrt{ДР}/\gamma_{\pm} = \sqrt{1,7\cdot10^{-10}}/0.754 =$ $1,73\cdot10^{-5}$ моль·л$^{-1}$.

Розчинність AgCl у розчині $NaNO_3$ дещо збільшується.

Якщо врахувати наявність у розчині 0,1 моль·кг$^{-1}$ NaCl, тоді, як у попередньому випадку, $I = 0,1$ і $\gamma_{\pm} = 0,754$. Проте необхідно врахувати внесок іонів $Cl^-$ у значення добутку розчинності. $ДР = a_{Ag^+}\cdot a_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2 \cdot s\cdot(s+0,1)$.

$s \approx ДР/\left(0,1\cdot\gamma_{\pm}^2\right) = 1,7\cdot10^{-10}/\left(0,1\cdot0.754^2\right) = 3\cdot10^{-9}$ моль·л$^{-1}$,

тобто розчинність різко зменшується під впливом однойменного іона.

**Приклад 6**. Розчинність $CaF_2$ у воді при 25 °C дорівнює $2,28\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$. Розрахувати стандартну енергію Гіббса для реакції $CaF_{2(s)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$. Для оцінки коефіцієнтів активності використати граничний закон Дебая-Гюккеля.

*Розв'язок.*

Добуток розчинності $CaF_2$ становить $a_{Ca^{2+}}\cdot a_{F^-}^2 = (s\gamma_{\pm})\cdot(2s\gamma_{\pm})^2 = 4\gamma_{\pm}^3\cdot s^3$, де $s$ – розчинність солі у моль·л$^{-1}$.

У розведеному розчині молярність майже співпадає із моляльністю, і для іонної сили маємо:

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}(2,28\cdot10^{-4}\cdot(+2)^2 + 2\cdot2,28\cdot10^{-5}\cdot(-1)^2) = 6,84\cdot10^{-4}$$

На основі граничного закону Дебая-Гюккеля:

$$\lg\gamma_{\pm} = -0,509\cdot|(+1)\cdot(-1)|\sqrt{6,84\cdot10^{-4}} = -0,0266$$

$\gamma_{\pm} = 10^{-0,0266} = 0,941$

Таким чином, ДР = $4\cdot0,941^3\cdot(2,28\cdot10^{-4})^3 = 3,95\cdot10^{-11}$ (моль·л$^{-1}$)$^3$

Для реакції $CaF_{2(s)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$ константу рівноваги можна

записати наступним чином: $K = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^-}^2}{a_{CaF_{2(s)}}}$. Якщо прийняти значення активності твердої солі за одиницю ($a_{CaF_{2(s)}} = 1$), то

$$K = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^-}^2 = ДР$$

$$\Delta G^o = -RT \ln ДР = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 3,95 \cdot 10^{-11} = 59350 \text{ Дж.}$$

***Завдання***

**1.** Розрахувати активність електроліту *a* і середню іонну активність $a_\pm$ в 0,1 моляльному розчині $CaCl_2$ при 25 $^oC$, якщо середній іонний коефіцієнт активності $\gamma_\pm$ = 0,518.

($a_\pm$=0,0822, $a(CaCl_2) = 5,56 \cdot 10^{-4}$)

**2.** Розрахувати моляльність розчину $Na_2SO_4$, який має іонну силу 0,24 моль·кг$^{-1}$.

($m$ = 0,08)

**3**. Середній іонний коефіцієнт активності 0,1 М водного розчину HCl при 25 °С дорівнює 0,796. Розрахувати активність розчину HCl.

(0,00634)

**4**. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,1 моль·кг$^{-1}$ хлориду калію та 0,2 моль·кг$^{-1}$ сульфату міді.

(0,9)

**5**. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,04 моль·кг$^{-1}$ $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,03 моль·кг$^{-1}$ KCl і 0,05 моль·кг$^{-1}$ NaBr.

(0,32)

**6**. Відомо, що моляльність розчинів запропонованих електролітів ($KCl$, $MgCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$) однакова і становить *m*. Отримайте вирази для розрахунку їх іонної сили через *m*.

(*m*, 3*m*, 4*m*, 6*m*, 15*m*)

**7**. Яка іонна сила розчину, якщо 5 г KCl додали до розчину, що містить 5 г $FeCl_3$ в 100 г води.

(0,0253)

**8**. Розчин NaCl має іонну силу 0,03 моль·кг$^{-1}$. Чому дорівнює моляльність розчину сульфату алюмінію, який має таку саму іонну

силу, що і запропонований розчин натрій хлориду.

(0,02 моль·кг$^{-1}$)

**9**. Чому дорівнює моляльність розчину ортофосфату натрію, який має таку саму іонну силу, що і 0,36 моль·кг$^{-1}$ розчин $NaNO_3$?

(0,06)

**10**. Яку масу $Ca(NO_3)_2$ потрібно додати до 0,15 моляльного розчину $NaNO_3$, що містить 500 г води, щоб збільшити іонну силу до 0,25 моль·кг$^{-1}$.

(0,9)

**11**. Використовуючи перше та друге наближення теорії Дебая-Гюккеля, розрахувати коефіцієнти активності іонів $Ca^{2+}$, $Cl^-$ та $\gamma_\pm$ у 0,002 моляльному водному розчині $CaCl_2$ при 25 °С.

(перше наближення: $\gamma(Ca^{2+}) = 0{,}70$, $\gamma(Cl^-) = 0{,}91$, $\gamma_\pm = 0{,}834$)
(друге наближення: $\gamma(Ca^{2+}) = 0{,}71$, $\gamma(Cl^-) = 0{,}92$, $\gamma_\pm = 0{,}845$)

**12**. Середній іонний коефіцієнт активності у 0,05 моляльному розчині $LaCl_3$ при 25 °С дорівнює 0,303. Якою є похибка у визначенні цієї величини за першим та другим наближенням теорії Дебая-Гюккеля ?

(перше наближення $\gamma_\pm = 0{,}146$, $\Delta = 52\%$ )
(друге наближення $\gamma_\pm = 0{,}288$, $\Delta = 5\%$)

**13**. Обчислити середній коефіцієнт активності водного розчину NaBr з концентрацією 0,001 (а), 0,01 (б) та 0,1 моль·кг$^{-1}$ (в) при 25 °С використовуючи граничний та розширений закон Дебая – Гюккеля.

(граничний закон $\gamma_\pm = 0{,}964$ (а), $\gamma_\pm = 0{,}889$ (б), $\gamma_\pm = 0{,}690$ (в))
(розширений закон $\gamma_\pm = 0{,}965$ (а), $\gamma_\pm = 0{,}899$ (б), $\gamma_\pm = 0{,}755$ (в))

**14**. Обчислити середній коефіцієнт активності водного розчину $CaCl_2$ з концентрацією 0,001 (а), 0,01 (б) та 0,1 моль·кг$^{-1}$ (в) при 25 °С використовуючи граничний та розширений закон Дебая – Гюккеля.

(граничний закон $\gamma_\pm = 0{,}880$ (а), $\gamma_\pm = 0{,}666$ (б), $\gamma_\pm = 0{,}277$ (в))
(розширений закон $\gamma_\pm = 0{,}886$ (а), $\gamma_\pm = 0{,}707$ (б), $\gamma_\pm = 0{,}436$ (в))

**15**. Обчислити середній коефіцієнт активності водного розчину $LaCl_3$ з концентрацією 0,001 (а), 0,01 (б) та 0,1 моль·кг$^{-1}$ (в) при 25 °С використовуючи граничний та розширений закон Дебая – Гюккеля.

(граничний закон $\gamma_\pm = 0{,}762$ (а), $\gamma_\pm = 0{,}423$ (б), $\gamma_\pm = 0{,}066$ (в))
(розширений закон $\gamma_\pm = 0{,}777$ (а), $\gamma_\pm = 0{,}501$ (б), $\gamma_\pm = 0{,}216$ (в))

**16.** Добуток розчинності AgBr у воді при 25 °С дорівнює $5{,}3\cdot10^{-13}$ (моль·л$^{-1}$)$^2$. Встановіть розчинність цієї солі у чистій воді (а) та у

0,03 моль·кг$^{-1}$ розчині $NaNO_3$ (б), використовуючи розширений закон Дебая–Гюккеля.

($s^o$ = 7,3·10$^{-7}$ моль·л$^{-1}$ (а), $s$ = 8,7·10$^{-7}$ моль·л$^{-1}$ (б))

**17**. Розчинність $Ba(IO_3)_2$ у воді при 25 °С становить 0,0008 моль·л$^{-1}$. Розрахувати ДР солі використовуючи граничний закон Дебая-Гюккеля.

(ДР = 1,45·10$^{-9}$ (моль·л$^{-1}$)$^2$)

**18**. Розчинність $Ag_2CrO_4$ у воді при 25 °С дорівнює 8·10$^{-5}$ моль·л$^{-1}$. Встановіть добуток розчинності цієї солі. Розрахуйте розчинність та середній іонний коефіцієнт активності $Ag_2CrO_4$ у 0,04 моль·кг$^{-1}$ розчині $NaNO_3$, використовуючи граничний закон Дебая-Гюккеля.

(ДР = 1,834·10$^{-12}$ (моль·л$^{-1}$)$^3$, $s$ = 1,23·10$^{-4}$ моль·л$^{-1}$, $\gamma_\pm$ = 0,626)

**19.** Розчинність AgI у воді при 25 °С дорівнює 9,11·10$^{-9}$ моль·л$^{-1}$. Розрахувати розчинність та середній іонний коефіцієнт активності AgI а) у 0,2 моль·кг$^{-1}$ розчині $NaNO_3$, б) у 0,2 моль·кг$^{-1}$ розчині NaI. Для оцінки коефіцієнтів активності використати розширений закон Дебая-Гюккеля.

($s$ = 1,31·10$^{-8}$ моль·л$^{-1}$ (а), $s$ = 8,6·10$^{-16}$ моль·л$^{-1}$ (б))

**20.** Розчинність AgCl у воді при 25 °С дорівнює 1,3·10$^{-5}$ моль·л$^{-1}$. Розрахувати стандартну енергію Гіббса для реакції $AgCl_{(s)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$. Для оцінки коефіцієнтів активності використати граничний закон Дебая-Гюккеля.

(55,8 кДж·моль$^{-1}$)

**21.** Розрахуйте ДР та розчинність AgBr у водному розчині при 25 °С, виходячи із стандартних енергій Гіббса (кДж·моль$^{-1}$): $\Delta G_f^0(AgBr_{(s)}) = -95{,}9$, $\Delta G_f^0(Ag^+_{(aq)}) = 77{,}1$, $\Delta G_f^0(Br^-_{(aq)}) = -102{,}8$ кДж·моль$^{-1}$. Коефіцієнти активності іонів прийняти рівними одиниці.

(ДР = 4,95·10$^{-13}$ (моль·л$^{-1}$)$^2$, $s$ = 7,03·10$^{-7}$ моль·л$^{-1}$)

**22.** Ступінь дисоціації 0,1 моляльного водного розчину оцтової кислоти становить 0,0135. Використовуючи перше наближення теорії Дебая-Гюккеля, розрахувати активність іонів $H^+$ у цьому розчині. Оцінити $K_{дис}$ оцтової кислоти.

($a(H^+)$ = 1,3·10$^{-3}$ моль·л$^{-1}$, $K_{дис}$ = 1,69·10$^{-5}$ моль·л$^{-1}$)

**23.** Визначити активність іонів $H^+$ у 0,001 (а), 0,01 (б), 0,1 (в) та 1 моляльних розчинах HCl. Для оцінки коефіцієнтів активності використати розширений закон Дебая-Гюккеля.

(0,0099 (а), 0,00965 (б), 0,090 (в), 0,755 (г))

**24.** Визначити pH 0,001 нормального розчину HCl що містить 0,5 моль·кг$^{-1}$ одного з наведених електролітів: $NaNO_3$ (а), $Ca(NO_3)_2$ (б), $Al(NO_3)_3$ (в). Для оцінки коефіцієнтів активності використати розширений закон Дебая-Гюккеля.

(3,21 (а), 3,28 (б), 3,32 (в))

## 8.4. Гальванічний елемент

***Гальванічним елементом*** називається електрохімічна комірка, яка виробляє струм за рахунок перебігу самочинної хімічної реакції. Гальванічний елемент складається з двох *електродів,* які поєднані провідником, здатним переносити електрони, наприклад, металічним дротом. При перебігу хімічних реакцій на електродах по цьому провіднику буде перебігати електричний струм. Електрод –це електронний провідник (метал, напівпровідник чи металоїд), який знаходиться в контакті із іонним провідником, який називається *електроліт*. У якості електроліту можуть слугувати водні чи неводні розчини електроліту, тверді солі, розплави солей та полімери. Електрод та електроліт утворюють *електродний простір*. Типовим прикладом електродного простору є метал занурений в розчин електроліту – добре розчинної солі цього ж металу.

При занурені металу у водний розчин електроліту або чисту воду на поверхні поділу фаз (метал│розчин) утворюється подвійний електричний шар і виникає різниця потенціалів. Виміряти абсолютне значення такого потенціалу неможливо. Однак можна виміряти потенціал між двома електродами, які занурені в один і той же електроліт, або у два різних електроліти, розділених *мембраною* або *сольовим містком*. Сольовий місток являє собою трубку, яка заповнена концентрованим розчином електроліту в агаровому гелі. Наприклад, гальванічний елемент, де відбувається окисно-відновна реакція $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$, записують наступним чином:

$$Zn \,|\, ZnSO_4 \,\|\, CuSO_4 \,|\, Cu,$$

де одинарна вертикальна лінія – межа поділу фаз метал/розчин електроліту, дві вертикальні лінії позначають сольовий місток. Якщо

розчини електролітів з'єднанні пористою перегородкою (мембраною), то її позначають вертикальною штриховою лінією:

$$Zn \,\big|\, ZnSO_4 \,\vdots\, CuSO_4 \,\big|\, Cu.$$

Електрод, який має більш високий потенціал, знаходиться справа і називається *катодом*. При цьому на ньому відбувається процес *відновлення*: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (напівреакція, що забирає електрони з катоду, який внаслідок цього набуває позитивного заряду). З іншого боку на лівому електроді, який називається *анодом*, відбувається реакція *окиснення*: $Zn_{(тв)} - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}_{(розч)}$ (напівреакція, що створює надлишок електронів на аноді, який набуває негативного заряду). Існує просте мнемонічне правило, яке дозволяє запам'ятати назви електродів: ***а**нод*, ***о**киснення* починаються із голосною букви, а ***к**атод*, ***в**ідновлення* – з приголосної. Просумувавши напівреакції в гальванічному елементі отримують рівняння сумарної хімічної реакції. За рахунок того, що процеси окиснення та відновлення розділені у просторі, має місце впорядкований потік електронів – електричний струм.

Слід відмітити, що рушійною силою гальванічного елемента може бути різниця концентрацій речовин. Наприклад, наведений нижче гальванічний елемент, у якому відрізняються тільки активності електролітів справа та зліва ($a_2 > a_1$):

$$Cu \,\big|\, CuSO_4\,(a_1) \,\big\|\, CuSO_4\,(a_2) \,\big|\, Cu.$$

У ньому відбуваються такі електродні напівреакції:

на катоді (правий електрод): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$,

на аноді (лівий електрод): $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$.

У цьому випадку сумарної хімічної реакції немає. Втім, струм виробляється за рахунок вирівнювання активностей – справа активність електроліту зменшується, а зліва зростає. Такий різновид гальванічних елементів називають *концентраційними*.

Якщо на електроді має місце напівреакція

$$n_O Ox + ze^- \rightarrow n_R Red, \qquad (8.34)$$

то залежність його потенціалу від температури та активностей окисненої (Ox) та відновленої форм (Red) описується рівнянням Нернста:

$$\varphi_{O/R} = \varphi^{o}_{O/R} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\left(a_{Ox}\right)^{n_O}}{\left(a_{Red}\right)^{n_R}}\ , \qquad (8.35)$$

де $T$ – абсолютна температура, $R$ – газова стала, $F$ – стала Фарадея, $\varphi^{o}_{O/R}$ – це стандартний електродний потенціал, коли активності окисненої та відновленої форм речовини дорівнюють одиниці. Слід відзначити, що величина стандартного потенціалу $\varphi^{o}_{O/R}$ (також $\varphi_{O/R}$) – це відносна величина, яка визначається відносно *нормального водневого електроду*, стандартний потенціал якого умовно прийнято вважати рівним нулю.

За відсутності потенціалу на межі контакту двох електролітів різниця потенціалів правого та лівого електродів дорівнює електрорушійній силі (ЕРС) гальванічного елемента:

$$E = \varphi_{прав.} - \varphi_{лів.} \qquad (8.36)$$

Якщо гальванічний елемент складається з двох стандартних електродних просторів, тоді:

$$E^{o} = \varphi^{o}_{прав.} - \varphi^{o}_{лів.} \qquad (8.37)$$

Роглянемо деякі типи електродів на прикладах.

До ***електродів першого роду*** відносяться електроди, що складаються з металевої пластинки, зануреної в розчин солі цього металу. Якщо включити такий електрод у гальванічний елемент у якості аноду/катоду, то на металевій пластинці перебігатиме процес переходу катіонів з металу в розчин або з розчину на метал. Розглянемо електрод $Zn\,|\,ZnSO_4$, де перебігає напівреакція $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$. Згідно з рівн. (8.35) потенціал цього електроду можна записати як:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^{o}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} = \varphi^{o}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}\ . \qquad (8.38)$$

Величину активності чистого металу зазвичай приймають рівною 1.

***Електрод другого роду*** – це метал, покритий малорозчинною сіллю цього ж металу і занурений в розчин солі з тим самим аніоном. Прикладом такого електроду є хлор-срібний електрод $Ag\,|\,AgCl_{(тв)}$

$\vert$ $KCl_{(р\text{-}н)}$, де перебігає реакція: $AgCl_{(тв)} + e^- \rightarrow Ag_{(тв)} + Cl^-$. Згідно з (8.35) потенціал цього електроду можна записати як:

$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^o_{AgCl/Ag} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{AgCl}}{a_{Cl^-}a_{Ag}} = \varphi^o_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}\,. \quad (8.39)$$

Тут активності чистих твердих фаз срібла та хлориду срібла приймають рівними 1.

***Газові електроди*** складаються з інертного металу, на якому абсорбується певний газ, зануреного у рідкий розчин, в якому знаходяться катіони або аніони, що містять атоми цього газу. Метал, який в газових електродах відіграє роль електропровідного контакту між газом та розчином, повинен бути досить інертним та здатним каталізувати тільки один потенціал-визначальний процес. Прикладом такого металу є Pt, поверхня якої вкрита платиновою черню (дрібнодисперсна Pt) для збільшення поверхні електроду. Це сприяє накопиченню значної кількості газу за рахунок його адсорбції на Pt та швидкому встановленню рівноваги між газом та розчином. Одним із прикладів такого газового електроду є водневий електрод $Pt \vert H_2 \vert H^+_{(р\text{-}н\ сильної\ кислоти)}$, де перебігає напівреакція $H^+ + e^- \rightarrow ½H_2$. Згідно з (8.35) потенціал цього електроду можна записати таким чином:

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi^o_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{\left(P_{H_2}\right)^{1/2}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{\left(P_{H_2}\right)^{1/2}}\,. \quad (8.40)$$

С*тандартний потенціал водневого електроду* за парціального тиску водню 1 атм і активності $H^+$ рівній 1 прийнято вважати рівним нулю.

***Окисно-відновні (red-ox) електроди*** містять обидві форми (окиснену та відновлену) у розчині, а електрод з інертного металу служить для обміну електронами між ними. Як приклад можна навести електрод $Pt \vert Fe^{2+}, Fe^{3+}$, на якому перебігає напівреакція $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$. У відповідності до рівняння Нернста (8.35), потенціал такого електроду знаходиться за формулою:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\,. \quad (8.41)$$

Крім електродних потенціалів у гальванічному елементі може

існувати ще так званий *дифузійний потенціал*. Він виникає на межі поділу між двома різними електролітами з двох електродних просторів у випадку, коли вони розділені проникною мембраною. Цей потенціал не є рівноважним, хоча не змінюється в часі, тобто є стаціонарним. Природа його виникнення полягає у реалізації стаціонарного стану, а саме: це потенціал, при якому швидкості руху іонів крізь мембрану вирівнюються. При цьому ЕРС гальванічного елемента розраховують за рівнянням:

$$E = \varphi_{\text{прав.}} - \varphi_{\text{лів.}} + \varphi_{\text{D}} \qquad (8.42)$$

Розглянемо виникнення дифузійного потенціалу у концентраційному елементі $\text{Pt}\,|\,\text{H}_2\,|\,\text{HCl}\,(a_1)\ \vdots\ \text{HCl}\,(a_2)\,|\,\text{H}_2\,|\,\text{Pt}$ ($a_2 > a_1$). Через градієнт активностей електролітів іони $H^+$ та $Cl^-$ дифундують через мембрану справа наліво, від позитивного електроду, де їх більше, до негативного електроду, де їх менше. Внаслідок того, що рухливість $H^+$ більша за рухливість $Cl^-$, буде зростати розділення заряду: зліва від мембрани виникне надлишок позитивних іонів, а справа – негативних, тобто виникне дифузійний потенціал. Він збільшується доти, поки рухливості іонів не зрівняються за рахунок гальмування $H^+$ та прискорення $Cl^-$ під дією цього дифузійного потенціалу. В розглянутому випадку цей потенціал зменшує ЕРС гальванічного елемента.

Для 1-1 електроліту значення дифузійного потенціалу можна розрахувати таким чином:

$$\varphi_{\text{D}} = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}, \qquad (8.43)$$

де $t_+$ і $t_-$ – числа переносу катіону та аніону, $a_2$ – активність електроліту біля позитивного електроду (справа), а $a_1$ – активність біля негативного електроду (зліва). Вплив дифузійного потенціалу можна усунути за рахунок використання сольового містка з електролітом, у якого рухливості катіону та аніону близькі між собою. Найчастіше для цього використовують KCl, $KNO_3$ або $NH_4NO_3$. В такому випадку $t_+ \approx t_-$ і $\varphi_{\text{D}} \approx 0$.

Відомо, що максимальна корисна робота, яку може виконати гальванічний елемент при постійних тиску та температурі, визначається величиною зміни енергії Гіббса ($\Delta G$) оборотнього самочинного процесу: проходження окисно-відновної хімічної

реакції, вирівнювання градієнтів концентрації тощо. У гальванічному елементі виконується робота по перенесенню електричного заряду, тому:

$$\Delta G = -zFE\,, \qquad (8.44)$$

де $F$ – число Фарадея, $z$ – кількість електронів, що приймаються (віддаються) в перерахунку на 1 іон (атом), $E$ – ЕРС гальванічного елемента. Умовою самочинного перебігу хімічної реакції в гальванічному елементі є $\Delta G < 0$. Існує домовленість про те, що ЕРС завжди є більшою від нуля ($E > 0$), тому, в (8.39) з'являється знак мінус.

