

## ЗМІСТ

|  |     |
|--|-----|
| <b>Передмова</b> .....   | 5   |
| <b>§1. Вступ</b> .....   | 4   |
| 1.1. Предмет термодинаміки.....  | 4   |
| 1.2. Математичний апарат термодинаміки.....  | 6   |
| 1.3. Модельні системи та рівняння стану.....   | 9   |
| <b>§ 2. Перше начало термодинаміки</b> .....   | 11  |
| 2.1. Перше начало термодинаміки для закритих і відкритих систем. Основні поняття і формулювання.....   | 11  |
| 2.2. Застосування першого начала термодинаміки до модельних процесів.....  | 15  |
| 2.3. Термохімія. Закон Гесса. Залежність теплових ефектів хімічних реакцій від температури.....  | 35  |
| <b>§ 3. Друге начало термодинаміки</b> .....   | 50  |
| 3.1. Ентропія.....   | 50  |
| 3.2. Зміна ентропії системи в різних процесах.....   | 57  |
| 3.3. Абсолютні значення ентропії. Постулат Планка.....   | 59  |
| 3.4. Зміна ентропії оточення. Загальна зміна ентропії системи і оточення.....  | 61  |
| 3.5. Вільна енергія Гіббса, вільна енергія Гельмгольца. Критерії самочинного перебігу процесів при сталих температурі і тиску, об'ємі і тиску..... | 79  |
| 3.6. Фундаментальні рівняння для закритих і відкритих систем. Співвідношення Максвелла. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.....                           | 83  |
| 3.7. Хімічні потенціали чистих речовин. Хімічний потенціал ідеального газу.....  | 88  |
| <b>§ 4. Фазова рівновага в однокомпонентних системах</b> .....   | 99  |
| <b>§ 5. Хімічна рівновага</b> .....  | 111 |
| 5.1. Ізотерма хімічної реакції.....  | 111 |
| 5.2. Розрахунки рівноважного складу сумішей. Вплив тиску на хімічну рівновагу.....   | 115 |
| 5.3. Вплив температури на хімічну рівновагу.....   | 120 |
| <b>§ 6. Розчини</b> .....  | 141 |
| 6.1. Ідеальні розчини.....   | 141 |

|             |   |              |
|-------------|---|--------------|
| 6.2         | Парціальні мольні величини.....   | 144          |
| 6.3         | Нескінченно-розведені розчини. Колігативні властивості.....   | 150          |
| 6.4         | Хімічний потенціал компонента реального розчину.<br>Активність та методи її визначення.....           | 159          |
| <b>§ 7.</b> | <b>Основи статистичної термодинаміки.....</b>   | <b>174</b>   |
| 7.1.        | Статистичний метод Больцмана.....   | 175          |
| 7.2         | Молекулярні суми станів ідеального газу та розрахунок за їх<br>допомогою термодинамічних функцій..... | 188          |
| 7.3         | Зв'язок термодинамічних функцій ідеального газу із<br>молекулярною статистичною сумою .....           | 214          |
|             | <b>Список використаної літератури.....</b>  | <b>219</b>   |
|             | <b>Додатки.....</b>   | <b>220</b>   |
|             | <b>Предметний покажчик.....</b>   | <b>.....</b> |

## Передмова

Посібник, що пропонується увазі читача, є узагальненням майже десятирічного досвіду авторів у проведенні практичних занять, підготовці завдань для курсових контрольних робіт та письмових іспитів з фізичної хімії, які проводились на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Посібник містить більше 400 задач різного рівня складності із відповідями, для сорока задач різних типів наведені приклади розв'язку. Розглянуті у посібнику питання охоплюють теми практичних занять, що проводяться впродовж двох семестрів вивчення фізичної хімії, а саме: перше і друге начала термодинаміки, фазову рівновагу в однокомпонентних системах, хімічну рівновагу, термодинаміку розчинів 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 напрямки 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:

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

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

$$\oint dF = 0. \quad (1.2)$$

Вірним буде і зворотнє 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 значком  $\delta$ , наприклад  $\delta Q$ ,  $\delta W$ .

При інтегруванні функцій стану ми завжди отримуємо 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:

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

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:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}. \quad (1.4)$$

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT, \text{ то похідну від цієї функції за однією із}$$

змінних, але при іншому сталому параметрі, наприклад  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$  (де

$P$  – тиск), можна знайти за формулою:

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

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:

$$PV = nRT \quad (1.6)$$

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  $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . (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  $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .)