Для знаходження зміни ентропії хімічної реакції в гальванічному елементі використовують такий вираз:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P . \qquad (8.45)$$

А для знаходження ентальпії:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = zF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E\right]. \qquad (8.46)$$

На основі значень стандартної ЕРС гальванічного елемента ($E^{o}$) можна розрахувати константу рівноваги хімічної реакції, яка перебігає у ньому:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^{o}}{RT} = \frac{zFE^{o}}{RT} . \qquad (8.47)$$

**Задачі до розділу 8.4**
**Приклади розв'язку завдань**

**Приклад 1**. При 25 °С ЕРС гальванічного елемента

$$\mathrm{Ni}\,|\,\mathrm{NiSO_4}\,(a_{\pm} = 0{,}1)\,\|\,\mathrm{KCl_{насич\ р\text{-}н}}\,|\,\mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{Ag}$$

становить 0,49 В. Відомо, що потенціал насиченого хлор срібного електроду становить 0,201 В. Із наведених даних визначте стандартний потенціал нікелевого електроду та порівняйте його із табличним значенням. Напишіть напівреакції на електродах та сумарну реакцію, що перебігає у цьому гальванічному елементі.

*Розв'язок.*

Зважаючи на те, що на лівому електроді (аноді) повинен відбуватися процес окиснення, а на правому (катоді) – процес відновлення, напівреакції можна записати як:

$$(-)\ Ni - 2e^- \rightarrow Ni^{2+} \quad \text{та} \quad AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^- \ (+)$$

Сумарна реакція: $Ni + 2AgCl \rightarrow Ni^{2+} + 2Ag + 2Cl^-$ .

Відповідно до рівн. (8.31) $\varphi_{\text{лів.}} = \varphi_{\text{прав.}} - E = 0,201 - 0,49 = -0,289$ В.

Підставивши $T$ = 298 К, сталу Фарадея $F$ = 96500 Кл·моль$^{-1}$ та газову сталу $R$ = 8,314 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ у рівняння Нернста для лівого електроду, отримуємо:

$$\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = \varphi^{o}_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Ni^{2+}} = \varphi^{o}_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,059}{2}\lg a_{Ni^{2+}} .$$

$$\varphi^{o}_{Ni^{2+}/Ni} = \varphi_{Ni^{2+}/Ni} - \frac{0,059}{2}\lg a_{Ni^{2+}} = -0,289 - \frac{0,059}{2}\lg 0,1 = -0,2595 \text{ В}.$$

Табличне значення $\varphi^{o}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,250$ В.

**Приклад 2**. Визначте добуток розчинності AgCl на основі даних про стандартні потенціали срібного та хлор-срібного електродів: $\varphi^{o}_{Ag^+/Ag} = 0,799$ В, $\varphi^{o}_{AgCl/Ag} = 0,222$ В.

*Розв'язок.*

Для хлор-срібного електроду має місце напівреакція: $AgCl_{(тв)} + e^- \rightarrow Ag_{(тв)} + Cl^-$ і потенціал цього електроду:

$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^{o}_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} .$$

Якщо врахувати, що для хлор-срібного електроду також має місце рівновага $AgCl_{(тв)} = Ag^+ + Cl^-$, то врахувавши це рівняння та рівняння електродної напівреакції можна отримати сумарне рівняння $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$. Вираз для відповідного потенціалу можна записати як:

$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi^{o}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}$, де $a_{Ag^+}$– активність іонів срібла біля хлосрібного електроду. Таким чином, можна записати:

$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^{o}_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} = \varphi^{o}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+},$$

$$\varphi^{o}_{AgCl/Ag} = \varphi^{o}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+} + \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} = \varphi^{o}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}a_{Cl^-}$$

де $a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$ є добутком розчинності $AgCl$.

Отже, для розрахунку ДР використаємо наступне рівняння:

$$ДР = \exp\left[\frac{F}{RT}\left(\varphi^{o}_{AgCl/Ag} - \varphi^{o}_{Ag^+/Ag}\right)\right] = \exp\left[38,94 \cdot \left(\varphi^{o}_{AgCl/Ag} - \varphi^{o}_{Ag^+/Ag}\right)\right].$$

$$ДР = \exp\left[38,94 \cdot (0,222 - 0,799)\right] = 1,75 \cdot 10^{-10} \text{ (моль·л}^{-1})^2$$

**Приклад 3**. Розрахуйте ЕРС гальванічного елементу
Ag | AgBr | KCl ($a_{Br^-}$ = 0,05) ‖ $AgNO_3$ ($a_{Ag^+}$ = 0,1) | Ag при 25 °С, використовуючи значення ДР(AgBr) = $5,3 \cdot 10^{-13}$ (моль·л$^{-1}$)$^2$.

*Розв'язок.*

Згідно з рівн. (8.36) запишемо ЕРС гальванічного елемента $E = \varphi_{прав.} - \varphi_{лів.} = \varphi_{Ag^+/Ag} - \varphi_{AgBr/Ag}$.

Застосовуючи рівняння Нернста отримуємо:

$$E = \varphi^{o}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+} - (\varphi^{o}_{AgBr/Ag} - \frac{RT}{F}\ln a_{Br^-})$$

$$E = \varphi^{o}_{Ag^+/Ag} - \varphi^{o}_{AgBr/Ag} + 0,059\lg(a_{Ag^+}a_{Br^-})$$

На основі ДР можна розрахувати різницю стандартних електродних потенціалів.

$$\varphi^{o}_{AgBr/Ag} - \varphi^{o}_{Ag^+/Ag} = \frac{RT}{F}\ln ДР = 0,059 \cdot \lg(5,3 \times 10^{-13}) = -0,724$$

$$E = 0,724 + 0,059 \cdot \lg(0,1 \cdot 0,05) = 0,588 \text{ В}.$$

**Приклад 4**. Складіть схему гальванічного елемента, в якому перебігає наступна реакція: $Pb + Hg_2Cl_2 \rightarrow PbCl_2 + 2Hg$.
Розрахуйте константу рівноваги для даної реакції.

*Розв'язок.*

Враховуючи те, що $PbCl_2$ і $Hg_2Cl_2$ важкорозчинні солі, а також те, що на лівому електроді (аноді) повинен відбуватися процес окиснення, а на правому (катоді) – процес відновлення, напівреакції матимуть вигляд:

$$(-)\ Pb - 2e^- + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2 \quad \text{та} \quad Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-\ (+)$$

Обидві напівреакції відповідають процесам на електродах 2-го роду. Тому схема гальванічного елемента запишемо як:

$$Pb \,\big|\, PbCl_2 \,\big|\, Cl^- \,\big|\, Hg_2Cl_2 \,\big|\, Hg$$

На основі таблиці стандартних потенціалів отримуємо $E^o = \varphi^o_{прав.} - \varphi^o_{лів.} = \varphi^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - \varphi^o_{PbCl_2/Pb}$ =0,268 – (–0,268) = 0,536 В.

$$K = \exp\left(\frac{zFE^o}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96500 \cdot 0{,}536}{8{,}314 \cdot 298}\right) = 1{,}36 \cdot 10^{18}$$

**Приклад 5**. Розрахуйте ЕРС при 25 °С наведених нижче гальванічних елементів:

а) $Pt \,\big|\, H_2\ (p = 2\ атм) \,\big|\, HCl\ (a(OH^-) = 0{,}01) \,\big\|\, HCl\ (a(OH^-) = 0{,}1) \,\big|\, H_2\ (p = 1\ атм)\ Pt$,

б) $Pt \,\big|\, H_2\ (p = 2\ атм) \,\big|\, HCl\ (a(OH^-) = 0{,}01) \,\vdots\, HCl\ (a(OH^-) = 0{,}01) \,\big|\, H_2\ (p = 1\ атм)\ Pt$.

*Розв'язок.*

Згідно з рівн. (8.36) запишемо ЕРС гальванічного елемента (а):

$$E = \varphi_{прав.} - \varphi_{лів.} = \varphi_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+(прав)}}{\left(P_{H_2(прав)}\right)^{1/2}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+(лів)}}{\left(P_{H_2(лів)}\right)^{1/2}}$$

Після підстановки $T$ = 298 К, $F$ = 96500 Кл·моль$^{-1}$, $R$ = 8,314 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ і нескладних перетворень отримуємо:

$$E = 0{,}059\left(\frac{1}{2}\lg\frac{P_{H_2(лів)}}{P_{H_2(прав)}} + \lg\frac{a_{H^+(прав)}}{a_{H^+(лів)}}\right) = 0{,}059\left(\frac{1}{2}\lg\frac{2}{1} + \lg\frac{0{,}1}{0{,}01}\right) = 0{,}068\ В$$

У випадку розділення розчинів електролітів мембраною (б) потрібно врахувати наявність дифузійного потенціалу (8.42):

$$E = \varphi_{\text{прав.}} - \varphi_{\text{лів.}} + \varphi_{\text{D}} = 0,068 + \varphi_{\text{D}}$$

Дифузійний потенціал розраховуємо на основі рівняння (8.43):

$\varphi_{\text{D}} = (t_+ - t_-)\dfrac{RT}{F}\ln\dfrac{a_1}{a_2}$, де згідно з (8.13) $t_+ = \dfrac{l^{\text{o}}_{H^+}}{l^{\text{o}}_{H^+} + l^{\text{o}}_{Cl^-}}$, $t_+ + t_- = 1$

$$t_+ = \frac{349,8}{349,8 + 76,4} = 0,821$$

$$\varphi_{\text{D}} = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2} = (2\cdot 0,821 - 1)\cdot 0,059\lg\frac{0,01}{0,1} = -0,038\ \text{В}$$

Отже $E = 0,068 + (-0,038) = 0,05\ \text{В}$

**Приклад 6**. Обчисліть зміну енергії Гіббса ($\Delta G$), зміну ентропії ($\Delta S$) та зміну ентальпії ($\Delta H$) для реакції, яка перебігає у гальванічному елементі Zn | $ZnCl_2$ ($c$ = 0,1 моль·л$^{-1}$) | AgCl | Ag при 298 К за сталого тиску. Відомо, що температурний коефіцієнт ЕРС становить ($-4,02\cdot 10^{-4}$ В·К$^{-1}$).

*Розв'язок.*

Враховуючи те, що гальванічний елемент містить електроди 1-го та 2-го роду отримуємо такі напівреакції:

$$(-)\ Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} \qquad \text{та} \qquad AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-\ (+)$$

Сумарна реакція у гальванічному елементі: $Zn + 2AgCl \rightarrow ZnCl_2 + 2Ag$

Спочатку необхідно розрахувати ЕРС при $T$ = 298 К:

$$E = \varphi_{\text{AgCl/Ag}} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^{\text{o}}_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059\lg a_{Cl^-} - \varphi^{\text{o}}_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0,059}{2}\lg a_{Zn^{2+}}$$

Для цього необхідно оцінити активності іонів за допомогою розширеного закону Дебая-Гюкелля. Приймемо, що молярність близька до моляльності $I = \dfrac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \dfrac{1}{2}(0,1\cdot(+2)^2 + 0,2\cdot(-1)^2) = 0,3$

$$\lg\gamma(Zn^{2+}) = \frac{-0,509\cdot(+2)^2\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} = -0,72 \quad \gamma(Zn^{2+}) = 0,19 \quad a_{Zn^{2+}} = 0,019$$

$$\lg\gamma(Cl^-) = \frac{-0,509\cdot(-1)^2\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} = -0,18 \quad \gamma(Cl^-) = 0,66 \; a_{Cl^-} = 0,132$$

Підставивши стандартні потенціали електродів та отримані активності отримуємо значення ЕРС:

$$E = 0,224 - 0,059\cdot\lg 0,132 - (-0,763) - \frac{0,059}{2}\lg 0,019 = 1,09 \text{ В.}$$

Зміну енергії Гіббса отримуємо із рівн. (8.44):

$$\Delta G = -zFE = -2\cdot 96500\cdot 1,09 = -210370 \text{ Дж} = -210,37 \text{ кДж},$$

Зміну ентропії обчислюємо на основі (8.45):

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 2\cdot 96500\cdot(-4,02\cdot 10^{-4}) = -77,59 \text{ Дж/К},$$

а ентальпію:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -210370 + 298\cdot(-77,59) = -233491 \text{ Дж} = -233,491 \text{ кДж}$$

***Завдання***[1]

**1.** Розрахувати стандартний електродний потенціал пари $Cu^{2+}/Cu^{+}$ за стандартними електродними потенціалами для пар $Cu^{2+}/Cu$ та $Cu^{+}/Cu$.

($\varphi^o$ = 0,153 В)

**2.** Розрахувати стандартний електродний потенціал пари $Fe^{3+}/Fe$ за стандартними електродними потенціалами для пар $Fe^{2+}/Fe$ та $Fe^{3+}/Fe^{2+}$.

($\varphi^o$ = –0,062 В)

**3.** Розрахуйте ЕРС елемента $Zn \,|\, Zn^{2+} \,\|\, Cd^{2+} \,|\, Cd$, якщо активності $a(Cd^{2+}) = 0,2$, $a(Zn^{2+}) = 5\cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$.

($E$ = 0,4378 В)

**4.** Розрахувати константу рівноваги реакції $ZnSO_4 + Cd = CdSO_4 + Zn$ при 25 °С за стандартними електродними потенціалами.

($K_{рів} = 6,8\cdot 10^{-13}$)

**5.** Три гальванічних елементи мають стандартні ЕРС відповідно 0,01, 0,1 та 1,0 В при 25 °С. Розрахувати константи рівноваги реакцій, що

---

[1] Для розрахунку значення стандартних електродних потенціалів брати із таблиці 3

перебігають у цих елементах, якщо кількість електронів для кожної реакції z = 1.

(1,48; 49,0; $8 \cdot 10^{16}$)

**6.** Розрахуйте зміну потенціалу водневого електроду та хінгідронного електроду при зміні pH розчину від 1 до 6?

(в обох випадках $\Delta\varphi = -0{,}295$ В)

**7.** Розрахувати константу рівноваги реакції $Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$ при 25 °С за стандартними електродними потенціалами.

($K_{рів} = 2{,}1 \cdot 10^{33}$)

**8.** Розрахувати константу рівноваги реакції $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + Ag = AgCl + Hg$ при 25 °С за стандартними електродними потенціалами.

($K_{рів} = 6$)

**9.** Значення стандартної ЕРС для гальванічного елементу $Ag \mid AgCl \mid KCl \parallel AgNO_3 \mid Ag$ при 25 °С становить 0,577 В. Обчисліть значення константи рівноваги реакції $AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ при 25 С

($1{,}74 \cdot 10^{-10}$)

**10.** Відомо, що константа рівноваги для реакції, що протікає у гальванічному елементі при 25 °С $M_1 + M_2^{2+} \leftrightarrow M_1^{2+} + M_2$ становить $2{,}0 \cdot 10^5$. Яке значення має стандартна ЕРС даного елементу?

(0,157 В)

**11.** Відомо, що потенціал стандартного електроду $Cu^{2+}/Cu^+$ становить 0,17 В, а потенціал стандартного електроду $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ становить 0,77 В. Знайдіть значення константи рівноваги для реакції $Fe^{3+} + Cu^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$ при 25 С

($1{,}40 \cdot 10^{10}$)

**12.** Обчислити середній іонний коефіцієнт активності 0,1 моляльної HCl при 25 °С, якщо ЕРС елемента $Pt \mid H_2 \mid HCl \mid AgCl \mid Ag$ становить 0,3524 В. Порівняйте отриманий результат із розрахунками за першим та другим наближенням теорії Дебая-Гюккеля.

($\gamma_{\pm} = 0{,}796$)

**13.** При якому значенні pH потенціал гальванічного елемента, в якому відбувається така реакція: $Mn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow MnO^-_4 + 8H^+$, становитиме 1,4156 В при 25 °С? Відношення активностей іонів $MnO^-_4$ і $Mn^{2+}$ дорівнює 5. Запропонуйте схему гальванічного елемента.

(pH = 1,05)

**14.** Розрахувати добуток розчинності $Hg_2Cl_2$ у воді при 25 °С за стандартними електродними потенціалами.

(ДР = $1{,}3\cdot10^{-18}$)

**15.** Обчисліть ЕРС гальванічного елемента, що складається з насиченого каломельного електроду та водневого електроду (тиск водню 1 атм.) розміщених у розчині соляної кислоти із pH = 1,36 при 25 °С. Складіть схему цього елемента.

($E$ = 0,32 В)

**16.** Розрахувати ЕРС гальванічного елемента $Zn \mid ZnBr_2 \mid AgBr \mid Ag$, якщо моляльність броміду цинку становить 0,01 моль·кг$^{-1}$, а густина розчину 1,0 г·см$^{-3}$. Для оцінки коефіцієнту активності іонів застосуйте розширений закон Дебая-Гюкелля.

($E$ = 1,01 В)

**17.** Для елементу $Pt \mid Tl(Hg) \mid TlClO_4$ ($a$ = 0,1) $\| KCl$ ($a$ = 0,1) $\mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \mid Pt$ при 298 К ЕРС дорівнює 0,67 В. Активність Tl в амальгамі становить $a_{Tl}$=0,0628. Визначте стандартний потенціал від'ємного електроду, якщо $E^o(Hg_2Cl_2/Hg, Cl^-)$ = 0,282 В.

(-0,344 В)

**18.** На основі даних про ЕРС для запропонованого гальванічного елемента $Ag \mid AgBr \mid Br^-(a = 0{,}6) \| Ag^+(a = 0{,}01) \mid Ag$, яке дорівнює 0,60 В, встановіть ДР броміду срібла.

($4{,}3\cdot10^{-13}$ (моль·л$^{-1}$)$^2$)

**19.** Для зворотної реакції в гальванічному елементі $Pb + 2AgI = PbI_2 + 2Ag$ дано рівняння залежності ЕРС від температури: $E = 0{,}259 - 1{,}38\cdot10^{-4}T$. Встановіть ЕРС елемента, а також $\Delta G$, $\Delta H$, $\Delta S$ реакції при 353 К.

($E$ = 0,21 В, $\Delta G$ = –40,6 кДж, $\Delta H$= –50 кДж, $\Delta S$= –26,6 Дж·К$^{-1}$)

**20.** У гальванічному елементі оборотно перебігає реакція $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$. Розрахувати $\Delta H$, $\Delta S$ реакції, якщо ЕРС елемента дорівнює 1,960 В при 273 К та 1,961 В при 276 К.

($\Delta H$= –361 кДж, $\Delta S$= 64 Дж·К$^{-1}$)

**21.** У гальванічному елементі при температурі 298 К оборотно перебігає реакція $2AgCl + Cd = CdCl_2 + 2Ag$. Розрахувати $\Delta S$ реакції, якщо стандартна ЕРС елемента 0,6753 В, а стандартні ентальпії утворення $CdCl_2$ і AgCl рівні –389,7 і –126,9 кДж·моль$^{-1}$, відповідно.

($\Delta S$= –18,7 Дж·К$^{-1}$)

**22.** Скласти схему гальванічного елемента, у якому перебігає реакція $Ag^+ + Br^- = AgBr$. Розрахувати стандартну ЕРС елемента при 25 °С, $\Delta G^o$, константу рівноваги реакції й розчинність AgBr у воді.

($E^0$ = 0,706 В, $\Delta G^o$ =–68,1 кДж, $K = 8{,}75\cdot10^{11}$, s = $1{,}07\cdot10^{-6}$ моль·л$^{-1}$)

**23**. Обчисліть ЕРС даного гальванічного елементу:

$$Ag \mid AgBr \mid KCl\ (c_{Br^-} = 0{,}5) \parallel AgNO_3\ (c_{Ag^+} = 0{,}05) \mid Ag \text{ при } 25\ °C?$$

Для розрахунків використовуйте значення ДР(AgBr) = $5{,}3\cdot10^{-13}$ (моль/л)$^2$ . Активність компонентів за допомогою другого наближення Дебая-Хюкеля. Напишіть реакції, які мають місце біля додатнього і від'ємного електродів.

(0,612 В)

**24**. Обчисліть ЕРС гальванічного елементу $Sn \mid Sn^{2+}(a = 0{,}02) \parallel Pb^{2+}(a = 0{,}46) \mid Pb$ при 298 К, якщо $E^o(Sn^{2+}/Sn)$ = -0,136 В, $E^o(Pb^{2+}/Pb)$ = -0,1265 В. Запишіть процеси, які відбуваються на електродах. Які будуть рівноважні активності іонів, якщо початкові активності $a(Pb^{2+}) = a(Sn^{2+})$=0,1 моль/л?

($E$ = 0,05 В; $a(Sn^{2+})$=0,135; $a(Pb^{2+})$=0,065)

**25.** ЕРС гальванічного елемента $Ag \mid AgCl \mid HCl \mid Pt(Cl_2)$ при 25 $^0$С дорівнює 1,1362 В. Знайдіть зміну ентропії у реакції $Ag + 1/2Cl_2 = AgCl$, якщо зміна ентальпії становить -127,8 кДж/моль. Обчисліть ЕРС вказаного гальванічного елемента при 35 $^0$С. Запропонуйте дві схеми концентраційних гальванічних елементів із використанням водневого та хлорсрібного електродів.

($\Delta S°$= -59 Дж·К$^{-1}$; $E$ = 1,13 В)

**26.** Залежність стандартного потенціалу хлорсрібного електроду від температури задається наступним рівнянням:

$$E^o = 0{,}2366 - 4{,}856\cdot10^{-4}(T-273) - 3{,}42\cdot10^{-6}(T-273)^2 + 5{,}87\cdot10^{-9}(T-273)^3$$

Розрахуйте значення $\Delta G°$, $\Delta S°$, $\Delta H°$ при 283 К для реакції $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$.

($\Delta G°$= -22,3 кДж; $\Delta H°$= -6,8 кДж; $\Delta S°$= -54,9 Дж·К$^{-1}$)

**27**. Розрахуйте ЕРС для гальванічного елементу: $Ag \mid AgI \mid I^-(a = 0{,}5) \parallel Ag^+(a = 0{,}01) \mid Ag$, якщо розчинність AgI становить $9{,}11\cdot10^{-9}$ моль/л при 25 С°.

(0,785 В)

**28**. Покажіть за допомогою розрахунку ЕРС, що наведені нижче схеми (1) та (2) є правильними (неправильними):
1) Ag | $AgNO_3$ (a = 0,1) ¦ $AgNO_3$ (a = 0,001) | Ag,
2) Ag | AgBr | NaBr (a = 0,1) ¦ NaBr (a = 0,001) | AgBr | Ag.

($E_1$ = -0,126 В; $E_2$ = 0,104 В)

**29.** Обчисліть співвідношення тисків водню біля електродів елементу Pt ($H_2$) | HCl (a = 0,01) ¦ HCl (a = 0,1) | Pt ($H_2$), якщо його ЕРС при 298 К рівна 0,094 В. Граничні рухливості іонів становлять: $\lambda^o(H^+) = 350$, $\lambda^o(Cl^-) = 76{,}3$ $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot моль^{-1}$.

($P_{лів}/P_{прав}$=58)

**30**. Для реакції $Hg_2SO_4 + Cd = CdSO_4 + 2Hg$, що проходить в електрохімічному елементі, емпірична залежність ЕРС від температури $E = 1{,}0183 - 4{,}06\cdot10^{-5}(t-20) - 9{,}5\cdot10^{-7}(t-20)^2$.

Знайти: ЕРС при 25 $^oC$ та $\Delta H$ при роботі елемента при 0 °С.

($E$ = 1,019 В, $\Delta H$ =–137,1 кДж)

**31**. Знайти дифузійний потенціал в концентраційному елементі Ag | $AgNO_3$ ($a_\pm$ = 0,1) ⋮ $AgNO_3$ ($a$ = 0,1) | Ag при 298 К, якщо числа переносу іонів: $t_{NO_3^-} = 0{,}53$; $t_{Ag^+} = 0{,}47$. Напишіть напівреакції на електродах.

($\varphi_D$ = 0,0035 В)

**32**. Розрахуйте ЕРС наведеного гальванічного елемента:
Pt | $H_2$ (1 атм) | $CH_3COOH$ ‖ HCOOH | $H_2$ (1 атм) | Pt, якщо концентрації кислот становлять 1 $моль\cdot л^{-1}$, $K_{дис}(CH_3COOH) = 1{,}75\cdot10^{-5}$, $K_{дис}(HCOOH) = 1{,}77\cdot10^{-4}$. Напишіть напівреакції, що перебігають на електродах. Вважати коефіцієнти активності іонів рівними 1.

($E$ = 0,03 В)

**33.** Обчисліть ЕРС елементу Pt ($H_2$ 1 атм) | оцтова к-та (1 н) ‖ молочна к-та (0,5 н) | Pt ($H_2$ 1 атм), якщо $K_{дис}$(оцтова к-та) = $1{,}75\cdot10^{-5}$, $K_{дис}$(молочна к-та) = $1{,}37\cdot10^{-4}$. Яке повинно бути співвідношення тисків водню, щоб у запропонованому гальванічному елементі реакція пішла у зворотній бік? Коефіцієнти активності іонів вважати рівними 1.

($E$ = 0,018 В; $P_{прав}/P_{лів}$=3,9)

**34**. Розчинність $PbI_2$ становить 0,0164 моль/л при 25 С°. Розрахуйте стандартну ЕРС для гальванічного елементу $Pb \mid PbI_2 \mid I^-$ (a = 0,5) $\| Pb^{2+}$(a = 0,1) $\mid Pb$, використовуючи лише запропоноване значення розчинності.

(0,093 В)

**35**. Визначити pH при 298 К в хінгідронному напівелементі елементу $Pt(H_2)|H^+$ (хінгідрон) $|| KCl(0,1\,н)|Hg_2Cl_2|Hg$, ЕРС якого становить 0,15 В. Каломельний електрод має стандартний потенціал 0,338 В, а хінгідронний 0,6994 В. Для оцінки коефіцієнтів активності електролітів використайте друге наближення теорії Дебая-Хюккеля.

(pH = 2,5)

**36**. Значення $\Delta H^o$ для реакції Pb + 2AgCl → $PbCl_2$ + 2Ag, що протікає у гальванічному елементі становить -105,1 кДж. Запропонуйте схему цього елементу. Знайдіть ЕРС цього елементу при 278 К, якщо при 298 К його ЕРС дорівнює 0,4901 В. Розрахуйте значення $\Delta S^o$ для наведеної вище реакції. Розрахуйте ДР($PbCl_2$) на основі $E^o(PbCl_2/Pb, Cl^-)$ = -0,268 В та $E^o(Pb^{2+}/Pb)$ = -0,126 В.

($\Delta S°$= -35,3 Дж·К$^{-1}$; $E$ = 0,494 В; ДР($PbCl_2$) = 1,55·10$^{-5}$)

**37**. Напишіть, які процеси вдбуваються на катоді та аноді гальванічного елементу $Pt|Fe(CN)_6^{3-},Fe(CN)_6^{4-}||Co^{3+},Co^{2+}|Pt$. Знайдіть константу рівноваги хімічного процесу у цьому елементі та розрахуйте його ЕРС. Відомо, що $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}84$ В, $E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = 0{,}36$ В, $a(Co^{3+}) = 0{,}04$ моль/л, $a(Co^{2+}) = 0{,}009$ моль/л, $a(Fe(CN_6^{3-}) = 0{,}06$ моль/л, $a(Fe(CN_6^{4-}) = 0{,}001$ моль/л.

($E$ = 1,43 В; $K_{рів}$ = 2,33·10$^{25}$)

## 9. Основи статистичної термодинаміки

Властивості речовин можна розглядати з двох точок зору**:** ***макро-*** і ***мікроскопічної***.

Макроскопічний підхід реалізується в класичній термодинаміці, тобто стан системи (так званий ***макростан***) характеризується невеликою кількістю ***макроскопічних параметрів***, таких як тиск, температура, об'єм, кількість речовини. За допомогою цих параметрів можна характеризувати стан системи та способи обміну її енергією з іншими системами, для чого в класичній термодинаміці вводиться кілька основних термодинамічних функцій. Основні термодинамічні співвідношення носять загальний характер і не пов'язані безпосередньо із особливостями будови атомів і молекул, які складають систему.

В той же час для описання стану системи можна використати і мікроскопічний підхід, а саме: спробувати докладно охарактеризувати ***мікростан*** системи, тобто координати, імпульси, енергію кожної частинки, яка входить до складу системи і простежити як ці параметри змінюються в кожний момент часу. Це можна зробити на основі розв'язання квантовомеханічних або класичних рівнянь руху та взаємодії частинок, враховуючи ***мікроскопічні параметри***, такі як маси частинок, міжатомні відстані та розташування атомів в молекулах, взаємне розташування молекул, їх енергетичні рівні, частоти коливань тощо. Але система таких рівнянь містить величезну кількість змінних. Крім того, при такому підході такі поняття як, наприклад, температура, ентропія, необоротний процес взагалі не з'являються.

***Статистична термодинаміка*** встановлює зв'язок між цими двома різними підходами. Основну ідею цього зв'язку можна стисло пояснити таким чином. Якщо взяти ізольовану систему, то з часом вона приходить у стан ***термодинамічної рівноваги***, при якому її макроскопічні параметри не змінюються, і без дії зовнішніх чинників система сама із стану термодинамічної рівноваги вийти не може. В той же час стан окремих частинок, які утворюють систему, внаслідок їх руху і взаємодії безперервно змінюється. Отже, одному й тому ж макростану відповідає деяка кількість (насправді нескінчено велика) мікростанів системи. І кожен такий мікростан дає свій внесок в загальний макростан системи. Тоді макроскопічні термодинамічні

властивості системи можна розрахувати як ***середнє за всіма мікростанами***, тобто сумуючи їх внески з урахуванням статистичної ваги (імовірності появи) даного мікростану.

Для найпростіших систем типу ідеальних газів такі розрахунки не надто складні, а значення отриманих таким шляхом термодинамічних величин часто навіть більш точні, ніж безпосередньо визначені експериментальними методами.

## 9.1 Статистичний метод Больцмана

**Основні положення методу Больцмана.** Історично першим статистичним методом, який не втратив надзвичайно важливого методичного значення і використовується з певними уточненнями для розрахунку термодинамічних властивостей ідеальних газів був метод Больцмана. В методі Больцмана розглядається ідеальний газ, який містить $N$ молекул, що рухаються в об'ємі $V$. Внутрішня енергія газу постійна і дорівнює $U$. Таким чином, газ являє собою ізольовану систему.

Рух кожної молекули можна описати задавши її координати і імпульси в кожен момент часу. Для цього в статистичній термодинаміці використовується поняття ***фазового простору*** – уявного багатовимірного простору координат та імпульсів. Наприклад, для молекул ідеального одноатомного газу, щоб повністю описати їх рух, потрібно задати три просторові координати $x, y, z$ та три відповідних компоненти імпульсу $p_x, p_y, p_z$. Тобто, отримуємо 6-вимірний фазовий простір. Стан всього газу в кожен момент часу можна описати сукупністю $N$ точок в цьому фазовому просторі.

Весь фазовий простір Больцман запропонував розділити на окремі ***комірки*** певного однакового об'єму (інша назва методу Больцмана – ***метод комірок***). Який саме цей об'єм – це питання уточнюється потім для окремих об'єктів в залежності від того, квантові вони чи класичні. Суттєво те, що при кінцевому об'ємі комірки, ***кількість таких комірок обмежена***, бо значення координат обмежені розмірами об'єму, в якому рухаються частинки, а значення імпульсів обмежені умовою, що енергія однієї частинки не може перевищувати енергію газу в цілому. Енергії молекул, які потрапляють в одну комірку, однакові; енергії молекул, які знаходяться в різних комірках, різні.

За Больцманом, ***задати макростан*** системи – це значить вказати, яка кількість молекул знаходиться в певній комірці фазового простору. Тобто, $N_1$ – це число молекул в першій комірці, $N_2$ – в другій, …, $N_k$ – в $k$-й комірці. ***Задати мікростан*** – це означає сказати, які саме молекули знаходяться в якій комірці (за Больцманом частинки вважаються розрізнюваними, їх можна перенумерувати і простежити за їх рухом). Обмін місцями двох молекул, які знаходяться в різних комірках не дає нового макростану, але дає новий мікростан.

Знайдемо кількість способів, якими може бути реалізований певний макростан. Ця величина називається ***термодинамічною імовірністю*** системи, $W$. Для її розрахунку необхідно знайти кількість різних мікростанів, які відповідають одному й тому ж макростану. Для цього розглянемо перестановки частинок у комірках фазового простору. Повна кількість всіх можливих перестановок частинок дорівнює $N!$ Серед цих перестановок є такі, що дають нові мікростани (перестановки частинок між різними комірками) і такі, що нових мікростанів не дають (перестановки всередині однієї й тієї ж комірки). Кількість перестановок у першій комірці становить $N_1!$, у другій $N_2!$ тощо. Кожному розташуванню молекул у першій комірці може відповідати будь-яке розташування у другій, третій і т. д. комірках. Тому повна кількість перестановок, що дають той самий мікростан, це добуток $N_1! \cdot N_2 \cdot !... \cdot N_k!$.

Поділивши загальну кількість перестановок на кількість перестановок, що дають однакові мікростани, отримаємо термодинамічну імовірність $W$ даного макростану

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! ... N_k!} \tag{9.1}$$

Класична термодинаміка постулює, що більшу частину часу ізольована система знаходиться у стані ***термодинамічної рівноваги***. Отже, цей стан найбільш імовірний. Таким чином, із статистичної точки зору ***рівноважному стану відповідає найбільша термодинамічна імовірність.***

Основна задача статистики Больцмана і полягає у відшуканні ***рівноважного розподілу*** молекул в ізольованому об’ємі ідеального газу по енергіях (рівноважного, тобто найбільш термодинамічно

імовірного). Тобто, треба знайти числа $N_1$, $N_2$, ..., $N_k$ молекул, які дають максимальне значення $W$, при двох додаткових умовах, а саме:

$$\sum_i N_i = N = const\ , \tag{9.2}$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U = const \quad . \tag{9.3}$$

Замість того, щоб шукати максимум $W$, можна шукати максимум $\ln W$, який спостерігається при тих же значеннях $N_i$. З формули (9.1) маємо:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_{i=1}^{k} \left( N_i \ln N_i - N_i \right) = N \ln N - \sum_{i=1}^{k} N_i \ln N_i \tag{9.4}$$

(Тут використано формулу Стірлінга $\ln N! = \frac{1}{2} \ln 2\pi N + N \ln N - N$, яка для великих $N$ дає: $\ln N! \approx N \ln N - N$ ).

Будемо змінювати кількість молекул ( $N_i$ ), що потрапляють в різні комірки, невелику зміну $N_i$ позначимо $dN_i$. Умова максимуму:

$$d \ln W = \sum_i \left( N_i \frac{1}{N_i} + \ln N_i \right) dN_i = 0\ . \tag{9.5}$$

Цей вираз дорівнює 0, якщо кожний з виразів в дужках під знаком суми дорівнює 0 і всі зміни $dN_i$ незалежні одна від одної. Насправді, вони не є незалежними, тому що є додаткові умови (9.2), (9.3). В диференціальному вигляді ці умови можна записати:

$$\sum_i dN_i = 0, \tag{9.6}$$

$$\sum_i \varepsilon_i dN_i = 0\ . \tag{9.7}$$

Так що розв’язувана задача відноситься до задач на “умовний екстремум”, які розв’язуються методом невизначених множників Лагранжа. Завдяки двом додатковим умовам, можна виразити дві з величин $dN_i$ через всі інші. Тому незалежними можна вважати всі значення $dN_i$, крім двох. Помножимо (9.6) на деяку константу $\alpha$, а (9.7) - на деяку константу $\beta$, незалежні від $N_i$, і просумуємо з (9.5):

$$d\ln W' = \sum_i \left(1 + \ln N_i + \alpha + \beta\varepsilon_i\right) dN_i \ = 0. \qquad (9.8)$$

Значення $\alpha$ і $\beta$ завжди можна підібрати таким чином, щоб два вирази в дужках при двох залежних $dN_i$ перетворились на нуль. Тоді всі інші $dN_i$ – незалежні, а значить, рівність (9.8) дійсна, коли всі вирази в дужках $\left(1 + \ln N_i + \alpha + \beta\varepsilon_i\right) = 0$. Фактично, ми шукаємо максимум допоміжної функції $\ln W'$:

$$\ln W' = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i + \alpha \sum_i N_i + \beta \sum_i \varepsilon_i N_i \,. \qquad (9.9)$$

Максимуми $W$ і $W'$ співпадають (спостерігаються при тих самих значеннях $N_i$), оскільки ні $\alpha$, ні $\beta\varepsilon_i$ від $N_i$ не залежать. З формули (9.8) маємо:

$$\ln N_i = -1 - \alpha - \beta\varepsilon_i \,;$$

$$N_i = \exp(-1 - \alpha) \cdot \exp(-\beta\varepsilon_i)$$

$$N_i = A\exp(-\beta\varepsilon_i) \,. \qquad (9.10)$$

Вираз (9.10) – це записаний в загальному вигляді ***закон розподілу молекул за енергіями*** в класичній статистиці Больцмана, який ***пов'язує кількість молекул з певною енергією*** $\varepsilon_i$ ***із самим значенням цієї енергії***. Для того, щоб визначити, як саме кількісно пов'язані ці значення, треба знайти константи $A$ і $\beta$.

Константу $A$ можна визначити, використовуючи умову (9.2).

$$\sum_i N_i = N = A \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \,;$$

$$A = \frac{N}{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)} \,. \qquad (9.11)$$

Отримуємо такий вираз для розподілу Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)} \,. \qquad (9.12)$$

Для того, щоб знайти значення $\beta$, яке задовольняло б властивостям молекулярної системи, що розглядається, скористаємось ***формулою Больцмана***, яка пов'язує ентропію ідеального газу з термодинамічною імовірністю:

$$S = k \ln W \,. \qquad (9.13)$$

Наведемо спосіб виведення цієї формули, запропонований Планком. Рівноважний стан ізольованої системи має ***максимальну термодинамічну імовірність***; в той же час, згідно з другим началом термодинаміки він характеризується ***максимальною ентропією***. Отже, можна припустити, що ентропія пов'язана якимось чином з імовірністю, тобто записати: $S = f(W)$. Візьмемо дві незалежні системи, що мають термодинамічну імовірність $W_1$ та $W_2$. Складемо з них нову систему. Ентропія нової системи, згідно з класичною термодинамікою, буде: $S = S_1 + S_2$. Термодинамічна імовірність нової системи становитиме $W = W_1 W_2$ (тому що кожен з мікростанів системи 1 може сполучатися з будь-яким мікростаном системи 2). Такі співвідношення між $S_i$ та $W_i$ можливі за умови, коли функція $S$ має вигляд (9.13).

Значення коефіцієнта $k$ в рівнянні (9.13) бажано вибрати так, щоб ентропія з формули (9.13) співпадала із розрахованою з класичної термодинаміки. Для цього розглянемо процес розширення ідеального газу від об'єму $V_1$ до $V_2$. Із статистичної точки зору:

$$\Delta S_{\text{розшир}} = k \ln \frac{W_2}{W_1} \,. \qquad (9.14)$$

Для однієї молекули імовірності знаходитись в об'ємах $V_2$ і $V_1$ відносяться як самі ці об'єми $\left(\frac{W_2}{W_1}\right)_1 = \frac{V_2}{V_1}$. Для двох молекул $\left(\frac{W_2}{W_1}\right)_2 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2$. Для $N_A$ молекул $\left(\frac{W_2}{W_1}\right)_{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}$.

Тобто, для 1 моль ідеального газу:

$$\Delta S_{\text{розшир}} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1} \,. \qquad (9.15)$$

Із класичної термодинаміки вираз для $\Delta S_{\text{розшир}}$ має вигляд:

$$\Delta S_{\text{розшир}} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \,. \qquad (9.16)$$

Порівнюючи вирази (9.15) та (9.16) отримуємо:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \qquad (9.17)$$

Отже, коефіцієнт пропорційності в формулі (9.13) – ***стала Больцмана***.

Повертаємось до змісту константи $\beta$ в математичному виразі для *розподілу Больцмана*.

$$\left[\frac{S}{k}\right] = \ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N \exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)} =$$

$$= N \ln N - \sum_i N_i \ln N - \sum_i N_i \ln \exp(-\beta\varepsilon_i) + N \ln \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i) = \qquad (9.18)$$

$$= \beta \sum_i N_i \varepsilon_i + N \ln \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i) = \left[\beta U + N \ln \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)\right].$$

Продиференціюємо ліву і праву частини рівності (9.18) по $S$ при сталому $V$. Враховуючи, що другий доданок правої частини – це константа, що не залежить від $S$, отримуємо:

$$\frac{1}{k} = \beta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V . \qquad (9.19)$$

З класичної термодинаміки $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$. Остаточно отримуємо:

$$\beta = \frac{1}{kT} . \qquad (9.20)$$

З урахуванням (9.20) рівняння (9.12) приймає вигляд:

$$N_i = N \frac{\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{\sum_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})} . \qquad (9.21)$$

Ця формула і є виразом *закону розподілу Больцмана*, який можна сформулювати таким чином: ***для молекулярної системи, що знаходиться в стані рівноваги, кількість молекул, що мають енергію*** $\varepsilon_i$***, пропорційна фактору Больцмана*** $\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})$**.**

Іноді цей розподіл записують в іншому вигляді: якщо існує кілька рівнів з однаковою енергією $\varepsilon_i$, то їх об'єднують в одну групу шляхом сумування Больцманівських факторів (множників). Тоді запис розподілу має вигляд:

$$N_i = N \frac{g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{\sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}, \qquad (9.22)$$

де $g_i$ – ***виродженість*, або *статистична вага*** рівня (кількість станів з однаковою енергією $\varepsilon_i$).

Величина $\sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})$ позначається літерою $Q$ і називається ***молекулярною сумою станів*** системи, або ***молекулярною статистичною сумою***.

$$Q = \sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) \qquad (9.23)$$

За допомогою розподілу Больцмана можна розрахувати численні макроскопічні параметри системи, яка знаходиться в тепловій рівновазі із своїм оточенням. Зокрема, середня внутрішня енергія ідеального газу може бути розрахована як сума енергій молекул системи, з урахуванням середньої заселеності кожного енергетичного рівня:

$$U = \sum_i \varepsilon_i N_i = N \frac{\sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{\sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}. \qquad (9.24)$$

**Властивості молекулярної суми станів і розподілу Больцмана**. Молекулярна сума станів – величина *безрозмірна*. Вона ***залежить від будови молекул*** (будовою визначається певний набір енергетичних рівнів молекул), від ***температури*** (в явному вигляді) та від ***об'єму*** ідеального газу (від об'єму залежать енергетичні рівні поступального руху молекул (див. розділ 9.2; поступальна сума станів )).

Головна властивість суми станів полягає в тому, що ***вона містить в собі всю термодинамічну інформацію про систему (ідеальний***

***газ)***; через неї та її похідні можна виразити будь-яку термодинамічну властивість ідеального газу, а також рівняння стану ідеального газу (див. розділ 9.2).

Величина факторів Больцмана і суми станів ***залежить від вибору рівня відліку енергії***. Як правило, за рівень відліку приймають найнижчий енергетичний рівень молекули ідеального газу при температурі 0 К, тобто приймають $\varepsilon_0 = 0$.

Розглянемо вплив температури на величину фактору Больцмана, статистичної суми і на заселеність енергетичних рівнів системи.

**1) Низькі температури**

- Коли температури дуже низькі, всі Больцманівські фактори, за виключенням того, що відповідає рівню $\varepsilon_0$, прямують до 0

Справді, коли $T \to 0$, тоді $\frac{\varepsilon_i}{kT} \to \infty$, а $\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) = e^{-\infty} \to 0$.

- Фактор Больцмана для основного енергетичного рівня при 0 К дорівнює 1.

Дійсно, для $\varepsilon_0 = 0$, $\lim\limits_{T\to 0}\frac{\varepsilon_0}{kT} = \left(\frac{0}{0}\right) = \lim\limits_{T\to 0}\frac{(\varepsilon_0)'}{(kT)'} = \frac{0}{k} = 0$

(невизначеність типу $0/0$ розкриваємо за правилом Лопіталя). Відповідний фактор Больцмана $\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) = \exp(0) = 1$

- Молекулярна статистична сума при 0 К дорівнює $g_0$, тому що всі внески в неї, крім основного дорівнюють 0. При низьких температурах внесок в суму станів дають лише рівні з невеликою енергією ($\varepsilon \le kT$).

  Отже, <u>при 0 К заселений лише нижній (основний) енергетичний рівень (</u>заселеність основного рівня становитиме $N_0/N = g_0/g = 1$). <u>Заселеність всіх інших енергетичних рівнів молекул прямує до нуля</u>.

**2) Високі температури**

- Больцманівські фактори для всіх рівнів однакові і дорівнюють 1.

Дійсно, для $\grave{O} \to \infty$, $\frac{\varepsilon_i}{kT} \to 0$, а $\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) \to 1$.