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:

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

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 посилок. Воно враховує взаємодію молекул (фактично їх притягування 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:

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

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  $\beta$ :

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

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

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

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

## 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

$$dU = \delta Q + \delta W ; \quad (2.1)$$

або в інтегральній формі

$$\Delta U = Q + W . \quad (2.2)$$

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 змінненню 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 неспорядкованого 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 неупорядкованим, 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 фактора) на приріст відповідної узагальненої координати

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

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

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

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

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

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

В 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 можна записуватися таким чином:

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

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

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

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. 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·К), або теплоємність одного моля речовини (Дж/моль·К), 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:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W + dU_{\text{реч}} = \delta Q + \delta W + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} dn_i = \\ &= \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned} \quad (2.9)$$

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 замкнута 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:

$$dU = \delta Q - PdV = \delta Q_V, \tag{2.10}$$

тобто *вся теплота, отримана системою при сталому об'ємі, йде 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:

$$dU = \delta Q_V = C_V dT \tag{2.11}$$

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

Величина мольної теплоємності при сталому об'ємі, як впливає 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 двоатомних 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 (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. **Колівальні 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) колівальні рівні енергії розташовані дуже далеко один від одного ( $\Delta\varepsilon_{\text{кол}} = h\nu$ ). Помірне нагрівання газу при температурах близьких до кімнатної, не спричиняє збільшення коливальної енергії молекул (тобто переходу їх на більш високий колівальний рівень), а отже, колівальний 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 замкнута система знаходиться при сталому тиску, то інтегруючи рівняння першого начала термодинаміки  $dU = \delta Q - PdV$  за умови сталого тиску, отримуємо:

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

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  $H$ :

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

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

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

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:

$$\delta Q_p = dH = C_p dT \quad (2.15)$$

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

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:

$$\begin{aligned} C_p &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (2.16)$$

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:

$$C_p = C_V + R. \quad (2.17)$$

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:

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2; \quad (2.18)$$

$$C_p = a_0 + a_1T + a_{-2}T^{-2}; \quad (2.18 \text{ а})$$

$$C_p = a_0 + a_1T + bT \ln T. \quad (2.18 \text{ б})$$

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

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

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

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:

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

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 ж самі рівноважні стани. З точки зору другого начала термодинаміки, (див. розділ 3.1) при оборотному протіканні 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  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ : якщо температура оточення на нескінченно малу величину перевищить  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , це викличе потік теплоти від оточення до системи, і відповідно деяка кількість льоду розплавиться, поглинувши цю теплоту. Якщо ж температура оточення зменшиться порівняно з  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  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:

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

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:

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

звідки

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

тоді

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

Останній вираз можна переписати у вигляді:

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

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:

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

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

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

$$P V^\gamma = \text{const}. \quad (2.29)$$

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

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

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:

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

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

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

З останнього рівняння легко знайти  $T_2$ . Підсумовуючи, можна сказати, що робота адіабатичного процесу в будь-якому разі дорівнюватиме  $C_V \Delta T$  (якщо  $C_V = \text{const}$ ), 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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  $2,25 \text{ г/см}^3$ , а алмазу –  $3,52 \text{ г/см}^3$ .

*Розв'язок.*

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

При перетворенні 1 моль графіту на алмаз

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

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

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

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 25°C до нормальної температури кипіння (80,1°C) і подальшому повному випаровуванню рідини (зовнішній тиск 1 атм). Прийміть, що мольна теплоємність бензолу не залежить від температури і становить  $C_p = 136,1$  Дж/(моль·К). Питома теплота випаровування бензолу при постійному тиску дорівнює 395 Дж/г.

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

3. Сто грамів бензолу перетворюють у пару при температурі його кипіння 80,1°C за зовнішнього тиску 760 мм рт.ст. Відомо, що теплота випаровування бензолу за цих умов становить 30,81 кДж/моль. 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 25°C 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 °С.

(  $\Delta U = \Delta H = 0$ ,  $W_{298} = -17,95$  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. 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;

в)  $T_2 = 344$  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,  $\Delta H = -2610$  Дж/моль.)