- Сума станів прямує до суми статистичної ваги всіх рівнів.
  $\lim_{T\to\infty} Q = \sum_i g_i$

  Отже, <u>при дуже високих температурах заселеність всіх рівнів однакова</u>.

**3)** При **проміжних температурах** <u>рівень заселений тим більше, чим нижче значення енергії він має.</u>

Підсумовуючи, можна сказати, що ***статистична сума дає вказання на кількість станів***, доступних молекулі за певної температури.

Молекулярна сума станів є ***монотонно зростаючою функцією температури***, тому що її похідна по температурі є додатною величиною при будь-яких температурах.

Якщо рівні енергії молекул можна представити як суму деяких незалежних внесків (наприклад, енергію молекули ідеального газу представити як суму енергії поступального руху та енергії внутрішньомолекулярних рухів):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 ,$$

то ***молекулярну суму можна розкласти на незалежні множники (факторизувати)***, сумування в яких проводиться окремо по різним внескам:

$$Q = \sum_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) = \sum_{i1}\sum_{i2} \exp(-\frac{\varepsilon_{i1}+\varepsilon_{i2}}{kT}) = \sum_{i1} \exp(-\frac{\varepsilon_{i1}}{kT}) \sum_{i2} \exp(-\frac{\varepsilon_{i2}}{kT}) = Q_1 \cdot Q_2 . \qquad (9.25)$$

**Задачі до підрозділу 9.1.**

***Приклади розв'язку завдань.***

**Приклад 1.** Молекула може знаходитись на двох енергетичних рівнях 0 та 300 см$^{-1}$. Знайдіть імовірність того, що молекула буде знаходитись на верхньому енергетичному рівні при температурі 300 ºС.

*Розв'язок.* Для знаходження імовірності застосовуємо розподіл Больцмана. Енергію молекули слід перевести із спектроскопічних одиниць енергії (см$^{-1}$) в Джоулі, використовуючи співвідношення $\varepsilon = hc\omega$, де $h$ – стала Планка ($6{,}626\cdot10^{-34}$ Дж·с), $c$ – швидкість світла ($3{,}0\cdot10^{10}$ см·с$^{-1}$), $\omega$ – спектроскопічна частота рівня. Таким чином, величині 300 см$^{-1}$ відповідають

$$300\cdot 6{,}626\cdot10^{-34}\cdot 3\cdot10^{10} = 5{,}97\cdot10^{-21}\text{ Дж.}$$

Записуємо формулу розподілу Больцмана і отримуємо, що ймовірність знаходження молекули на верхньому рівні при 573 К (300 ºС)становить

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(-\dfrac{5{,}97\cdot10^{-21}}{1{,}38\cdot10^{-23}\cdot573})}{1+\exp(-\dfrac{5{,}97\cdot10^{-21}}{1{,}38\cdot10^{-23}\cdot573})} = 0{,}354\cdot$$

**Приклад 2.** В деякій молекулі є чотири електронних енергетичних рівні: 0, 1000, 1500, 2000 см$^{-1}$. Нижній рівень не вироджений, рівні 1000 см$^{-1}$ та 1500 см$^{-1}$ трикратно вироджені, а верхній рівень п'ятикратно вироджений. Знайдіть середню електронну енергію молекули (у см$^{-1}$), а також заселеність усіх рівнів при температурі 2000 К.

*Розв'язок.* Спочатку розраховуємо заселеність рівнів, використовуючи розподіл Больцмана. Відносна кількість молекул на основному рівні:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1+3\cdot\exp(-\dfrac{hc\omega_1}{kT})+3\cdot\exp(-\dfrac{hc\omega_2}{kT})+5\cdot\exp(-\dfrac{hc\omega_3}{kT})}.$$

Враховуючи, що $\dfrac{hc}{k} = \dfrac{6{,}626\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^{10}}{1{,}38\cdot10^{-23}} = 1{,}44$ (см·К), отримуємо:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1+3\exp(\dfrac{-1{,}44\cdot1000}{2000})+3\exp(\dfrac{-1{,}44\cdot1500}{2000})+5\exp(\dfrac{-1{,}44\cdot2000}{2000})} = 0{,}214.$$

Для вищих енергетичних рівнів:

$$\frac{N_1}{N}=\frac{3\cdot\exp(\frac{-1,44\cdot1000}{2000})}{1+3\exp(\frac{-1,44\cdot1000}{2000})+3\exp(\frac{-1,44\cdot1500}{2000})+5\exp(\frac{-1,44\cdot2000}{2000})}=0,313;$$

$$\frac{N_2}{N}=0,219;\quad \frac{N_3}{N}=0,254.$$

Середню енергію молекули знаходять за формулою:

$$\bar{\varepsilon}=\sum_{i=0}^{3}\varepsilon_i\frac{N_i}{N}=0+1000\cdot0,214+1500\cdot0,313+2000\cdot0,254=1191,5\ \ (\text{см}^{-1})$$

***Завдання.***

**1**. Знайдіть найбільш імовірний розподіл 6 молекул по 3 коміркам та термодинамічну імовірність цього розподілу.

($W=90$)

**2**. Десять молекул можуть знаходитись на енергетичних рівнях з відносними значеннями енергії $\varepsilon$, $2\varepsilon$, $3\varepsilon$ та $4\varepsilon$. Повна енергія системи становить $20\varepsilon$. Знайдіть можливі розподіли молекул по енергетичних рівнях в такій системі та підрахуйте їх термодинамічні імовірності. (Всього можливо 14 таких розподілів)

**3**. Молекула може знаходитись на одному з двох рівнів з енергіями 0 і 100 см$^{-1}$. Яка імовірність того, що молекула буде знаходитись на нижньому рівні при 25°С?

(0,619)

**4**. Молекула може знаходитись на одному з двох рівнів з енергіями 0 і 600 см$^{-1}$. При якій температурі на верхньому рівні буде вдвічі менше молекул, ніж на нижньому?

(1248 К)

**5**. Розрахувати температуру, при якій 10 % молекул в системі будуть знаходитись в першому збудженому електронному стані, якщо він характеризується енергією на 40 кДж·моль$^{-1}$ вищою за енергію основного стану.

(2190 К)

**6**. Розрахуйте температуру, при якій 30 % частинок будуть знаходитись в першому збудженому електронному стані, якщо

різниця між цим збудженим станом і основним станом становить 0,025 еВ ($1\,\text{åÂ} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж).

(342,5 К)

**7**. В рівноважній суміші α– та β–глюкози вміст ізомеру β–глюкози складає 64 % при температурі 25 °С. Оцініть енергію, необхідну для переходу одного ізомеру в інший.

(1425 Дж·моль$^{-1}$)

**8**. Розрахуйте співвідношення між заселеностями невироджених основного та першого збудженого рівня при 500 К, якщо при температурі 298 К воно складає 0,1.

(0,254)

**9**. Розрахуйте співвідношення між заселеностями невироджених основного та збудженого електронних рівнів молекули а) при 25°С; б) при 1000°С, якщо різниця між ними становить 1 еВ.

( а)$1{,}1849 \cdot 10^{-17}$; б) $1{,}0906 \cdot 10^{-4}$ )

**10**. Молекула може знаходитись на основному рівні з нульовою енергією або на виродженому трикратно рівні з енергією $\varepsilon$. При якій температурі

а) всі молекули будуть знаходитись на нижньому рівні;

б) кількість молекул на нижньому рівні буде дорівнювати кількості молекул на верхніх рівнях?

( а) 0 К; б) $\varepsilon/(k\ln 3)$ К )

**11**. Молекула може знаходитись на основному рівні з нульовою енергією або на виродженому трикратно рівні з енергією $\varepsilon$. Знайти середню енергію молекули при а) дуже низьких температурах; б) дуже високих температурах.

( а) 0; б) $3\varepsilon/4$ )

**12**. Молекула може знаходитись на трьох енергетичних рівнях: не виродженому, трикратно та п’ятикратно виродженому. При деякій температурі ($T$) на всіх цих рівнях буде знаходитись однакове число молекул. Обчисліть енергії цих рівнів, якщо енергію нижнього рівня прийняти за 0.

( $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = kT\ln 3$, $\varepsilon_2 = kT\ln 5$ )

**13**. Розрахуйте імовірність знаходження атомарної сірки в основному і збудженому електронних станах при температурі 1000 К, використовуючи дані, що наведені у таблиці:

| Електронний терм | Енергія ($см^{-1}$) | Виродженість |
|---|---|---|
| $^3P_2$ | 0 | 5 |
| $^3P_1$ | 396,1 | 3 |
| $^3P_0$ | 573,7 | 1 |
| $^1D_2$ | 9238,6 | 5 |

(0,701; 0,238)

**14**. Обчисліть середнє значення електронної енергії атомарної сірки при температурах 1000 та 1500 К, використовуючи дані, наведені в задачі 13.

(129,4 $см^{-1}$; 161,16 $см^{-1}$)

## 9.2. **Молекулярні суми станів ідеального газу.**

Енергія молекул ідеального газу складається із поступальної та внутрішньомолекулярної енергії. Остання, в свою чергу, складається із енергій обертального, коливального рухів, а також ядерної та електронної енергій молекули.

В першому наближенні можна записати вираз:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вн.мол}} = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{оберт}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{елект}} + \varepsilon_{\text{ядер}}$$

Ми говоримо про наближення, тому що насправді різні моди руху не зовсім незалежні одна від одної. Наприклад, і обертальні, і особливо коливальні рухи молекули досить сильно залежать від того, в якому електронному стані вона знаходиться. Але для багатьох практичних цілей (для розрахунків в системах, що знаходяться при низьких та середніх температурах і складаються із стабільних молекул) таке наближення дає добрі результати.

Тоді можемо записати, що:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{оберт}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{елект}} \cdot Q_{\text{ядер}} \qquad (9.26)$$

Енергії, що відповідають різним видам руху, помітно відрізняються між собою за порядком величини, різними також є енергії переходу між сусідніми рівнями.

Наприклад, для поступального руху різниця між сусідніми енергетичними рівнями становить ~ $10^{-28}$ Дж і енергетичний спектр поступального руху є квазібезперервним. В таблиці 1 наведено основні енергетичні характеристики переходів між сусідніми рівнями для різних видів внутрішньомолекулярного руху і вказано діапазон електромагнітного випромінювання, яке відповідає таким переходам.

Таблиця 1. **Властивості різних видів енергії**

| Вид енергії | Ядерна | Електронна | Коливальна | Обертальна |
|---|---|---|---|---|
| Енергія переходу, $см^{-1}$ | $10^{10}$ | $10^4 \div 10^5$ | $10^3 \div 10^4$ | $10^0 \div 10^1$ |
| Енергія переходу, $Дж \cdot моль^{-1}$ | $10^{11}$ | $10^5 \div 10^6$ | $10^4 \div 10^5$ | $10^1 \div 10^2$ |
| Довжина хвилі | $10^{-3}$ нм | $10^2 \div 10^3$ нм | $10^3 \div 10^4$ нм | $10^0 \div 10^1$ мм |
| Діапазон випромінювання | γ-промені | УФ, видиме | ІЧ | мікрохвилі |

Відповідно відрізняються і внески окремих видів енергії в статистичну суму системи. Розглянемо способи розрахунку окремих сум станів для різних видів руху.

**Поступальна сума станів.**

Знайдемо поступальну суму станів для молекули ідеального одноатомного газу, що знаходиться в контейнері об'ємом V, лінійні розміри контейнера $L_X$, $L_Y$, $L_Z$.

Будемо розглядати поступальний рух молекули в квантово-механічному наближенні. Тоді, енергетичні рівні частинки, яка рухається поступально вздовж осі X, задаються виразом:

$$\varepsilon_{i(X)} = i^2 (h^2 / 8mL_X^2), \qquad (9.27)$$

де $h$ – стала Планка ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), $m$ – маса частинки, $i$ – квантове число поступального рівня енергії, яке набуває значення 1, 2, 3 і т.д.

Вираз (9.27) є розв'язком рівняння Шредінгера для випадку "нескінченої прямокутної ями" (тобто, потенціальна енергія частинки дорівнює 0, коли вона рухається в межах від 0 до $L_X$, і потенціальна енергія зростає до нескінченості, коли частинка стикається із стінкою). В нашому випадку стінкою потенціальної ями є стінки контейнеру.

Підставимо вираз (9.27) в формулу (9.23) для розрахунку статистичної суми. Враховуючи, що для рівнів поступальної енергії $g_i = 1$, для молекулярної статистичної суми поступального руху вздовж осі X отримуємо :

$$Q_X = \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-i^2 h^2 / 8kTmL_X^2). \qquad (9.28)$$

В контейнері розміру звичайної лабораторної посудини енергетичні рівні розташовані дуже щільно, тому навіть за найнижчих експериментально доступних температур величина $\Delta\varepsilon \ll kT$ і суму (9.28) можна замінити інтегралом:

$$Q_X = \int_0^{\infty} \exp(-i^2 h^2 / 8kTmL_X^2)\, di. \qquad (9.29)$$

Розширення межі інтегрування до $j = 0$ вносить похибку, якою можна знехтувати, але при цьому переводить інтеграл в стандартну форму. Табличний інтеграл $\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \left(\sqrt{\pi}/2\right) a^{-1/2}$. Отже, з (9.29) отримуємо:

$$Q_X = \left(\sqrt{\pi}/2\right)\left(h^2/8mL_X^2kT\right)^{-1/2} = \frac{\left(2\pi mkT\right)^{1/2}}{h}L_X\,. \qquad (9.30)$$

Оскільки поступальна енергія молекули є сумою незалежних складових кінетичної енергії в трьох вимірах ($\varepsilon_i = \varepsilon_{i(X)} + \varepsilon_{i(Y)} + \varepsilon_{i(Z)}$), то для загальної статистичної суми поступального руху $Q_{\text{пост}}$ можемо записати:

$$Q_{\text{пост}} = Q_X Q_Y Q_Z\,, \qquad (9.31)$$

де вирази для $Q_Y$ та $Q_Z$ будуть аналогічними (9.30), але замість $L_X$ вони міститимуть $L_Y$ та $L_Z$, відповідно. Остаточно для $Q_{\text{пост}}$ матимемо:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}}{h^3}L_X L_Y L_Z = \frac{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}}{h^3}V\,. \qquad (9.32)$$

Зверніть увагу, що молекулярна статистична сума поступального руху залежить від об'єму контейнера $V$. Величина поступальної статистичної суми із підвищенням температури зростає майже до нескінченості, оскільки для молекули стає доступною надзвичайно велика кількість квантових станів. Так, для молекули кисню в посудині об'ємом 100 см$^3$ вже при кімнатній температурі $Q_{\text{пост}} \approx 2{\cdot}10^{28}$.

Зазначимо, що в ряді практично важливих застосувань статистичного підходу, наприклад, для описання елементарних актів хімічної реакції в теорії перехідного стану, для розрахунку поступальної суми частинки використовується дещо інша модель. В ній простір, в якому рухаються частинки, вважається поділеним на окремі комірки (так званий ***комірчастий*** простір). В моделі комірчастого простору приймається, що кожна частинка рухається у своїй обмеженій області простору (комірці) об'ємом $v$, що є коректним відображенням реалій існування активного комплексу. Статистична сума поступального руху $q_{пост}$ для такої моделі розраховується, відповідно, за формулою:

$$q_{\text{пост}} = \frac{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}}{h^3}v\,. \qquad (9.33)$$

Якщо прийняти, що об'єм, який припадає на одну частинку, становить $v = V/N$, то статистична сума $q_{\text{пост}} = Q_{\text{пост}}/N$. Так, для

молекули кисню, яка рухається в межах лише “своєї” області простору і знаходиться за нормального тиску і кімнатної температури в тій самій посудині об’ємом 100 см$^3$, статистична сума $q_{\text{ïîñò}}$ становитиме приблизно $2\cdot10^{28}/2{,}5\cdot10^{21}=8\cdot10^{6}$.

**Обертальна сума станів**

Обертальну суму станів для двохатомної молекули в найпростішому наближенні можна розрахувати, якщо молекули описувати моделлю жорсткого ротатора. В цій моделі, яка описує лінійні молекули з постійними між’ядерними відстанями, рівні енергії задаються виразом:

$$\varepsilon_J=\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)\,, \qquad (9.34)$$

де $I$ – момент інерції молекули, $J$ – обертальне квантове число. Величину $h/8\pi^2 Ic$ (де $c$ – швидкість світла, $3\cdot10^{10}$ см/с) часто позначають літерою ***B*** і називають ***обертальною сталою*** молекули (її розмірність – см$^{-1}$). Тоді формула (9.34) набуває вигляду:

$$\varepsilon_J=hcBJ(J+1)\,. \qquad (9.35)$$

Енергія того чи іншого обертального рівня залежить від квантового числа $J$. Для кожної величини $J$ є $(2J+1)$ станів з однаковою енергією, інакше кажучи, ступінь виродженості кожного рівня $g_J=2J+1$. Тоді для молекулярної статистичної суми обертального руху отримуємо:

$$Q_{\text{об}}=\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left(\frac{hcB}{kT}J(J+1)\right). \qquad (9.36)$$

При дуже низьких температурах статистичну суму можна знаходити безпосереднім сумуванням для тих рівнів, які виявляються заселеними. Але, враховуючи, що обертальні рівні молекул розташовані достатньо близько один від одного, при кімнатній і більш високих температурах сумування можна заміняти інтегруванням, оскільки виявляються заселеними досить багато рівнів, розташованих на невеликій відстані один від одного. Так, для молекул HCl, $N_2$, $J_2$ обертальні сталі становлять, відповідно, 10, 6; 2,00 та 0,04 см$^{-1}$, а величина $kT\approx200$ см$^{-1}$ при кімнатній температурі. В цьому випадку заміна сумування інтегруванням не вносить помітної похибки в кінцевий результат для обертальної статистичної суми.

За умовну межу, до якої статистичну суму знаходять безпосереднім сумуванням, можна прийняти ***характеристичну температуру*** обертального руху $\theta_{об}$**,** яка розраховується за формулою:

$$\theta_{об} = \frac{hcB}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}. \qquad (9.37)$$

Найвищу характеристичну температуру має молекула водню, яка є найлегшою і має найменший момент інерції порівняно з іншими двохатомними молекулами. Для неї $\theta_{об}$ становить приблизно 85 К. Для порівняння: молекули HCl та HJ мають характеристичні температури 15 К і 9 К, відповідно.

Отже, для достатньо високих температур ($T \gg \theta_{об}$) можемо записати :

$$Q_{об} = \int_0^\infty (2J+1)\exp(-\frac{hcB}{kT}J(J+1))dJ. \qquad (9.38)$$

Вводячи заміну $y = J(J+1)$, дістаємо $dy = (2J+1)dJ$. Тоді

$$Q_{об} = \int_0^\infty \exp(-\frac{hcB}{kT}y)dy = -\frac{kT}{hcB}\exp(-\frac{hcB}{kT}y)\Big|_0^\infty = \frac{kT}{hcB}. \qquad (9.39)$$

На цьому етапі слід прийняти до уваги той факт, що не всі значення квантового числа $J$ можуть бути реалізовані для будь-якої молекули. Так, гомоядерні двохатомні молекули можуть перебувати в станах або тільки з парними значеннями $J$, або тільки з непарними. Це зменшує загальну кількість станів, в яких може перебувати молекула. Щоб врахувати це, в формулу для статистичної суми в високотемпературному наближенні вводять ***число симетрії*** $\sigma$, яке дорівнює 1 у випадку гетероядерних молекул, або 2 – для гомоядерних. Остаточно маємо:

$$Q_{об} = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}. \qquad (9.40)$$

Для багатоатомних молекул формули для розрахунку коливальної статистичної суми складніші і відрізняються для молекул з різною геометрією. Загальна формула для жорсткої молекули, що має три різні моменти інерції $I_X$, $I_Y$, $I_Z$ відносно трьох взаємно перпендикулярних осей може бути записана таким чином:

$$Q_{об} = \left(\sqrt{\pi}/\sigma\right)\left(\frac{8\pi^2 I_X kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_Y kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_Z kT}{h^2}\right)^{1/2} \text{ або,} \qquad (9.41)$$

$$Q_{об} = \left(\sqrt{\pi}/\sigma\right)\left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(I_X I_Y I_Z\right)^{1/2}. \qquad (9.42)$$

В даному випадку число симетрії $\sigma$ підраховується як кількість нерозрізнюваних орієнтацій молекули, які можуть бути отримані при обертальних операціях симетрії. Воно становить 12 у випадку бензолу і метану, 4 для етену, 3 для аміаку і трихлорметану.

Наведемо числові значення $Q_{об}$ для деяких молекул при кімнатній температурі: 19,6 (HCl); 43,1 ($H_2O$); 36,3 ($CH_4$); 424 ($Cl_2$); 660,8 ($C_2H_4$). Отже, чим більша молекула і чим більший момент інерції вона має, тим більше обертальних рівнів енергії заселено, а отже тим більша і обертальна статистична сума. Зауважимо, що типові значення для обертальної суми на багато порядків менші, ніж для поступальної.

**Коливальна сума станів**

Коливальна сума станів у випадку двохатомної молекули може бути досить просто розрахована в першому наближенні, якщо вважати, що коливальне збудження не надто велике і коливання можна описати моделлю простого гармонійного осцилятора. Тоді коливальні рівні енергії задаються виразом:

$$\varepsilon_{кол} = nh\nu = nhc\omega, \qquad (9.43)$$

де $\nu$ – частота коливань (в $с^{-1}$) гармонійного осцилятора, $\omega$ – спектроскопічна частота коливань (в $см^{-1}$), $n$ – коливальне квантове число, енергія коливання з $n = 0$ прийнята за рівень відліку. Коливальні рівні енергії невироджені, їх статистична вага рівна 1.

$$Q_{кол} = \sum_{n=0}^{\infty}\exp(-nh\nu/kT) = 1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + ... = \\ = 1 + x + x^2 + ... \qquad (9.44)$$

Цей ряд являє собою геометричну прогресію, знаменник якої меньше одиниці. Отже, цей ряд сходиться до величини $1/(1-x)$ .Значить, для коливальної суми можемо записати:

$$Q_{кол} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \qquad (9.45)$$

Багатоатомні молекули мають кілька мод нормальних коливань ( $3n-6$ для нелінійної або $3n-5$ для лінійної $n$-атомної молекули). Для них наближений розрахунок молекулярної статистичної суми можна проводити в припущенні, що ці моди незалежні одна від одної. Тоді загальна енергія коливань молекули може бути представлена у вигляді суми енергій окремих коливальних рухів, і, відповідно, статистична сума буде являти собою добуток внесків кожного окремого коливання:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{j=1}^{3n-6} Q_j = \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{1}{1-\exp(-h\nu_j/kT)} . \qquad (9.46)$$

Коливання в молекулі прийнято описувати або частотою $\nu$ ( $\omega$ ) цих коливань, або ***характеристичною температурою*** коливань $\theta_{кол}$ , яка визначається формулою $\theta_{кол} = h\nu/k$ . В багатьох молекулах коливальні частоти (а значить і характеристичні температури) досить високі, і при температурах порядка кімнатної $Q_{кол}$ майже дорівнює 1. Це означає, що коливальний рух практично не збуджений, і всі молекули перебувають в основному коливальному стані.

Проаналізуємо, які значення може приймати $Q_{кол}$ при різних температурах.

1) $\theta_{\text{кол}} \gg T$ . Тоді $\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \ll 1$ , а $Q_{\text{кол}} \approx 1$.

Тобто, коливання, яке характеризується високою частотою при низьких температурах не збуджене.

2) $\theta_{\text{кол}} \ll T$ . Тоді $\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \approx 1-\theta_{\text{кол}}/T$ , а

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1-1+\theta_{\text{кол}}/T} = \frac{T}{\theta_{\text{кол}}} = \frac{kT}{h\nu} . \qquad (9.47)$$

Практично, враховуючи типові значення частот коливань в газоподібних молекулах, цей випадок при температурах нижче 1000 К зустрічається досить рідко.

3) $\theta_{\text{кол}} \approx T$ . У випадку середніх температур розрахунки проводять за формулою (9.45).

Розрахуємо, наприклад, $Q_{кол}$ для молекули $J_2$, для якої $\omega = 214$ см$^{-1}$. Для неї $\theta_{\text{кол}} = hc\omega/k$ становитиме 308 К. Розрахунок за формулою (9.46) дає: при температурі 298 К $Q_{\text{кол}} = 1{,}6$ ; при 1000 К $Q_{\text{кол}} = 3{,}77$ .

Розрахунок у високотемпературному наближенні за рівнянням (9.46) в останньому випадку дає $Q_{\text{кол}} = 3,25$. Різниця між точним і наближеним розрахунком становить більше, ніж 14 %. Тобто, при цій температурі для розрахунків ще не бажано використовувати високотемпературне наближення. Для молекул $J_2$ при 1000 К заселені перші 3–4 коливальних рівні.

**Електронна сума станів**

Відстань між електронними енергетичними рівнями зазвичай досить велика, тому всі експоненти $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ у виразі для статсуми майже не відрізняються від 0, крім основного стану, енергія якого приймається звичайно за нуль відліку. Отже, маємо:

$$Q_{\text{елект}} = g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) = g_0 \qquad (9.48)$$

Як правило виродженість основного електронного стану для більшості атомів і молекул дорівнює 1. Але основний стан може бути і виродженим, як це має місце, наприклад, для атомів лужних металів. Для них основний стан дублетний, і за відсутності магнітного поля $g_0 = 2$.

Деякі молекули, що мають неспарені електрони, також можуть мати вироджені основні стани. Наприклад для NO $g_0 = 2$, для $O_2$ $g_0 = 3$.

Деякі молекули мають також збуджені електронні рівні, які розташовані досить низько. Наприклад, в молекулі NO, перший збуджений електронний рівень лежить лише на 121 $см^{-1}$ вище основного, і також є двічі виродженим. В таких випадках електронна статистична сума розраховується безпосереднім сумуванням за формулою (9.23).

Що стосується рівнів ядерної енергії, то для статистичної суми можемо записати $Q_{\text{ядер}} = g_{\text{ядер}}$, як правило ця величина дорівнює 1. За звичайних умов переходи між рівнями ядерної енергії молекул не відбуваються.

## 9.3. Зв'язок термодинамічних функцій ідеального газу із молекулярною статистичною сумою

Як вже відмічалося в другому розділі, через молекулярну статистичну суму можна виразити всі термодинамічні властивості

ідеального газу. Продемонструємо, як це можна зробити.

Почнемо із внутрішньої енергії ідеального газу. Скористаємось виразом (9.24), провівши попередньо одну математичну операцію, а саме: візьмемо похідну по температурі від молекулярної статистичної суми:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \sum_i \exp\left(-\varepsilon_i/kT\right)\left(-\varepsilon_i/k\right)\left(-1/T^2\right) = \frac{\sum_i \varepsilon_i \exp\left(-\varepsilon_i/kT\right)}{kT^2} \quad (9.49)$$

Тепер можна записати вираз (9.24) у вигляді:

$$U = \frac{N}{Q}\sum_i \varepsilon_i \exp\left(-\varepsilon_i/kT\right) = \frac{N}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V kT^2 = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (9.50)$$

Це і є формула, яка пов'язує внутрішню енергію ідеального газу з кількістю станів, які доступні для молекули цього газу за даних умов.

Для ентропії ідеального газу з формули (9.18), враховуючи, що $\beta = 1/kT$ отримуємо такий вираз:

$$S = \frac{U}{T} + kN\ln Q = NkT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + kN\ln Q. \quad (9.51)$$

Тоді для вільної енергії Гельмгольца маємо:

$$A = U - TS = -kNT\ln Q. \quad (9.52)$$

Для тиску можемо записати:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kNT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T. \quad (9.53)$$

Також можна вивести вирази для інших термодинамічних функцій, таких як теплоємності при сталому тиску і об'ємі, ентальпія, вільна енергія Гіббса тощо. Про деякі з цих функцій ми ще будемо згадувати в наступному розділі, присвяченому внескам окремих видів руху в термодинамічні функції системи.

Всі ці формули пов'язують відповідні термодинамічні функції **із *молекулярною сумою станів***, яка ***вказує на кількість станів, доступну для молекули*** системи за певних умов. Але їх можна переписати і дещо в іншому вигляді, вносячи множник $N$ під знак логарифму і враховуючи, що $N\ln Q = \ln Q^N$, а $N\left(\partial \ln Q/\partial x\right)_y = \left(\partial \ln Q^N/\partial x\right)_y$. Тоді формули, скажімо, для

внутрішньої енергії або ентропії ідеального газу матимуть, відповідно, такий вигляд:

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q^N}{\partial T} \right)_V \tag{9.54}$$

та $$S = kT \left( \frac{\partial \ln Q^N}{\partial T} \right)_V + k \ln Q^N . \tag{9.55}$$

Вирази, записані в такій формі, підкреслюють ***зв'язок термодинамічних функцій*** ідеального газу із ***загальною кількістю станів, доступною для системи в цілому***. Справді, якщо для однієї молекули доступно $Q$ станів, а кожний стан однієї молекули може сполучатись із будь-яким станом іншої молекули, то загальна кількість станів всіх молекул системи, або системи в цілому, становитиме $Q^N$.

Наведені вище формули дозволяють розраховувати термодинамічні властивості ідеального газу, виходячи лише з відомостей про будову молекул (тобто мас атомів, порядку їх сполучення в молекулі, міжатомних відстаней, валентних кутів, частот коливань тощо). Крім того, оскільки статистичну суму можна факторизувати на окремі множники у відповідності із різними видами руху (9.27), то і формули (9.50) – (9.53) можна розписати для окремих видів руху із урахуванням відповідних статистичних сум. Загальні термодинамічні функції ідеального газу після цього знаходять як суму окремих внесків.

Слід відзначити, що наведені формули були б повністю коректними, якби ми розглядали систему локалізованих частинок, кожна з яких рухається лише в межах своєї частки простору. Тоді ці молекули були б розрізнюваними (як, наприклад, в кристалі, всі частинки якого фіксовані в вузлах кристалічної решітки). Однак, молекули ідеального газу рухаються насправді в одній і тій самій області простору $V$, і в той же час вони є нерозрізнюваними. Перестановки між нерозрізнюваними частинками (їх кількість дорівнює $N!$) нових станів не дають. Отже загальну кількість станів системи $Q^N$ треба зменшити в стільки разів, скільки буде зустрічатися один і той же стан, тобто в $N!$ разів.

Якщо послідовно дотримуватись методу Больцмана, в якому молекули вважаються розрізнюваними, то відповідне зменшення можна було б обґрунтувати таким чином: молекули, які рухаються в тій самій області простору потрапляють в одну “просторову комірку”, перестановки частинок в межах якої, за Больцманом, нових станів не дають.

Слід підкреслити також, що таке зменшення загальної кількості станів системи відбувається за рахунок поступального руху молекул. Саме поступальний рух в межах однієї області простору забезпечує нерозрізнюваність частинок. І саме поступальна сума станів молекули залежить від об’єму $V$, в якому рухаються частинки. Оскільки молекулярна статистична сума має властивість факторизації на окремі внески (9.27), то зменшення в $N!$ разів величини $Q^N$ для загальної суми відбувається за рахунок внеску $Q^N_{\text{пост}}$. Всі інші внески в статичну суму залишаються незмінними, тому що вони не пов’язані з перестановками частинок між собою. Отже, ***формули (9.50) – (9.53)*** використовуються в незмінному вигляді для ***розрахунку обертального, коливального та електронного внесків*** в термодинамічні функції.

Для того, щоб отримати вирази для термодинамічних функцій поступального руху, знайдемо спочатку деякі допоміжні величини, а саме:

$$\ln\frac{Q^N_{\text{пост}}}{\text{N}!} = N\ln Q_{\text{пост}} - N\ln N + N = N\ln\frac{Q_{\text{пост}}e}{N}, \tag{9.56}$$

$$\left(\frac{\partial\ln\left(Q^N_{\text{пост}}/\text{N}!\right)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\ln\left(N\ln Q_{\text{пост}} - N\ln N + N\right)}{\partial T}\right)_V = N\left(\frac{\partial\ln Q_{\text{пост}}}{\partial T}\right)_V \tag{9.57}$$

(Тут було використано наближену формулу $\ln N! \approx N\ln N - N$). Ділення на $N!$ не впливає на ті внески, які містять похідні від логарифму статистичної суми по температурі (або об’єму). Змінюються лише ті, які містять просто $\ln Q_{\text{пост}}$ – в них з’являється множник $e/N$ під логарифмом.

Отже, ***формули для термодинамічних функцій поступального руху*** матимуть вигляд:

$$U_{\text{пост}} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V , \tag{9.58}$$

$$S_{\text{пост}} = NkT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V + kN \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N} , \tag{9.59}$$

$$A_{\text{пост}} = -kNT \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N} , \tag{9.60}$$

$$P = -\left( \frac{\partial A_{\text{пост}}}{\partial V} \right)_T = kNT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial V} \right)_T . \tag{9.61}$$

Зауважимо, що формули (9.58) та (9.61) збігаються із формулами (9.50) та (9.53), відповідно. ***Рівняння (9.58) – (9.61***) також застосовуються ***для визначення сумарних термодинамічних функцій через повну статистичну суму молекули*** $Q$. В останньому випадку $Q_{\text{пост}}$ в цих формулах слід замінити на $Q$.

Крім того, формули (9.58) – (9.61) можна також представити в іншому вигляді через молекулярну суму станів $q_{\text{пост}}$ (формула 9.33) для частинки, яка рухається в комірчастому просторі (при цьому враховуємо, що $q_{\text{пост}} = Q_{\text{пост}} / N$):

$$U_{\text{пост}} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V , \tag{9.62}$$

$$S_{\text{пост}} = NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V + kN \ln q_{\text{пост}} e , \tag{9.63}$$

$$A_{\text{пост}} = -kNT \ln q_{\text{пост}} e . \tag{9.64}$$

За якими формулами вести розрахунки термодинамічних властивостей речовин, (9.58) – (9.60) чи (9.62) – (9.64), – це питання власних вподобань та зручності прийняття моделі неперервного або комірчастого простору в тому чи іншому випадку. Зауважимо лише, що в окремих випадках, як, наприклад, при розрахунках за теорією перехідного стану, слід користуватись виключно величиною $q_{\text{пост}}$. При цьому в формулах (9.63) і (9.64) множення її на $e$ скасовується, оскільки частинки розглядаються як такі, що рухаються кожна в межах своєї просторової комірки, і перестановки між ними не враховуються.

Нагадаємо ще раз, що від об'єму залежить лише поступальна частина загальної молекулярної статистичної суми. Отже, часткова похідна від загальної статистичної суми по об'єму $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$ дорівнює $\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial V}\right)_T$. Якщо в виразі (9.61) для тиску взяти похідну в явному вигляді ($\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$), ми отримаємо рівняння стану ідеального газу:

$$PV = NkT \tag{9.65}$$

**Внески різних видів руху в термодинамічні властивості ідеального газу**

Будь-яку мольну термодинамічну властивість ідеального газу можна представити у вигляді суми внесків, кожен з яких відповідає окремому виду руху: поступальному, обертальному і т.д.

Наприклад для мольної внутрішньої енергії ідеального газу можемо записати:

$$U_M - U_{M0} = U_{M\ \text{пост}} + U_{M\ \text{кол}} + U_{M\ \text{об}} + U_{M\ \text{елект}}, \tag{9.66}$$

де $U_{M0}$ – внутрішня енергія 1 молю ідеального газу при температурі 0 К; це той рівень, який приймається за нульовий, і від якого ведеться відлік енергії. Можна показати, що величина $U_{M0}$ входить в рівняння для визначення таких термодинамічних функцій як внутрішня енергія, ентальпія, вільні енергії Гіббса і Гельмгольца. Так, для вільної енергії Гельмгольца вираз матиме вигляд:

$$A_M - U_{M0} = A_{M\ \text{пост}} + A_{M\ \text{кол}} + A_{M\ \text{об}} + A_{M\ \text{елект}}. \tag{9.67}$$

А такі величини як ентропія і теплоємність від вибору значення $U_{M0}$ не залежать, тобто при розрахунку за відповідними формулами ми отримуємо абсолютне значення цих функцій. Для ентропії, наприклад, вираз матиме вигляд:

$$S_M = S_{M\ \text{пост}} + S_{M\ \text{кол}} + S_{M\ \text{об}} + S_{M\ \text{елект}}. \tag{9.68}$$

Загальна процедура розрахунку внеску певного руху в мольну термодинамічну функцію ідеального газу полягає в тому, щоб взяти

формулу для відповідної властивості з попереднього розділу, і замінити в ній $kN$ на $R$, а $N$ під логарифмом на $N_A$.

Розглянемо, наприклад, ентропію ідеального одноатомного газу. Внески в неї дають лише поступальний та електронний рухи. Користуючись формулами (9.51) та (9.59) для обчислення ентропії, а також враховуючи вирази (9.32) та (9.48) для поступальної і електронної молекулярних статистичних сум, можемо записати:

$$S_{M\ \text{пост}} = R\ln\frac{Q_{\text{пост}}e}{N_A} + RT\left(\frac{\partial \ln Q_{пост}}{\partial T}\right)_V = \\ = R\ln\frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} + R + RT\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{1}{T}\right) = R\ln\frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} + \frac{5}{2}R, \tag{9.69}$$

$$S_{M\ \text{елект}} = R\ln Q_{\text{елект}} = R\ln g_0, \tag{9.70}$$

$$S_M = S_{M\ \text{пост}} + S_{M\ \text{елект}} = R\ln\left(\frac{g_0\left(2\pi mkT\right)^{3/2}}{N_A h^3}\frac{RT}{P}\right) + \frac{5}{2}R = \\ = R\ln g_0 + \frac{3}{2}R\ln M + \frac{5}{2}R\ln T - R\ln P + const, \tag{9.71}$$

де $M$ – молярна маса газу, а $\text{const} = -9,67$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, якщо $M$ виражено в г·моль$^{-1}$, а $P$ – в атмосферах.

Рівняння (9.71) – це ***формула Закура-Тетроде***, яка дозволяє з великою точністю розраховувати ентропії одноатомних газів за відсутності електронного збудження, тобто при температурах, що не є надто високими. За цією ж формулою розраховуються поступальні внески в ентропію багатоатомних газів.

Тепер розглянемо внески різних видів руху у внутрішню енергію та теплоємність $C_V$ ідеального газу. При розгляді окремих видів руху було показано, що за певних умов, а саме за умови можливості застосування до того чи іншого руху високотемпературного наближення, статистичну суму для поступального, обертального або коливального рухів можна виразити у вигляді

$$Q_i = \text{const}\cdot T^{\alpha}. \tag{9.72}$$

Тоді внесок певного виду руху у мольну внутрішню енергію ідеального газу можна записати як

$$U_{M\ i} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left( \frac{\partial \ln T^\alpha}{\partial T} \right)_V = \alpha RT^2 \cdot \frac{1}{T} = \alpha RT\ , \qquad (9.73)$$

а у теплоємність, відповідно, як

$$C_{V,i} = \left( \frac{\partial U_{Mi}}{\partial T} \right)_V = \alpha R\ . \qquad (9.74)$$

Формули (9.73) та (9.74) фактично виражають ***принцип рівного розподілу енергії по ступенях вільності***. Дійсно, застосуємо ці формули до конкретних видів руху.

а) <u>*Поступальний рух*</u>. У випадку одновимірного поступального руху, як було показано у розділі 4.1, $Q_{\text{пост},i} \approx T^{1/2}$ ($\alpha = 1/2$), а отже середня мольна внутрішня енергія, що припадає на кожний ступінь вільності поступального руху становить $\frac{1}{2}RT$ (або $\frac{1}{2}kT$ в розрахунку на одну молекулу).

Для тривимірного поступального руху $\alpha = 3/2$, як це випливає з (9.32). Отже, $U_{M\ \text{пост}} = \frac{3}{2}RT$, а $C_{V,\text{пост}} = \frac{3}{2}R$.

б) <u>*Обертальний рух*</u>. Для двохатомної молекули, яка має 2 обертальні ступені вільності, $Q_{\text{об}} \approx T$, і відповідно, $U_{M\ \text{об}} = RT$ ( по $\frac{1}{2}RT$ на кожен ступінь вільності) , а $C_{V,\text{об}} = R$.

Для багатоатомної нелінійної молекули, яка має три обертальних ступеня вільності, $Q_{\text{об}} \approx T^{3/2}$ ($\alpha = 3/2$), $U_{M\ \text{об}} = \frac{3}{2}RT$ і $C_{V,\text{об}} = \frac{3}{2}R$.

в) <u>*Коливальний рух*</u>. Раніше було показано (9.46), що якщо для певного коливання виконується високотемпературне наближення, то $Q_{\text{кол}} \sim T$. Відповідно, на одне повністю збуджене коливання молекули припадає мольна енергія $U_{M\ \text{кол}} = RT$ (або $kT$ на одну молекулу) і $C_{V,\text{кол}} = R$. Справа в тому, що енергія коливання складається з кінетичної енергії осцилятора та з його потенціальної енергії, і кожен з цих двох внесків дорівнює в середньому $(1/2)kT$. В

цьому відмінність коливального руху від обертального та поступального, які мають лише кінетичні складові.

Ще раз наголосимо, що принцип рівного розподілу можна використовувати для того чи іншого руху лише у випадку, коли $\varepsilon_{\text{руху}} \ll kT$ і квантові ефекти можна не враховувати (тобто вважати енергетичний спектр квазібезперервним).

Останній умові найрідше задовольняє коливальний рух. Мольна внутрішня енергія коливального руху для дискретного спектра матиме вигляд:

$$U_{M\ \text{кол}} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{1-\exp(-\theta_{\text{кол}}/T)} =$$

$$= RT^2 \cdot \left(1-\exp(-\theta_{\text{кол}}/T)\right) \cdot \frac{(-1)}{\left(1-\exp(-\theta_{\text{кол}}/T)\right)^2} \cdot (-1) \cdot \exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \cdot \frac{(-1)(-\theta_{\text{кол}})}{T^2} =$$

$$= \frac{R\theta_{\text{кол}} \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)}{1-\exp(-\theta_{\text{кол}}/T)} = \frac{R\theta_{\text{кол}}}{\exp(\theta_{\text{кол}}/T)-1}. \qquad (9.75)$$

А для теплоємності можемо записати

$$C_{V,\text{кол}} = \left( \frac{\partial U_{M\ \text{кол}}}{\partial T} \right)_V = R \frac{\left(\theta_{\text{кол}}/T\right)^2 \exp(\theta_{\text{кол}}/T)}{\left(\exp(\theta_{\text{кол}}/T)-1\right)^2} \qquad (9.76)$$

Зазначимо, що коли $\theta_{\text{кол}} << T$, тоді $\exp\left(\theta_{\text{кол}}/T\right) \approx 1 + \theta_{\text{кол}}/T$, і з (9.75) та (9.76) ми отримуємо $U_{M\ \text{кол}} = RT$ і $C_{V,\text{кол}} = R$, що повністю узгоджується із принципом рівномірного розподілу.

Загальну теплоємність газу можна розрахувати сумуванням внесків поступального руху, обертань та коливань. В деяких випадках існує також електронний внесок в теплоємність, але їм зазвичай нехтують, оскільки електронні рівні розташовані далеко один від одного. При дуже низьких температурах теплоємність газів становить $3/2R$, що означає, що внесок в накопичення енергії дає лише поступальний рух, а для коливань і обертань зайнятий лише найнижчий стан. По мірі підвищення температури від $T << \theta_{\text{об}}$ до $T >> \theta_{\text{об}}$ збуджується все більше обертальних рівнів, і внесок обертального руху в теплоємність зростає від 0 до максимальної величини $1/2R \cdot f_{\text{об}}$, де $f_{\text{об}}$ – кількість обертальних ступенів вільності. Молекулярні коливання починають вносити помітний

внесок в теплоємність тільки при температурах, достатньо високих для їх збудження.

Оцінимо, наприклад, теплоємність водяної пари при температурі 100 °С. При цій температурі є активними поступальні і обертальні моди руху молекул $H_2O$. Молекули води мають три поступальні і три обертальні ступені вільності. Хвильові числа коливань лежать в межах 1500–3500 см$^{-1}$, що значно більше $kT$ ( $kT \approx 200$ см$^{-1}$). Отже, внеском коливань в теплоємність можна фактично знехтувати. Остаточно для теплоємності маємо: $C_V = 1/2\,R(f_{\text{пост}} + f_{\text{об}} + 0) = 1/2\,R(3+3) = 3R = 24{,}9$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.
Експериментальне значення становить 26,1 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, що є непоганим узгодженням, враховуючи наближений характер оцінки.

**Задачі до підрозділів 9.2 і 9.3.**

***Приклади розв'язку завдань.***

**Приклад 1**. Визначити молекулярну поступальну суму станів СО, якщо 1 моль газу міститься в контейнері при тиску 1,0133·10$^5$ Па і температурі 500 К.
*Розв'язок*. Поступальна сума станів обчислюється за формулою (9.32).