**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,  $\Delta U = 2887$  Дж/моль,  $W = -831$  Дж/моль).

**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,  $\Delta U = Q_V = 519$  Дж/моль,  $W = 0$  ;  
б)  $\Delta H = Q_p = 727$  ,  $\Delta U = 519$  Дж/моль,  $W = -208$  Дж/моль;  
в)  $\Delta H = 727$  Дж/моль,  $\Delta U = W = 519$  Дж/моль,  $Q = 0$  ).

**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.

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

**13.** Два з половиною молі 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.

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

**14.** Два з половиною молі  $\text{CO}_2$  ( $C_p = 37,1$  Дж/(моль·К)), 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  $\text{CO}_2$  був би ізотермічним.

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

**15.** Два молі  $\text{NO}_2$  ( $C_p = 37,2$  Дж/(моль·К)), 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.

$$\text{(для адіабатичного: } T_2 = 318,7 \text{ К}, V_2 = 26,2 \text{ л}, W = \Delta U = 2,64 \text{ кДж};$$

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

**16.** Десять грамів  $\text{O}_2$ , які займають об'єм  $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  при температурі  $298 \text{ К}$ , оборотно та адіабатично стискають до того часу, коли кінцевий тиск буде в  $1,94$  рази більший, ніж початковий ( $P_2 = 1,94P_1$ ). а) Визначте температуру та об'єм газу після стиснення. б) Який буде об'єм кисню, якщо процес стиснення здійснити ізотермічно?

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

**17.** В циліндрі при тиску  $101330 \text{ Па}$  і температурі  $291 \text{ К}$  знаходилася гримуча суміш ( $n(\text{H}_2):n(\text{O}_2) = 2:1$ ), яка займала об'єм  $3,77 \text{ м}^3$ . Цю суміш стиснули до об'єму  $0,302 \text{ м}^3$  з такою швидкістю, яка виключала теплообмін з навколишнім середовищем. Суміш вибухнула. Оцініть температуру та тиск в системі за яких гримуча суміш детонувала.

( $3,472 \text{ мПа}$ ,  $799 \text{ К}$ ).

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

( $\Delta U = 15,93 \text{ кДж}$ ).

**19.** Чайник, який містить  $1 \text{ кг}$  води при температурі  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , нагрівають до повного її випаровування при зовнішньому тиску  $101330 \text{ Па}$ . Розрахуйте  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $Q$  та виконану у цьому процесі роботу, якщо при цій температурі  $\Delta H_{\text{вип}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,6 \text{ кДж/моль}$ .

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

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

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

**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) двоатомний.

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

**22.** Мольна теплоємність  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  залежить від температури таким чином:  $C_p = 115 + 12,8 \cdot 10^{-3} T + 35,4 \cdot 10^5 T^{-2}$  Дж/(моль·К). Яка кількість теплоти необхідна для того, щоб нагріти 100 г  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  від 298 до 1273 К? Розрахуйте зміну внутрішньої енергії у цьому процесі.

$$(128,5 \text{ кДж}, 128,5 \text{ кДж}).$$

**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.

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

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

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

**25.** Герметична кімната має площу 20 м<sup>2</sup> і висоту 4 м. Розрахуйте кількість теплоти, що необхідна для нагрівання повітря в цій кімнаті від 0° до 100°С при сталому об'ємі, зміну внутрішньої енергії та ентальпії якщо: а) теплоємність повітря не залежить від температури  $C_v = 20,09$  Дж/(моль·К), б) теплоємність залежить від температури :  $C_v = 18,88 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

$$(а) Q = \Delta U = 6921,5 \text{ кДж}, \Delta H = 9786 \text{ кДж/моль};$$

$$б) Q = \Delta U = 6970 \text{ кДж}, \Delta H = 9834 \text{ кДж/моль}.$$

**26.** Оцініть температуру полум'я воднево-кисневого пальника, якщо при згорянні 1 моль Н<sub>2</sub> 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  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К). У паливник газу 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/(моль·К). Визначте відношення роботи розширення до поглинутої теплоти при нагріванні 2 молів азоту від 25 до 250 °С 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/(моль·К). До 100 г Cu, яка була взята при 25 °С, підведені 50 кДж теплоти. Знайти, яка кількість міді розплавилась, якщо її температура плавлення становить  $t_{\text{пл}} = 1084$  °С, а  $\Delta H_{\text{пл}} = 13,05$  кДж/моль.