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{RT}{P}$$

Зручніше переписати цей вираз, помноживши чисельник і знаменник на $N_A^{3/2}$, з тим, щоб в формулу підставляти молярну масу в кг·моль$^{-1}$. Константи зручно об'єднати і розрахувати всі разом. Крім того, для проведення подальших статистичних розрахунків (див. Розділ 5) буває зручно порахувати $\ln Q_{\text{пост}}$, а вже з нього, якщо потрібно, розрахувати $Q_{\text{пост}}$.

$$\ln Q_{\text{пост}} = \ln\left( \frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_a^{3/2}} \cdot (M)^{3/2} \cdot \frac{T^{5/2}}{P} \right) =$$

$$\ln\left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_a^{3/2}}\right) + \frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - \ln P.$$

Якщо підставити у перший доданок цієї формули відповідні константи, отримуємо такий вираз для розрахунку поступальної суми станів:

$$\ln Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - \ln P + 72{,}9775$$

Таким чином:

$$\ln Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2}\ln(0{,}028) + \frac{5}{2}\ln(500) - \ln\left(1{,}0133\cdot 10^5\right) + 72{,}9775 = 71{,}6239,$$

звідки $Q_{пост} = 1{,}276\cdot 10^{31}$.

Також можна порахувати молекулярну статистичну суму $q_{\text{пост}}$, для молекули, яка рухається в межах “своєї” комірки простору:

$$q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot\frac{V}{N_A} = \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} = 2{,}120\cdot 10^7.$$

Подальший розрахунок термодинамічних властивостей можна проводити, користуючись будь-якою з цих статистичних сум (див. Розділ 5).

**Приклад 2.** В обертальному спектрі комбінаційного розсіювання молекули CO присутні лінії з такими хвильовими числами:

| $J$ | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\omega$, см$^{-1}$ | 27,00 | 30,98 | 34,80 | 38,65 | 42,50 | 46,40 | 50,25 |

( $J$ – обертальне квантове число). Визначте момент інерції для молекули CO.

*Розв’язок*. Знайдемо різницю енергій між ( $J+1$) та $J$ обертальними рівнями, використавши вираз (9.35):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = hcB(J+1)(J+2) - hcBJ(J+1) = 2hcB(J+1).$$

З іншого боку, $\Delta\varepsilon = hc\omega_{KP}$,

де $\omega_{KP}$ – зсув частоти комбінаційного розсіювання. Звідси маємо:

$$\Delta\omega_{KP} = \omega_{J+1} - \omega_J = 2B(J+1-J) = 2B$$

Різниця між сусідніми хвильовими числами становить: 3,98; 3,82; 3,85; 3,85; 3,9; 3,85 см$^{-1}$. Середнє значення $\overline{\Delta\omega}_{кр}$ = 3,875 см$^{-1}$.

Отже, $B = 1{,}9375$ см$^{-1}$. $I = h/8\pi^2 Bc = 1{,}4438 \cdot 10^{-46}$ (кг·м$^2$).

**Приклад 3**. Визначити обертальну суму станів для СО при 500 К, якщо табличне значення моменту інерції для СО рівне $I = 14{,}49 \cdot 10^{-47}$ кг·м$^2$.

*Розв'язок*: Сума станів для двохатомної молекули при достатньо високій температурі обчислюється з формулою (9.40).

$$Q_{об} = \frac{8\pi^2 kIT}{\sigma \cdot h^2}.$$

В логарифмічній формі:

$$\ln Q_{об} = \ln\left(\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right) + \ln I + \ln T - \ln\sigma = 104{,}408 + \ln I + \ln T - \ln\sigma$$

Молекула гетероядерна, тому для неї $\sigma = 1$.

$$\ln Q_{об} = 104{,}525 + \ln\left(14{,}49 \cdot 10^{-47}\right) + \ln 500 - \ln 1 = 5{,}192$$

звідки $Q_{об} = 179{,}83$

**Приклад 4.** Вивести формулу для ентальпії ідеального газу. Чи будуть відрізнятись формули, виражені через відповідні статистичні суми, для розрахунку поступального та внутрішньомолекулярних внесків в ентальпію ідеального газу?

*Розв'язок.* З класичної термодинаміки маємо $H = U + PV$. Підставляємо вирази для $U$ і $PV$ через статистичну суму (формули (9.50) та (9.65)), отримуємо:

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + kNT.$$

Формули для розрахунку внесків в ентальпію не відрізняються для поступального та внутрішньомолекулярних рухів, тому що вираз містить лише похідні від $\ln Q$.

**Приклад 5.** Вивести формулу для визначення вільної енергії Гіббса ідеального газу через повну молекулярну статистичну суму. Чи відрізняються в цьому випадку вирази для розрахунку відповідних внесків поступального та внутрішньомолекулярних рухів?

*Розв'язок.* Для вільної енергії Гіббса маємо $G = A + PV$. Вираз для $A$ через статистичну суму містить просто $\ln Q$. Отже, в цьому випадку вираз для $G$ через повну статистичну суму молекули матиме вигляд (використовуємо формули виду (9.60) та (9.65)):

$$G = -kNT \ln \frac{Q\,e}{N} + kNT = -kNT \ln \frac{Q}{N}.$$

Вираз для поступального внеску у вільну енергію:

$$G = -kNT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N}.$$

Вираз для внутрішньомолекулярних внесків у вільну енергію:

$$G = -kNT \ln Q_{\text{вн.мол}} + kNT.$$

**Приклад 6.** Розрахувати поступальний, обертальний, коливальний та електронний внески у мольну ентропію СО при нормальному тиску і температурі 500 К. Момент інерції молекули СО становить $14{,}49 \cdot 10^{-47}$ кг·м$^2$, число симетрії $\sigma = 1$, а характеристична температура коливань дорівнює 3122 К.

*Розв'язок*. Внесок поступального і електронного рухів в ентропію СО визначаємо за формулою Закура-Тетроде:

$$S_{\text{пост}} = R \ln g_0 + 3/2 R \ln M + 5/2 R \ln T - R \ln P - 9{,}67 =$$
$$= 0 + 3/2 \cdot 8{,}314 \cdot \ln 28 + 5/2 \cdot 8{,}314 \cdot \ln 500 - 9{,}67 = 161{,}06 \text{ Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}.$$

Внесок обертального руху знаходимо за формулою (9.51), враховуючи, що шукаємо мольну властивість:

$$S_{\text{об}} = RT \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{об}}}{\partial T} \right)_V + R \ln Q_{\text{об}} =$$
$$= R\left( T \cdot 1/T + \ln\left(8\pi^2 k/h^2\right) + \ln I + \ln T - \ln \sigma \right) =$$
$$= 8{,}314 \cdot \left(1 + 104{,}525 + \ln 14{,}49^{-47} + \ln 500 - 0\right) = 51{,}48 \text{ Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}.$$

Знаходячи внесок коливального руху, враховуємо, що $Q_{\text{кол}} = 1/\left(1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)\right) = 1{,}002$, а також знайдену в (9.75) похідну

$\left(\partial \ln Q_{\text{кол}}/\partial T\right)_V$, і отримуємо:

$$S_{\text{кол}} = RT\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V + R\ln Q_{\text{кол}} = \frac{R\theta_{\text{кол}}/T}{\exp(\theta_{\text{кол}}/T)-1} + R\ln Q_{\text{кол}} =$$

$$= R\cdot\left(\frac{3122/500}{\exp(3122/500)-1} + \ln 1{,}002\right) = 0{,}118\ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Основний внесок в ентропію СО дають поступальний і обертальний рухи.

**Приклад 7.** Розрахувати мольну теплоємність $C_V$ парів води при температурі 1000 К, якщо відомі частоти трьох коливань молекули води – 1595, 3657 та 3756 см$^{-1}$. Молекули води перебувають при цій температурі в основному електронному стані.

*Розв'язок*. Внески поступального і обертального рухів в теплоємність парів води при цій температурі можна оцінити за принципом рівномірного розподілу енергії по ступенях вільності, і вони становитимуть:

$C_{V\ \text{пост}} = 3/2R$ і $C_{V\ \text{об}} = 3/2R$ (молекули води мають 3 обертальні ступені вільності).

Для розрахунку коливального внеску в теплоємність спочатку знайдемо характеристичні температури коливань для молекули $H_2O$:

$$\theta_{1\text{кол}} = \frac{hc\omega_1}{k} = 2297\ \text{К};\quad \theta_{2\text{кол}} = 5268\ \text{К};\ \theta_{3\text{кол}} = 5410\ \text{К}.$$

Коливальну складову теплоємності знаходимо за допомогою формули (9.76):

$$C_{V,\text{кол}} = \sum_i R\frac{\left(\theta_{i\ \text{кол}}/T\right)^2\exp(\theta_{i\ \text{кол}}/T)}{\left(\exp(\theta_{i\ \text{кол}}/T)-1\right)^2} =$$

$$= R\cdot\left(\frac{2{,}297^2\exp 2{,}297}{\left(\exp 2{,}297-1\right)^2} + \frac{5{,}268^2\exp 5{,}268}{\left(\exp 5{,}268-1\right)^2} + \frac{5{,}410^2\exp 5{,}410}{\left(\exp 5{,}410-1\right)^2}\right) =$$

$$= 8{,}314\cdot(0{,}656+0{,}145+0{,}132) = 7{,}757\ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Повна теплоємність води становить:

$$C_V = 3/2\,R + 3/2\,R + 7,757 = 32,70 \text{ Дж·моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

**Приклад 8**. Визначте мольні енергії Гіббса і Гельмгольца газоподібного азоту при температурі 500 К і тиску 1 атм, якщо обертальна стала для азоту $B = 2,00$ см$^{-1}$, а частота коливання становить 2360 см$^{-1}$.

*Розв'язок*. Знаходимо молекулярні поступальну, обертальну і коливальну статистичні суми $N_2$:

$$\ln Q_{\text{пост}} = \ln\left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_a^{3/2}}\right) + 3/2\ln M + 5/2\ln T - \ln P =$$

$$= 72,9775 + 3/2\ln 0,028 + 5/2\ln 500 - \ln(1,0133\cdot 10^5) = 71,624;$$

$$\ln Q_{\text{об}} = \ln(k/hc) + \ln T - \ln B - \ln\sigma = -0,365 + \ln 500 - \ln 2,00 - \ln 2 = 4,463;$$

$$\ln Q_{\text{кол}} = \ln\left[1/\left(1 - \exp(-hc\omega/kT)\right)\right] \approx \ln 1.$$

Для повної молекулярної статистичної суми отримуємо:

$$\ln Q = \ln Q_{\text{пост}} + \ln Q_{\text{об}} = 76,087.$$

Тепер розраховуємо вільну енергію Гельмгольца

$$A_M - U_{M0} = -RT\ln\frac{Q\cdot e}{N_A} = -8,314\cdot 500\cdot(76,087 + 1 - \ln 6,02\cdot 10^{23}) = -92834$$

Дж·моль$^{-1}$ і також вільну енергію Гіббса

$$G_M - U_{M0} = -RT\ln\frac{Q}{N_A} = -8,314\cdot 500\cdot(76,087 - \ln 6,02\cdot 10^{23}) = -88677$$

Дж·моль$^{-1}$.

***Завдання.***

**1**. Визначити молекулярну поступальну суму станів для $CH_3OH$ при тиску $1,013\cdot 10^5$ Па та температурі 500 К.

($1,56\cdot 10^{31}$)

**2**. Визначити поступальну суму станів $I_2$ при тиску 5 атм та температурі 350 К. Як вона зміниться а) при збільшені температури у 2 рази; б) при збільшені тиску у 2 рази?

($2,857\cdot 10^{31}$; а) збільшиться в ~5,66 раз;
б) зменшиться в 2 рази)

**3**. Розрахуйте молекулярну поступальну суму для $O_2$ при температурі 100°С і нормальному тиску, якщо відомо, що поступальна сума станів Не при 0°С і такому ж тиску становить $1{,}52\cdot10^{29}$.

($7{,}51\cdot10^{30}$)

**4**. Оцініть "характеристичну температуру" поступального руху для азоту, який знаходиться в контейнері об'ємом $3\cdot3\cdot3$ м$^3$ (це поняття вводиться аналогічно характеристичним температурам обертального і коливального рухів).

($9{,}5\cdot10^{-21}$ К)

**5**. Розрахуйте обертальну суму станів HCl при кімнатній температурі методом безпосереднього сумування за формулою (9.36) і у високотемпературному наближенні. Який висновок можна зробити? Обертальна стала HCl становить 10,59 см$^{-1}$.

(19,9; 19,6)

**6**. Розрахуйте молекулярну обертальну суму для $F_2$ при температурі 0°С, якщо відомо, що обертальна сума для $Cl_2$ при температурі 298 К дорівнює 424. Між'ядерна відстань в молекулі $F_2$ в 1,4 рази менша, ніж для хлору.

(108)

**7**. Визначити обертальну суму станів $I_2$ при температурі 350 К, якщо момент інерції для молекули йоду дорівнює $7{,}49\cdot10^{-45}$ кг·м$^2$. Як вона зміниться при збільшені температури у 2 рази?

($3{,}252\cdot10^3$; збільшиться у 2 рази)

**8**. Визначте заселеність обертального енергетичного рівня із квантовим числом $J=2$ молекули водню при температурі 600 К, якщо міжатомна відстань у ній дорівнює $7{,}41\cdot10^{-11}$ м. (Момент інерції жорсткої двохатомної молекули визначається як $I=m_1m_2r^2/(m_1+m_2)$, де $m_1$ та $m_2$ – маси атомів, що складають молекулу, $r$ – міжатомна відстань).

(0,609 )

**9**. Розгляньте заселеність $J$ обертального рівня молекули з відомою обертальною сталою B як функцію температури. При якій температурі ця заселеність максимальна?

( $T=hcBJ(J+1)/k$ )

**10**. При якому значені обертального квантового числа $J$ заселеність обертального рівня є максимальною серед усіх обертальних рівнів молекули CO при температурі 300 К? Момент інерції молекули CO становить $14{,}49\cdot10^{-47}$ кг·м$^2$. Молекула перебуває в основному електронному та коливальному стані.

(7)

**11**. Розрахувати коливальну суму станів для CO при температурі 500 К, якщо частота коливань в молекулі CO становить 2168 см$^{-1}$.

(1,0095)

**12**. Хвильові числа трьох нормальних коливань молекули води становлять 3656,7; 1594,8 та 3755,8 см$^{-1}$. Знайдіть коливальну статистичну суму молекули води при 298 К та при 1500 К.

(1,005; 1,353)

**13**. Розрахуйте імовірність знаходження молекули водню ( $\omega = 4400$ см$^{-1}$) в основному коливальному рівні при 1700 К.

(0,976)

**14**. Починаючи з якого коливального рівня в молекулі $Cl_2$ його заселеність при температурі 1000 К буде менше а) 1 %; б) 10 %? Молекула хлору характеризується частотою коливань 560 см$^{-1}$.

(5;3)

**15**. Молекула NO має двічі вироджений основний електронний стан і двічі вироджений збуджений стан, що розташований вище основного на 121 см$^{-1}$. Розрахуйте електронну суму станів при 50 К і 500 К.

( 2,06; 3,41)

**16**. Розрахуйте заселеність першого збудженого електронного рівня молекули NO при 298 К та при 1000 К. Для розрахунку скористайтесь даними в умові попереднього завдання №15.

(0,358; 0,457)

**17**. Виведіть формулу для розрахунку $C_V$ через повну молекулярну статистичну суму.

**18**. Обчисліть поступальний внесок в мольну ентропію аміаку при температурі 500 К і тиску 1 атм. Як зміниться цей внесок при збільшенні в два рази а) температури; б) тиску?

(154,82 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; 169,24 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; 149,07 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**19**. Обчисліть обертальний внесок в мольну ентропію аміаку при температурі 500 К, якщо добуток моментів інерції відносно трьох осей координат становить $I_X I_Y I_Z = 3{,}587 \cdot 10^{-140}$ (кг·м$^2$)$^3$, а число симетрії $\sigma = 3$. Як зміниться цей внесок при збільшенні температури в 2 рази?

(54,4 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; 63,05 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**20**. Обчисліть коливальний внесок в мольну ентропію аміаку при 500 К, якщо молекула має такі характеристичні температури коливань: 1366,8; 2340,6 (двічі вироджене); 4954,3 (двічі вироджене) та 4781,2 К. Як зміниться цей внесок при збільшенні температури в два рази?

(3,04 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; 13,02 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**21**. У якого з газів – кисню чи водню – більша ентропія за однакових умов і чому?

($O_2$)

**22**. Обчисліть, за якого тиску мольна ентропія атомарного йоду при температурі 2000 К становитиме 208,7 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Вважайте, що атоми знаходяться в основному електронному стані ( $g_0 = 4$ ).

(4 атм)

**23**. Обертальний внесок в ентропію деякого газу, молекули якого лінійні, становить 33,7 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ при 300 К. Чому дорівнює цей внесок при 450 К?

(37,07 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**24**. Обертальний внесок в мольну ентропію СО становить 56,37, а поступальний – 164,12 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Знайдіть при яких температурі і тиску знаходиться цей газ. Знайдіть мольну ентропію газу в цих умовах.

(900 К; 3 атм; 221,7 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**25**. Розрахуйте, при якій температурі внесок коливального руху в мольну внутрішню енергію молекули $U - U_0$ становитиме $RT$, якщо характеристична частота коливань становить 2360 см$^{-1}$.

($T$ >3399 К)

**26**. Розрахуйте відсотковий внесок коливального руху в мольну ізохорну теплоємність СО при температурах 500 К та 1000 К, якщо характеристична температура коливання становить 3122 К.

(3%; 15,8%)

**27**. Порівняйте мольні ізохорні теплоємності води та $CO_2$ при температурі 298 К, припускаючи можливість знехтувати внесками коливального та електронного рухів. Поясніть різницю.

(3*R*; 5/2 *R*)

**28**. Порівняйте мольну ізобарну теплоємність Kr, $F_2$ та $C_2H_4$ при температурі 298 К, якщо електронними і коливальними внесками в теплоємність при цій температурі можна знехтувати.

(5/2 *R*; 7/2 *R*; 4*R*)

**29**. Зробіть висновок про структуру $CO_2$ та $SO_2$, ґрунтуючись на таких даних. При 300 К коливальна складова мольної теплоємності $CO_2$ на 1,47 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ більша, ніж у $SO_2$; $C_P(CO_2) = 37{,}15$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, а $C_P(SO_2) = 39{,}84$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

($CO_2$ – лінійна молекула, а $SO_2$ – нелінійна)

**30**. Розрахуйте внески поступального, обертального та коливального рухів у мольну ізохорну теплоємність $CO_2$ при температурі 298 К, якщо молекула $CO_2$ є лінійною (обертальна стала $B = 0{,}39$ см$^{-1}$) та має коливання з частотами 667; 1334 та 2350 см$^{-1}$. Як зміняться ці величини, якщо підвищити температуру на 200 К?

(при 298 К - 3/2 *R*; *R*; 7,69 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)
(при 498 К - 3/2 *R*; *R*; 13,58 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**31.** Для деяких молекул різниця між основним та першим збудженим електронними рівнями є величиною меншою $kT$, тому слід враховувати електронні внески у термодинамічні функції таких молекул. Покажіть, що електронний внесок в теплоємність в цьому випадку можна обчислювати за формулою

$$C_{V\ \text{ел}} = Rg_0 g_1 \left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(-\varepsilon_i/kT\right)}{\left(g_0 + g_1 \exp(-\varepsilon_i/kT)\right)^2}.$$

**32**. Молекула NO має двічі вироджений основний і двічі вироджений електронно-збуджений стани, різниця між якими становить 121 см$^{-1}$. Розрахуйте електронний внесок в теплоємність цієї молекули при 50 К, 298 К і 500 К.

(2,94; 0,654 та 0,244 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**33.** Обчисліть повну суму станів, мольну внутрішню енергію, ентропію та мольну ізохорну теплоємність $O_2$ при 500 К та тиску 1 атм, якщо обертальна стала $B = 1{,}45$ см$^{-1}$, а характеристична частота

коливань $\omega = 1580$ см$^{-1}$. Молекули кисню знаходяться в основному електронному стані ( $g_0 = 3$).

( $Q_{пост} = 1{,}56 \cdot 10^{31}$; $Q_{об} = 119{,}73$; $Q_{кол} \approx 1$; $Q_{елект} = 3$;
10,393 кДж; 171,87 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; 20,785 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

**34**. Розрахуйте мольні ентропію, внутрішню енергію, ентальпію та вільні енергії Гіббса і Гельмгольца для парів молекулярного йоду при температурі 500 К і тиску 5 атм. Обертальна стала $B = 0{,}0374$ см$^{-1}$; характеристична частота коливань $\omega = 214$ см$^{-1}$.

(271,2 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; 13,4 кДж·моль$^{-1}$;
17,6 кДж·моль$^{-1}$; –118,0 кДж·моль$^{-1}$; –122,2 кДж·моль$^{-1}$).

**35**. Поступальний внесок в мольну величину $G - U_0$ для кисню становить (-111,844) кДж·моль$^{-1}$, а обертальний дорівнює (–23,258) кДж·моль$^{-1}$. Вкажіть, при яких зовнішніх умовах знаходиться газ. Розрахуйте його мольні ентропію та вільну енергію Гіббса за цих умов.

(700 К; 2 атм; 225,4 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; –136,65 кДж·моль$^{-1}$)

## 9.4. Розрахунок констант рівноваги для реакцій ідеальних газів

Розглянемо хімічну реакцію загального вигляду $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, де продукти і реагенти є ідеальними газами. Константа рівноваги $K_P$ для цієї реакції може бути виражена через відоме співвідношення:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P . \qquad (9.77)$$

В свою чергу $\Delta G^\circ$ для даної хімічної реакції дорівнює

$$\Delta G^\circ = \gamma G_C^o + \delta G_D^o - \alpha G_A^o - \beta G_B^o . \qquad (9.78)$$

Запишемо вираз для стандартної мольної вільної енергії компонента $i$ (див. приклад 5, розділ 9.2) із урахуванням рівня нульової енергії:

$$G_i^o = U_{i0}^o - RT \ln \frac{Q_i^o}{N_A} . \qquad (9.79)$$

Позначка ° біля $U_i$ та $Q_i$ означає, що ці величини відносяться до стандартного тиску $P = 1$ атм $= 101325$ Па. Тобто, при розрахунках молекулярної статистичної суми при обчисленні її поступальної

частини (лише вона залежить від тиску) треба підставити мольний об'єм газу при тиску 101325 Па. Таким чином, для наведеної реакції

$$\Delta G^\circ = \Delta U_0^\circ - RT \ln \frac{Q^{\circ\gamma}_C Q^{\circ\delta}_D}{Q^{\circ\alpha}_A Q^{\circ\beta}_B} - RT \ln N_A^{-(\gamma+\delta-\alpha-\beta)}, \qquad (9.80)$$

де $\Delta U^\circ{}_0 = \gamma U^\circ_{C0} + \delta U^\circ_{D0} - \alpha U^\circ_{A0} - \beta U^\circ_{B0}$. Тепер для константи рівноваги $K_P$ можемо записати:

$$K_P = \frac{Q^{\circ\gamma}_C Q^{\circ\delta}_D}{Q^{\circ\alpha}_A Q^{\circ\beta}_B} \cdot N_A^{-\Delta\nu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0^\circ}{RT}\right), \qquad (9.81)$$

де $\Delta\nu = \gamma + \delta - \alpha - \beta$.

За допомогою рівняння (9.82) можна розрахувати константи рівноваги для реакцій ідеальних газів, якщо для реагентів і продуктів реакції відомі такі величини: маси молекул, їх моменти інерції, частоти коливань, енергії електронних рівнів та їх ступені виродження, а також зміна $\Delta U^\circ{}_0$ в реакції при абсолютному нулі.

Можна також показати, що якщо бажано методом статистичної термодинаміки розрахувати концентраційну константу рівноваги $K_c$, то слід користуватися виразом:

$$K_C = \frac{Q_C^\gamma Q_D^\delta}{Q_A^\alpha Q_B^\beta} \cdot \left(\frac{1}{N_A V}\right)^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0}{RT}\right), \qquad (9.82)$$

де $Q_i^{\nu_i}$ – статистичні суми компонентів розраховані для об'єму $V$ ідеального газу. При розрахунках за останнім рівнянням об'єм обчислювальної роботи можна скоротити, якщо звернути увагу на те, що величини $V$ в знаменнику (9.86) і у виразі для кожної $Q_{\text{пост}}$ скорочуються.

**Задачі до підрозділу 9.4.**

***Приклади розв'язку завдань.***

**Приклад 1.** Розрахувати константу рівноваги $K_P$ для реакції $I_2 = 2I$ при температурі 1274 К, якщо відомі такі дані: молекулярні сталі $I_2$ ($\omega = 214{,}5$ см$^{-1}$; $B = 0{,}037$ см$^{-1}$; $g_0 = 1$); енергія дисоціації $I_2$ при 0 К (

$D_0 = 148{,}8$ кДж·моль$^{-1}$); виродженість основного електронного рівня атому I ( $g_0 = 4$ ). Збудженими електронними станами знехтувати.

*Розв'язок*.

Розраховуємо молекулярні статистичні функції молекули $I_2$ та атому I (див. приклад 1, розділ 9.2).

$$Q^\circ_{\text{пост}}(\mathrm{I}_2) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{RT}{P} =$$

$$= \frac{\left(2 \cdot 3{,}14 \cdot (0{,}254/6{,}02 \cdot 10^{23}) \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274\right)^{3/2}}{\left(6{,}626 \cdot 10^{-34}\right)^3} \cdot \frac{8{,}314 \cdot 1274}{1{,}013 \cdot 10^5} = 3{,}615 \cdot 10^{33}$$

$$Q_{\text{об}}(\mathrm{I}_2) = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274}{2 \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}037} = 11952\,;$$

$$Q_{\text{кол}}(\mathrm{I}_2) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 214{,}5}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274}\right)} = 4{,}65$$

;

$$Q_{\text{ел}}(\mathrm{I}_2) = g_0(\mathrm{I}_2) = 1\,;$$

$$Q^\circ_{\text{пост}}(\mathrm{I}) = Q^\circ_{\text{пост}}(\mathrm{I}_2) \cdot \left(\frac{m(\mathrm{I})}{m(\mathrm{I}_2)}\right)^{3/2} = 1{,}278 \cdot 10^{33}\,;$$

$$Q_{\text{ел}}(\mathrm{I}) = g_0(\mathrm{I}) = 4\,.$$

Для даної реакції $\Delta U^\circ_0 = D_0$. Підставляємо отримані величини в рівняння (9.85):

$$K_P = \frac{\left(Q^\circ_{\text{пост}}(\mathrm{I}) \cdot Q_{\text{ел}}(\mathrm{I})\right)^2}{Q^\circ_{\text{пост}}(\mathrm{I}_2) \cdot Q_{\text{об}}(\mathrm{I}_2) \cdot Q_{\text{кол}}(\mathrm{I}_2) Q_{\text{ел}}(\mathrm{I}_2)} \cdot N_A^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right) =$$

$$= \frac{\left(4 \cdot 1{,}278 \cdot 10^{33}\right)^2}{3{,}615 \cdot 10^{33} \cdot 11952 \cdot 4{,}65} \cdot \left(6{,}02 \cdot 10^{23}\right)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{148800}{8.314 \cdot 1274}\right) = 0{,}171.$$

Експериментальне дослідження рівноваги при цій температурі дало значення $K_P = 0{,}167$, отже експеримент і розрахунок узгоджуються між собою.

**Приклад 2.** Обчисліть $K_p$ для реакції $N_2 + O_2 = 2NO$ при $T$ = 600 K. Обертальні сталі: $B_{N_2}$=2,0, $B_{O_2}$=1,447, $B_{NO}$=1,705 см$^{-1}$. Характеристичні температури коливання $\theta_{N_2}$ = 3400, $\theta_{O_2}$ = 2278,2 $\theta_{NO}$ = 2759,5 K, $\Delta U°_0$ =180,3 кДж·моль$^{-1}$. Для молекули NO виродження основного рівня $g_0 = 2$, а наступного $g_1 = 2$, різниця між цими рівнями $\Delta E = 1{,}435$ кДж·моль$^{-1}$. Для $O_2$ $g_0 = 3$, а $g_1 = 1$, а $\Delta E$ = 94,1 кДж·моль$^{-1}$. Молекули азоту знаходяться в основному електронному стані $g_0 = 1$.

*Розв'язок*:
Для обчислення константи рівноваги реакції використаємо рівняння (9.81). Для спрощення розрахунків можна розділити статистичні суми кожного із компонентів на внески, зумовлені різними видами руху:

$$K_P = \frac{Q^2_{\text{пост NO}}}{Q_{\text{пост N}_2} Q_{\text{пост O}_2}} \cdot \frac{Q^2_{\text{об NO}}}{Q_{\text{об N}_2} Q_{\text{об O}_2}} \cdot \frac{Q^2_{\text{кол NO}}}{Q_{\text{кол N}_2} Q_{\text{кол O}_2}} \cdot \frac{Q^2_{\text{ел NO}}}{Q_{\text{ел N}_2} Q_{\text{ел O}_2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^o_0}{RT}\right)$$

Зважаючи на рівняння (9.32), відношення поступальних сум станів компонентів дорівнює відношенню їх молярних мас у степені 3/2:

$$\frac{Q^2_{\text{пост NO}}}{Q_{\text{пост N}_2} Q_{\text{пост O}_2}} = \frac{M^3_{\text{г NO}}}{M^{3/2}_{\text{г N}_2} M^{3/2}_{\text{г O}_2}} = \frac{30^3}{28^{1,5} \cdot 32^{1,5}} = 1{,}0067$$

Зважаючи на рівняння (9.40), відношення обертальних сум станів:

$$\frac{Q^2_{\text{об NO}}}{Q_{\text{об N}_2} Q_{\text{об O}_2}} = \frac{\sigma_{N_2} B_{N_2} \cdot \sigma_{O_2} B_{O_2}}{\sigma^2_{NO} B^2_{NO}} = \frac{2 \cdot 2{,}00 \cdot 2 \cdot 1.45}{1{,}71^2} = 3{,}967$$

Обчислені згідно з рівнянням (9.45) коливальні складові статистичної суми дорівнюють: $Q_{\text{кол NO}} = 1{,}0102$, $Q_{\text{кол N}_2} = 1{,}0035$, $Q_{\text{кол O}_2} = 1{,}0230$.

Електронні складові статистичної суми розраховуються згідно з рівнянням (9.23):

$$Q_{\text{ел}NO} = g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) = 2 + 2 \cdot \exp\left(-\frac{1435}{8{,}314 \cdot 600}\right) = 3{,}50$$

$Q_{\text{ел } N_2} = 1$; $Q_{\text{ел } O_2} = 3$

Підставляючи отримані величини у вираз для $K_P$, маємо:

$$K_{P\ 600} = 1{,}0067 \cdot 3{,}967 \cdot \frac{1{,}0102^2}{1{,}0035 \cdot 1{,}0230} \cdot \frac{3{,}50^2}{1 \cdot 3} \exp\left(-\frac{180300}{8{,}314 \cdot 600}\right) = 3{,}26 \cdot 10^{-15}$$

**Приклад 3.** Розрахувати $K_P$ для реакції $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ при $T$ = 300 К. Ентальпія утворення аміаку при 0 К становить $\Delta U_0^o$ = (-38,95) кДж·моль$^{-1}$.. Характеристики обертального та коливального руху молекул наводяться в таблиці. Всі молекули знаходяться в основному, не виродженому електронному стані.

| | $I \cdot 10^{48}$, кг·м$^2$ | $\theta_{\text{кол}}$, К |
|---|---|---|
| $H_2$ | 4,60 | 6331 |
| $N_2$ | 140,2 | 3392,70 |
| $NH_3$ | 33,0 ( $I = \sqrt[3]{I_X I_Y I_Z}$ ), ( $\sigma = 3$ ) | 1367,0 (1); 2340,6 (2); 4781,2 (1); 4954,3 (2) |

*Розв'язок.*

Для цієї реакції, в якій кількість молів продуктів не співпадає із кількістю реагентів, згідно з рівнянням (9.81) запишемо:

$$K_P = \frac{Q^{\circ 2}_{NH_3}}{Q^{\circ}_{N_2} Q^{\circ 3}_{H_2}} \cdot N_A^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0^o}{RT}\right) =$$

$$= \frac{Q^{\circ 2}_{\text{пост } NH_3}}{Q^{\circ}_{\text{пост } N_2} Q^{\circ 3}_{\text{пост } H_2}} \cdot N_A^2 \cdot \frac{Q^{\circ 2}_{\text{об } NH_3}}{Q^{\circ}_{\text{об } N_2} Q^{\circ 3}_{\text{об } H_2}} \cdot \frac{Q^{\circ 2}_{\text{кол } NH_3}}{Q^{\circ}_{\text{кол } N_2} Q^{\circ 3}_{\text{кол } H_2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U_0^o}{RT}\right)$$

Обчислюємо відношення окремих внесків:

$$\frac{Q^{\circ 2}_{NH_3}}{Q^{\circ}_{N_2} Q^{\circ 3}_{H_2}} \cdot N_A^2 = \frac{(1{,}6845 \cdot 10^{30})^2}{3{,}5606 \cdot 10^{30} \cdot (6{,}7972 \cdot 10^{28})^3} \cdot (6{,}022 \cdot 10^{23})^2 = 9{,}210 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{Q^{\circ 2}_{\text{об NH}_3}}{Q^{\circ}_{\text{об N}_2} Q^{\circ 3}_{\text{об H}_2}} = \frac{71,9377^2}{52,1279 \cdot 1,6972^3} = 20,3069$$

$$\frac{Q^{\circ 2}_{\text{кол NH}_3}}{Q^{\circ}_{\text{кол N}_2} Q^{\circ 3}_{\text{кол H}_2}} = \frac{1,01144^2}{1,0 \cdot 1,0^3} = 1,023$$

$$K_P = 9,210 \cdot 10^{-10} \cdot 20,3069 \cdot 1,023 \cdot \exp(\tfrac{2 \cdot 38950}{8,314 \cdot 300}) = 7,0067 \cdot 10^5$$

***Завдання***

**1**. Визначте константу рівноваги $K_P$ для реакції $H_2 + I_2 = 2HJ$ при температурі а) 300 К та б) 700 К, якщо тепловий ефект даної реакції при 0 К $\Delta U_0^{\circ} = -8,2$ кДж·моль$^{-1}$. Молекулярні сталі речовин наведені в таблиці. Молекули за цих умов знаходяться в основному невиродженому електронному стані.

| | $I \cdot 10^{48}$, кг·м$^2$ | $\theta_{\text{ел}}$, К |
|---|---|---|
| $H_2$ | 4,60 | 6331 |
| $J_2$ | 7490 | 308,6 |
| HJ | 43,1 | 3324,5 |

(680,3; 58,7 )

**2**. Обчисліть $K_P$ для реакції $N_2 + O_2 = 2NO$ при температурах 1200 К. Обертальні сталі $B$ азоту, кисню та NO і характеристичні температури коливань наведені в таблиці. Тепловий ефект реакції при 0 К $\Delta U_0^{\circ} = 180,3$ кДж·моль$^{-1}$. Молекула NO має двічі вироджений основний і двічі вироджений перший збуджений електронні рівні, різниця між якими становить 1,4 кДж·моль$^{-1}$. Молекула $O_2$ має тричі вироджений основний і невироджений перший збуджений електронні рівні, різниця між ними становить 94,1 кДж·моль$^{-1}$. Молекули азоту знаходяться в основному електронному стані. Чи можна нехтувати електронним збудженням молекул?

| | $B$, см$^{-1}$ | $\theta_{\text{кол}}$, К |
|---|---|---|
| $N_2$ | 2,0 | 3400 |
| $O_2$ | 1,447 | 2278,2 |
| NO | 1,705 | 2759,5 |

( 2,6·10$^{-7}$)

**3**. Розрахуйте $K_P$ та $K_C$ для реакції $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ при температурі 500 К та 800 К. Молекулярні сталі наведені в таблиці.

Молекули знаходяться в основному невиродженому електронному стані. Ентальпія утворення аміаку при 0 К становить –38,95 кДж·моль$^{-1}$

| | $I \cdot 10^{48}$, кг·м$^2$ | $\theta_{кол}$, К |
|---|---|---|
| $H_2$ | 4,60 | 6331 |
| $N_2$ | 140,2 | 3392,70 |
| $NH_3$ | 33,0 ( $I = \sqrt[3]{I_X I_Y I_Z}$ ), ( $\sigma = 3$ ) | 1367,0 (1); 2340,6 (2); 4781,2 (1); 4954,3 (2) |

($K_P$ (атм$^{-2}$) : 0,142 ; 1,19·10$^{-5}$; $K_c$ ([моль/м$^3$]$^{-2}$): 2,39·10$^{-4}$; 5,1·10$^{-8}$)

**4**. Розрахуйте константу рівноваги $K_P$ для реакції дисоціації $AlCl = Al + Cl$ при температурах 2000 та 3000 К. Молекулярні сталі для AlCl: $B =$ 0,24 см$^{-1}$, $\omega = 479$ см$^{-1}$, $g_0 = 1$; для атому Al $g_0 = 2$, а для атому Cl $g_0 = 4$. Енергія дисоціації AlCl при абсолютному нулі $\Delta U_0^o = 497,9$ кДж·моль$^{-1}$. Враховуйте тільки основні електронні стани молекул.

(1,1·10$^{-8}$; 3,0·10$^{-4}$)

**5**. Визначте $K_P$ для реакції $H_2 + Cl = HCl + H$ при температурі 250 та 500 К, якщо виродження основного електронного стану для атому H рівне 2, а для Cl - 4. Тепловий ефект реакції при абсолютному нулі $\Delta U_0^o = 4,8$ кДж·моль$^{-1}$. Молекулярні сталі наведені в таблиці. Збудженими електронними станами можна знехтувати.

| | $\omega_{кол}$, см$^{-1}$ | $B$, см$^{-1}$ |
|---|---|---|
| $H_2$ | 4405 | 60,86 |
| HCl | 2991 | 10,59 |

(0,2104; 0,6675)

**6**. Визначте константу рівноваги $K_C$ для реакції $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ при температурі 300 та 500 К. Відповідні дані наведені в таблиці. Тепловий ефект реакції при абсолютному нулі $\Delta U_0^o = -184,2$ кДж·моль$^{-1}$. Молекули за цих умов знаходяться в основному невиродженому електронному стані.

| | $I \cdot 10^{48}$, кг·м$^2$ | $\theta_{кол}$, К |
|---|---|---|
| $H_2$ | 4,6 | 6331 |
| $Cl_2$ | 1250 | 806 |
| HCl | 26,0 | 4303 |

(1,50·10$^{33}$; 1,90·10$^{20}$)

**7**. Розрахуйте константи рівноваги $K_P$ і $K_C$ для реакції $Cl + Cl = Cl_2$ при 273 К та 573 К. Молекулярні сталі для $Cl_2$: $B = 0,224$ см$^{-1}$,

$\theta_{êî ë} = 806$ К, $g_0 = 1$, для атома Cl $g_0 = 4$. Збудженими електронними станами знехтуйте. Енергія дисоціації $Cl_2$ при 0 К становить 239,2 кДж·моль$^{-1}$.

($K_P$ (атм$^{-1}$) : 6,979·10$^{40}$; 3,138·10$^{16}$; $K_C$ ([моль·м$^{-3}$]$^{-2}$): 1,563·10$^{39}$; 1,475·10$^{15}$)

**8**. Розрахуйте константу рівноваги $K_P$ для реакції $H_2 + J_2 = 2HJ$ при температурі 700 К. Молекулярні сталі наведені в таблиці**.** Теплота реакції при абсолютному нулі становить (–8,2) кДж·моль$^{-1}$. Збудженими електронними станами знехтуйте.

| | $I \cdot 10^{47}$, кг·м$^2$ | $\omega_{кол}$, см$^{-1}$ |
|---|---|---|
| $H_2$ | 0,46 | 4405 |
| $J_2$ | 749 | 214 |
| HJ | 4,31 | 2309 |

(58,7)

**Список використаної літератури**


1. **Даниэльс Ф., Олберти Р.А**. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 646 с.
2. **Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А.** и др. Задачи по физической химии. – М.: Экзамен, 2003. –318 с.
3. **Еремин Е.Н**. Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1978. – 387 с.
4. **Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.** Физическая химия. – М.: Металлургия, 2001.– 688 с.
5. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 576 с.
6. **Кудряшов И.В., Киселева Е.В., Каретников Г.С.** Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1985. – 456 с.
7. Курс физической химии /под ред. **Я.И. Герасимова**, в 2 т. – М.: Химия,. т. I –1970. – 592с.; т. II – 1973. – 623с.
8. **Лебідь В.І.** Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
9. **Пригожин И., Кондепуди Д.** Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. – 462 с.
10. **Смирнова Н.А.** Методы статистической термодинамики в физической химии. – М., Высшая школа, 1982. – 456 с.
11. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. – М., Высшая школа, 1999. – 527 с.
12. **Товбин М.В**. Физическая химия. – К.: Вища школа, 1975. – 488 с.
13. Физическая химия /под ред. **К.С. Краснова**, в 2 т. – М., Высшая школа, 2001. – т. 1 – 512 с.; т. 2 – 319 с.
14. **Эткинс П**. Физическая химия в 2 т. – М.: Мир, 1980. – т. 1 – 580 с.; т. 2 – 584 с.
15. **Яцимирський В.К**. Фізична хімія. – К.: Перун, 2007. – 512с.

# ДОДАТКИ

## Додаток 1. Одиниці виміру фізичних величин.

| Величина | Одиниця виміру в системі СІ | Зв'язок з іншими одиницями |
|---|---|---|
| Кількість речовини | моль (моль) | 1 моль = $10^{-3}$ кмоль = $10^{3}$ ммоль |
| Довжина | метр (м) | 1 м = 100 см = $10^{6}$ мк = $10^{9}$ нм = $10^{10}$ Å |
| Об'єм | метр$^3$ (м$^3$) | 1 м$^3$ = $10^{3}$ л = $10^{6}$ см$^3$ |
| Маса | кілограм (кг) | 1 кг = $10^{3}$ г = $10^{6}$ мг |
| Тиск | паскаль (Па) | 1 Торр = 1 мм.рт.ст = 133,32 Па<br>1 атм = 101325 Па = 760 Торр<br>1 бар = $10^{5}$ Па = 0,987 атм = 750 Торр<br>1 мПа = $10^{3}$ кПа = $10^{6}$ Па |
| Температура | кельвін (К) | 1 С$^{o}$ = 273,16 + 1 К |
| Енергія | джоуль (Дж) | 1 Дж = 0,2390 кал = $10^{-3}$ кДж |

## Додаток 2. Фундаментальні фізичні постійні.

| Величина | Символ | Значення | Розмірність (СІ) |
|---|---|---|---|
| Число Авогадро | $N_A$ | $6{,}02214 \cdot 10^{23}$ | моль$^{-1}$ |
| Константа Больцмана | k | $1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ | Дж·К$^{-1}$ |
| Газова постійна | R | 8,31451<br>1,98722<br>0,082058 | Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$<br>кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$<br>л·атм·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ |
| Стандартне прискорення вільного падіння | g | 9,80665 | м·с$^{-2}$ |

**Додаток 3. Математичний мінімум.**

**Натуральний логарифм та показникова функція $e^x$**

1. $\ln(xy) = \ln x + \ln y$;
2. $\ln(x/y) = \ln x - \ln y$;
3. $\ln(x)^y = y \cdot \ln x$;
4. $\ln(1) = 0$;
5. $\ln\left(1/x\right) = -\ln(x)$;
6. $\ln(e) = 1$;
7. $\ln(x) = \ln(10) \cdot \lg(x) = 2{,}303 \cdot \lg x$;

1. $e^{x+y} = e^x \cdot e^y$;
2. $e^{x-y} = e^x / e^y$;
3. $\left(e^x\right)^y = e^{xy}$;
4. $e^0 = 1$;
5. $e^{-x} = 1/e^x$;
6. $e^{\ln x} = x$;
7. $e^x = 10^{x \cdot \lg e} = 10^{0{,}4343x}$;

**Властивості похідної, похідні простих функцій**

1. $f'(x) \equiv \dfrac{d}{dx} f(x) = \lim\limits_{\Delta x \to 0} \dfrac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}$;
2. $\left(\int f(x)dx\right)' = f(x)$
3. $\left(a \cdot f(x)\right)' = a \cdot f'(x)$;
4. $\left(f(x) + g(x)\right)' = f'(x) + g'(x)$;
5. $\left(f(x) \cdot g(x)\right)' = g(x) \cdot f'(x) + f(x) \cdot g'(x)$;
6. $\left(f(x)/g(x)\right)' = \dfrac{g(x) \cdot f'(x) - f(x) \cdot g'(x)}{\left(g(x)\right)^2}$;
7. $\left(f\left(g(x)\right)\right)' = f'(g) \cdot g'(x)$;
8. $\left(x^n\right)' = nx^{n-1}$;
9. $\left(e^x\right)' = e^x$;

$(\ln x)' = 1/x$;

**Властивості невизначеного інтегралу, прості невизначені інтеграли**

1. $\int f(x)dx = F(x) + C$, де $F(x)$ –це первісна для функції $f(x)$
2. $\int f'(x)dx = f(x) + C$
3. $\int a \cdot f(x)dx = a \cdot \int f(x)dx + C$;
4. $\int (f(x) + g(x))dx = \int f(x)dx + \int g(x)dx + C$;
5. $\int f(x) \cdot g'(x)dx = f(x) \cdot g(x) + \int f'(x) \cdot g(x)dx + C$;
6. $\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$ при $n \neq 1$;
7. $\int \frac{1}{(x+a)} dx = \ln|x+a| + C$;
8. $\int e^x dx = e^x + C$;
9. $\int \ln x dx = x \cdot \ln x - x + C$;

**Визначений інтеграл та його властивості.**

1. $\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(b)$
2. $\int_a^b f(x)dx = -\int_b^a f(x)dx$
3. $\int_a^b f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_c^b f(x)dx$
4. $\int_a^b a \cdot f(x) + b \cdot g(x)dx = a\int_a^c f(x)dx + b\int_c^b g(x)dx$
5. $\int_a^b f(x)dx = -\int_{u(a)}^{u(b)} f[x(u)](dx/du)du$

**Додаток 4. Таблиці термодинамічних даних.**

**Таблиця 1. Стандартні ($P_{зовн}$ = 1 атм) ентальпії плавлення та випаровування при температурі фазового переходу для деяких простих речовин та сполук.**

| ***Прості речовини*** | $T_{пл}$, К | $\Delta H^\circ_{пл}$, кДж·моль$^{-1}$ | $T_{кип}$, К | $\Delta H^\circ_{кип}$, кДж·моль$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ag | 1234 | 11,27 | 2485 | 254,0 |
| Bi | 544,5 | 10,9 | 1832 | 151,5 |
| $Br_2$ | 265,9 | 10,58 | 331,4 | 30,0 |
| Cd | 594,2 | 6,4 | 1038 | 99,87 |
| $Cl_2$ | 172 | 6,406 | 239 | 20,41 |
| Cu | 1356 | 13,01 | 2868 | 304 |
| Fe | 1808 | 15,5 | | |
| $H_2$ (*n*- $H_2$) | 13,9 | 0,117 | 20,3 | 0,900 |
| Hg | 234,3 | 2,295 | 629,9 | 59,11 |
| $N_2$ | 63,2 | 0,721 | 77,3 | 5,577 |
| $O_2$ | 54,3 | 0,444 | 90,2 | 6,819 |
| Pb | 600,5 | 4,772 | 2024 | 179,5 |
| Sn | 505,1 | 7,07 | 2960 | 290,4 |
| Zn | 692,7 | 7,28 | 1180 | 114,7 |
| | | | | |
| ***Неорганічні сполуки*** | $T_{пл}$, К | $\Delta H^\circ_{пл}$, кДж·моль$^{-1}$ | $T_{кип}$, К | $\Delta H^\circ_{кип}$, кДж·моль$^{-1}$ |
| $CCl_4$ | 250,3 | 2,47 | 349,9 | 30,0 |
| $CO_2$ | 216,6* | 7,95 | | |
| $CS_2$ | 161,2 | 4,39 | 319,2 | 26,7 |
| $H_2O$ | 273,15 | 6,01 | 373,15 | 40,66 |
| $NH_3$ | 195,4 | 5,65 | 239,7 | 23,35 |
| $SnBr_4$ | 304 | 11,9 | 478 | 43,5 |
| | | | | |
| ***Органічні сполуки*** | $T_{пл}$, К | $\Delta H^\circ_{пл}$, кДж·моль$^{-1}$ | $T_{кип}$, К | $\Delta H^\circ_{кип}$, кДж·моль$^{-1}$ |
| $CH_4$ | 90,6 | 0,938 | 111,6 | 8,289 |
| $C_3H_6$ (пропен) | 86,9 | 3,002 | 225,4 | 18,42 |
| $C_6H_6$ | 278,7 | 9,837 | 353,3 | 30,76 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3OH$ | 175,3 | 3,17 | 337,8 | 35,39 |
| $C_2H_5OH$ | 158,5 | 5,02 | 351,6 | 38,74 |
| $C_2H_4(OH)_2$ (етандіол) | 260,8 | 11,6 | 470,6 | 57,03 |
| $(C_2H_5)_2O$ | 157 | 6,90 | 307,8 | 26,90 |
| $CHCl_3$ | 209,7 | 8,80 | 334,6 | 29,5 |

* - при зовнішньому тиску 5,28 атм.

**Таблиця 2. Стандартні значення ентальпії, енергії Гіббса та ентропії утворення при 298,14 К. Значення теплоємності при 298,14 К та тиску 1 атм.**

| ***Прості речовини*** | $\Delta H^\circ_{утв}$, кДж·моль$^{-1}$ | $\Delta G^\circ_{утв}$, кДж·моль$^{-1}$ | $S^\circ_{утв}$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ | $C_P$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $Ag_{(т)}$ | 0 | 0 | 42,55 | 25,4 |
| $Al_{(т)}$ | 0 | 0 | 28,30 | 24,4 |
| $Ar_{(г)}$ | 0 | 0 | 154,846 | 20,79 |
| $Bi_{(т)}$ | 0 | 0 | 56,7 | 25,5 |
| $Br_{2(р)}$ | 0 | 0 | 152,21 | 75,67 |
| $Br_{2(г)}$ | 30,91 | 0 | 245,468 | 36,02 |
| $C_{(т)}$ (графіт) | 0 | 0 | 5,74 | 8,517 |
| $C_{(т)}$ (алмаз) | 1,897 | 2,900 | 2,377 | 6,116 |
| $Cd_{(т)}$ | 0 | 0 | 68,07 | 37,03 |
| $Cl_{2(г)}$ | 0 | 0 | 233,08 | 33,95 |
| $Cu_{(т)}$ | 0 | 0 | 33,15 | 24,44 |
| $Fe_{(т)}$ | 0 | 0 | 27,32 | 25,09 |
| $H_{2(г)}$ | 0 | 0 | 130,68 | 28,84 |
| $He_{(г)}$ | 0 | 0 | 126,153 | 20,786 |
| $Hg_{(р)}$ | 0 | 0 | 75,9 | 28,0 |
| $N_{2(г)}$ | 0 | 0 | 191,609 | 29,124 |
| $Na_{(т)}$ | 0 | 0 | 51,3 | 28,15 |
| $O_{2(г)}$ | 0 | 0 | 205,152 | 29,4 |
| $Pb_{(т)}$ | 0 | 0 | 64,8 | 26,84 |
| $Sn_{(т)}$ | 0 | 0 | 51,08 | 26,99 |
| $S_{(т)}$ (ромбічна) | 0 | 0 | 32,054 | 22,6 |
| $S_{(т)}$ (моноклинна) | 0,36 | -0,07 | 33,03 | 23,23 |
| $Zn_{(т)}$ | 0 | 0 | 41,63 | 25,4 |

| ***Неорганічні сполуки*** | $\Delta H^{\circ}_{утв}$, кДж·моль$^{-1}$ | $\Delta G^{\circ}_{утв}$, кДж·моль$^{-1}$ | $S^{\circ}_{утв}$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ | $C_P$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-$Al_2O_{3(т)}$ | -1675,7 | -1582,3 | 50,92 | 79,15 |
| $CCl_{4(р)}$ | -128,2 | -62,6 | 216,2 | 130,7 |
| $CO_{(г)}$ | -110,53 | -137,16 | 197,66 | 29,14 |
| $CO_{2(г)}$ | -393,51 | 394,39 | 213,785 | 37,13 |
| $CaCO_{3(т)}$ (кальцит) | -1207,6 | -1129,1 | 91,7 | 83,5 |
| $CaCO_{3(т)}$ (арагоніт) | -1207,8 | -1128,2 | 88 | 82,3 |
| $CaO_{(т)}$ | -634,9 | -603,3 | 38,1 | 42,0 |
| $CdSO_{4(т)}$ | -933,4 | -822,7 | 123,0 | 99,6 |
| $CuCl_{2(т)}$ | -220,1 | -175,7 | 108,09 | 71,88 |
| $CuO_{(т)}$ | -157,3 | -129,7 | 42,6 | 42,2 |
| $CuSO_{4(т)}$ | -771,4 | -662,2 | 109,2 | 98,87 |
| $CuSO_4 \bullet 5H_2O_{(т)}$ | -2279,65 | -1880,04 | 300,4 | 280 |
| $Fe_2O_{3(т)}$ | -824,2 | -742,2 | 87,4 | 103,9 |
| $HCl_{(г)}$ | -92,31 | -95,3 | 186,902 | 29,12 |
| $HJ_{(г)}$ | 26,5 | 1,7 | 206,59 | 29,16 |
| $H_2O_{(т)}$ | -292,72 | | | 37,11 |
| $H_2O_{(р)}$ | -285,83 | -237,14 | 69,95 | 75,35 |
| $H_2O_{(г)}$ | -241,826 | -228,61 | 188,835 | 33,6 |
| $H_2S_{(г)}$ | -20,6 | -33,4 | 205,81 | 34,19 |
| $H_2SO_{4(р\text{-}н)}$ | -909,27 | -744,63 | 20,1 | 293 |
| $MgO_{(т)}$ | -601,6 | -569,3 | 26,95 | 37,2 |
| $MgCO_{3(т)}$ | -1095,8 | -1012,1 | 65,7 | 75,51 |
| $MgSO_4 \cdot 6H_2O_{(т)}$ | -2817,5 | | | |
| $NH_{3(г)}$ | -45,94 | -16,4 | 192,776 | 35,65 |
| $NO_{(г)}$ | 91,29 | 87,6 | 210,76 | 29,85 |
| $NO_{2(г)}$ | 33,1 | 51,3 | 240,1 | 37,2 |
| $N_2O_{5(г)}$ | 11,3 | 117,1 | 355,7 | 95,3 |
| $Na_2O_{(т)}$ | -414,2 | -375,5 | 75,04 | 69,1 |
| $Na_2SO_{4(т)}$ | -1387,1 | -1270,2 | 149,6 | 128,2 |
| $Na_2SO_4 \bullet 10H_2O_{(т)}$ | -4327,6 | -3647,4 | 592,0 | |
| $SnBr_{4(т)}$ | -377,4 | -350,2 | 264,4 | 136,44 |
| $SO_{2(г)}$ | -296,81 | -300,13 | 248,223 | 39,88 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $SO_{3(р)}$ | -395,7 | -371,02 | 256,77 | 50,66 |
| $ZnO_{(т)}$ | -350,46 | -320,52 | 43,65 | 40,25 |
| $ZnS_{(т)}$ (сфалерит) | -205,98 | -201,29 | 57,7 | 46,02 |
| $ZnSO_{4(т)}$ | -982,84 | -871,5 | 110,5 | 99,2 |

| ***Органічні сполуки*** | $\Delta H^{\circ}_{утв}$, кДж·моль$^{-1}$ | $\Delta G^{\circ}_{утв}$, кДж·моль$^{-1}$ | $S^{\circ}_{утв}$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ | $C_P$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_{4(г)}$ | -74,6 | -50,5 | 186,3 | 35,7 |
| $CH_3Br_{(г)}$ | -35,4 | -26,3 | 246,4 | 42,5 |
| $CH_3OH_{(г)}$ | -201,0 | -162,3 | 239,9 | 44,1 |
| $CH_3OH_{(р)}$ | -239,1 | -166,6 | 126,8 | 81,2 |
| $C_2H_{2(г)}$ | 227,4 | 209,0 | 201,0 | 44,1 |
| $C_2H_5OH_{(р)}$ | -277,6 | -174,8 | 161,0 | 112,3 |
| $C_2H_5OH_{(г)}$ | -234,8 | -167,9 | 281,6 | 65,6 |
| $(C_2H_5)_2O_{(г)}$ | -252,1 | -122,3 | 342,7 | 119,5 |
| $C_3H_{6(г)}$ (пропен) | 20 | 62,8 | 266,6 | 64,3 |
| $C_3H_{6(г)}$ (циклопропан) | 53,3 | 104,4 | 237,4 | 55,6 |
| $C_3H_{8(г)}$ | -103,8 | -23,4 | 270,2 | 73,6 |
| $C_3H_6O_{3(т)}$ (α-оксіпропіонова к-та) | -694,1 | -522,9 | 142,3 | |
| $C_6H_{6(р)}$ | 49,0 | 124,4 | 173,4 | 136,0 |
| $C_6H_{6(г)}$ | 82,6 | 129,7 | 269,2 | 82,4 |
| $C_6H_{12}O_{6(т)}$ (α-D-глюкоза) | -1274,45 | -910,56 | 212,13 | 218,87 |
| $C_{10}H_{8(т)}$ (нафталін) | 77,9 | 201,6 | 167,4 | 165,7 |

**Таблиця 3. Стандартні електродні потенціали при** 25 $^{o}$C

| Електрод | Електродна реакція | $E_0$, В |
|---|---|---|
| $Li^+/Li$ | $Li^+ + e = Li$ | –3,045 |
| $K^+/K$ | $K^+ + e = K$ | –2,925 |
| $Ba^{2+}/Ba$ | $Ba^{2+} + 2e = Ba$ | –2,906 |
| $Mg^{2+}/Mg$ | $Mg^{2+} + 2e = Mg$ | –2,363 |
| $Be^{2+}/Be$ | $Be^{2+} + 2e = Be$ | –1,847 |
| $Al^{3+}/Al$ | $Al^{3+} + 3e = Al$ | –1,662 |
| $Mn^{2+}/Mn$ | $Mn^{2+} + 2e = Mn$ | –1,180 |
| $Cr^{3+}/Cr^{2+}$, Pt | $Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$ | –0,408 |
| $Se^{2-}/Se$ | $Se + 2e = Se^{2-}$ | –0,770 |
| $Zn^{2+}/Zn$ | $Zn^{2+} + 2e = Zn$ | –0,763 |
| $Cd^{2+}/Cd$ | $Cd^{2+} + 2e = Cd$ | –0,403 |
| $Ti^{3+}$, $Ti^{2+}$, Pt | $Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$ | –0,369 |
| $Tl^+/Tl$ | $Tl^+ + e = Tl$ | –0,3363 |
| $Co^{2+}/Co$ | $Co^{2+} + 2e = Co$ | –0,2770 |
| $Ti^{4+}/Ti^{3+}$, Pt | $Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$ | –0,0400 |
| $H^+/H_2$, Pt | $H^+ + e = 1/2H_2$ | 0,000 |
| $Rh^{2+}/Rh$ | $Rh^{2+} + 2e = Rh$ | +0,60 |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, Pt | $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ | +0,771 |
| $Cu^+/Cu$ | $Cu^+ + e = Cu$ | +0,521 |
| $I^-/I_2$, Pt | $I_2 + 2e = 2I^-$ | +0,5355 |
| $Te^{4+}/Te$ | $Te^{4+} + 4e = Te$ | 0,56 |
| $Br^-/Br_2$, Pt | $Br_2 + 2e = 2Br^-$ | +1,0652 |
| $Pt^{2+}/Pt$ | $Pt^{2+} + 2e = Pt$ | +1,2 |
| $Tl^{3+}$, $Tl^+/Pt$ | $Tl^{3+} + 2e = Tl$ | +1,25 |
| $Cl^-/Cl_2$, Pt | $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ | +1,3595 |
| $F^-/F_2$, Pt | $F_2 + 2e = 2F^-$ | +2,87 |
| $Ca^{2+}/Ca$ | $Ca^{2+} + 2e = Ca$ | –2,866 |
| $Na^+/Na$ | $Na^+ + e = Na$ | –2,714 |
| $La^{3+}/La$ | $La^{3+} + 3e = La$ | –2,522 |

| | | |
|---|---|---|
| $Ti^{2+}/Ti$ | $Ti^{2+} + 2e = Ti$ | –1,628 |
| $Zr^{4+}/Zr$ | $Zr^{4+} + 4e = Zr$ | –1,529 |
| $V^{2+}/V$ | $V^{2+} + 2e = V$ | –1,186 |
| $Cr^{3+}/Cr$ | $Cr^{3+} + 3e = Cr$ | –0,744 |
| $Ga^{3+}/Ga$ | $Ga^{3+} + 3e = Ga$ | –0,529 |
| $S^{2-}/S$ | $S + 2e = S_2^-$ | –0,51 |
| $Fe^{2+}/Fe$ | $Fe^{2+} + 2e = Fe$ | –0,440 |
| $Ni^{2+}/Ni$ | $Ni^{2+} + 2e = Ni$ | –0,250 |
| $Mo^{3+}/Mo$ | $Mo^{3+} + 3e = Mo$ | –0,20 |
| $Sn^{2+}/Sn$ | $Sn^{2+} + 2e = Sn$ | –0,136 |
| $Pb^{2+}/Pb$ | $Pb^{2+} + 2e = Pb$ | –0,126 |
| $Br^-/AgBr/Ag$ | $AgBr + e = Ag + Br$ | +0,0732 |
| $Sn^{4+}/Sn^{2+}$, Pt | $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$ | +0,15 |
| $Cu^{2+}/Cu^+$, Pt | $Cu^{2+} + e = Cu^+$ | +0,153 |
| $Cu^{2+}/Cu$ | $Cu^{2+} + 2e = Cu$ | +0,337 |
| $Hg_2^{2+}/Hg$ | $Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$ | +0,788 |
| $Ag^+/Ag$ | $Ag^+ + e = Ag$ | +0,7991 |
| $Hg^{2+}/Hg$ | $Hg^{2+} + 2e = Hg$ | +0,854 |
| $Hg^{2+}$, $Hg^+$/Pt | $Hg^{2+} + e = Hg^+$ | +0,91 |
| $Pd^{2+}/Pd$ | $Pd^{2+} + 2e = Pd$ | +0,987 |
| $Au^{3+}/Au$ | $Au^{3+} + 3e = Au$ | +1,498 |
| $Ce^{4+}$, $Ce^{3+}$/Pt | $Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$ | +1,61 |
| $Au^+/Au$ | $Au^+ + e = Au$ | + 1,691 |
| $H^+/H_2$, Pt | $H_2 + 2e = 2H^+$ | +2,2 |
| $Cl^-\vert Hg_2Cl_2\vert Hg$ | $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$ | +0,2678 |
| $Cl^-\vert AgCl\vert Ag$ | $AgCl + e = Ag + Cl^-$ | +0,2224 |

# Предметний покажчик


адіабатичне розширення (стиснення) ідеального газу 29
оборотне 29
необоротне 30
активність компонента 175
внутрішня енергія 15
залежність від обєму і температури 10
залежність від обєму і ентропії 93
ідеального газу 12, 21,215
внески різних видів руху 218, 221
Гіббса енергія 90
залежність від температури і тиску 94
зміна в хімічній реакції 124
утворення стандартна 100
діаграма стану однокомпонентної системи 112
криві фазової рівноваги 112
потрійна точка 113
ебуліоскопія 166
ебуліоскопічна стала 169
енергія
вільна 92
внутрішня 15
Гельмгольца 91
Гіббса 90
зв'язана 92
ентальпія 23
стандартна утворення 43
стандартна згоряння 43
ентропія 60
абсолютні значення 69
зміни в різних процесах 65
формула Больцмана 197
закон
Генрі 165
Гесса 42
Рауля 157
розподілу Больцмана 197
зміна ентропії 63
системи 63, 89
оточення 70, 89
загальна системи і оточення 70, 89
при змішуванні ідеальних газів 67
в хімічній реакції 70
ідеальний газ 12
внутрішня енергія 12
рівняння стану 12
ізобарно–ізотермічний потенціал 94
ізохорно–ізотермічний потенціал 94
ізотермічне розширення (стиснення) ідеального газу 25
оборотне 27
необоротне 26
коефіцієнт
активності 133, 176
ізотермічний стисливості 13
термічного розширення 13
колігативні властивості розчинів 166
ебуліоскопія 166, 167
кріоскопія 166, 169
осмос 171
константа рівноваги хімічної реакції 126, 234
вираз через активності 133
вираз через концентрації 131
вираз через мольні частки 128
вираз через тиски 126
кріоскопія 166
кріоскопічна стала 171
критерії самочинного перебігу процесів 89
в ізольованій системі 65
при сталих температурі і об'ємі 91
при сталих температурі і тиску 90
макроскопічні властивості 7
макростан системи 193
мікро стан 192
молекулярна статистична сума (молекулярна сума станів) 199
електронна 214
коливальна 212
обертальна 209
поступальна 207
начала термодинаміки
перше 15
для відкритих систем 19
для закритих систем 18
друге 58
формулювання 65
математичний запис 64
третє (формулювання Планка) 69
нерівність Клаузіуса 64
осмос 171
осмотичний тиск 171
формула Вант–Гоффа 173
парціальні мольні величини 159
основні властивості 160
постулат Планка 69
принцип Ле–Шательє 131, 135
процес
адіабатичного розширення (стиснення) ідеального газу
ізобарний 23
ізотермічного розширення (стиснення) ідеального газу 25
ізохорний 20
необоротний 26, 63
оборотний ознаки 27
самочинний 58, 89
реальний газ 13
рівняння Ван–дер–Ваальса 13
рівномірний розподіл енергії по ступенях свободи 21
рівняння
Ван–дер–Ваальса 13
Гіббса – Гельмгольца 98
Гіббса – Дюгема 161
ізобари хімічної реакції 134
ізотерми хімічної реакції 126
ізохори хімічної реакції 134
Кірхгофа 44
Клапейрона 111

Клапейрона – Клаузіуса 112
оборотного адіабатичного процесу
стану 30
–ідеального газу 12
–реального газу 13
–конденсованої фази 14
фундаментальне
–для відкритих систем 95
–для закритих систем 93
робота
корисна робота 92
максимально можлива робота 28, 60, 92
різні види 18
розподіл Больцмана 197
розчин
ідеальний 156
колігативні властивості 166
нескінченно–розведений 165
неідеальний (реальний) 174
хімічний потенціал компонента 163, 176
розчинність ідеальна 173
співвідношення Максвелла 96
співвідношення між частинними похідними 11
статистична вага рівня 199
статистичний метод Больцмана 193
теплота 16
термодинамічна система 7
відкрита 7
закрита 7
ізольована 8
гомогенна 8
гетерогенна 8
теплоємність 18
електронний внесок 222, 233
внесок коливального руху 222
внесок обертального руху 221
внесок поступального руху 221
при сталому об'ємі 20
при сталому тиску 23
термодинамічна імовірність 195
термодинамічні властивості 8
інтенсивні 8
екстенсивні 8
стандартні умови 42
стан системи 8
рівноважний 8
нерівноважний 8
стаціонарний 9
ступені свободи 221
поступальні 221
обертальні 221
коливальні 221
фактор Больцмана 199
формула
Больцмана 197
Закура–Тетроде 220
Кірхгофа 44
фундаментальні рівняння
для відкритих систем 95
для закритих систем 93
функції стану 9
функції переходу 9
характеристична температура 210
хімічна змінна 123
хімічний потенціал 98, 162
ідеального газу 99
індивідуальної речовини 98
компонента ідеального розчину 162
компонента реального розчину 174
стандартний 99
цикл Карно 60
коефіцієнт корисної дії 61