(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·К). Яка кількість теплоти необхідна для того, щоб розплавити взятий при 20 °С 1 моль свинцю. Відомо, що для Pb  $t_{\text{пл}} = 357,5$  °С, а  $\Delta H_{\text{пл}} = 4,81$  кДж/моль.

(13,3 кДж).

**30.**  $\text{CaCO}_3$  може перебувати у двох формах – кальцит та арагоніт, для яких відомо:  $\rho(\text{кальцит}) = 2,71$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho(\text{арAGONIT}) = 2,93$  г/см<sup>3</sup>. 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).

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

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

**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:

$$C_p(O_2) = 25,50 + 13,61 \cdot 10^{-3} T - 42,56 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}.$$

| № 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  $0^\circ C$  і тиску 1 атм. Газ нагрівають при постійному тиску до температури  $100^\circ C$ . Розрахувати: а) кількість поглинутої теплоти; б) виконану роботу; в)  $\Delta U$ ; г)  $\Delta H$ . Відомо, що для сірководню в інтервалі температур від  $0$  до  $100^\circ C$  залежність теплоємності від температури має такий вигляд:  $C_p = 29,92 + 13,89 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К).

$$(\Delta H = Q_p = 307 \text{ Дж}, \Delta U = 233 \text{ Дж}, W = 74 \text{ Дж}).$$

**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. Теплоємності становлять: для рідкої води  $C_p = 75,5$  Дж/(моль·К), а для пари  $C_p(H_2O_{(г)}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К). При засвоєнні глюкози  $\Delta H = -2808$  кДж/моль

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

**35\***. Три молі  $N_2$ , що займають об'єм  $24,62 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  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)  $T = 219,2 \text{ К}$ ,  $W = \Delta U = -5,04 \text{ кДж}$ ,  $\Delta H = -7,05 \text{ кДж}$ ;

б)  $T = 242,9 \text{ К}$ ,  $W = \Delta U = -3,56 \text{ кДж}$ ,  $\Delta H = -4,98 \text{ кДж}$ .

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

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

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

(590 К).

**38\***. У циліндрі з поршнем, що рухається без тертя, із площею перерізу  $20 \text{ см}^2$ , міститься 2 моль  $CO_2$  ( $C_p = 37,1 \text{ Дж/(моль·К)}$ ) 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)  $T_{\text{кін}} = 296,6 \text{ К}$ ,  $P_{\text{кін}} = 8,55 \text{ атм}$ ,  $W = \Delta U = -81,1 \text{ Дж}$ ,  $\Delta H = -104,6 \text{ Дж}$ ;

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

**39\***. Твердий  $\text{CO}_2$  масою 5 г випаровується у посудині ємністю  $100 \text{ см}^3$ , 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)  $-281,5 \text{ Дж}$ ; б)  $-980 \text{ Дж}$

**40\***. Система містить 2 моль ідеального одноатомного газу при  $T = 298 \text{ К}$  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 *закона 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 впливає важливий для хіміків висновок, ***що зміну ентальпії будь-якої реакції можна представити у вигляді суми ентальпій в серії реакцій, на які можна формально підрозділити данну 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  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ), що означає, що ***всі речовини – учасники реакції знаходяться при стандартних умовах***, а саме, при тиску 1 атм (це позначається символом  $\circ$ ) 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**  $\Delta H_{\text{утв}, 298}^{\circ}$  (іноді ще позначають  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ , 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**  $\Delta H_{\text{згор}, 298}^{\circ}$  (іноді ще позначають  $\Delta H_{c, 298}^{\circ}$ , “ $c$ ” від “combustion”) – це ентальпія окиснення 1 моль речовини газоподібним киснем при стандартних умовах (при цьому вважається, якщо не вказано інакше, що Карбон окиснюється до  $\text{CO}_2$ , Гідроген – до  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}$ , 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 згорання 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 А-В – це ентальпія реакції  $\text{AB}_{(\text{r})} = \text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})}$ , 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  $\Delta H^\circ$  та тепловим ефектом при сталому об'ємі  $\Delta U^\circ$  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  $\Delta H^\circ \approx \Delta U^\circ$ . Для реакцій за участю ідеальних газів доданок  $P\Delta V$  в рівнянні (2.12) можна виразити через зміну числа молів газоподібних речовин в реакції  $\Delta n = n_{\text{прод}} - n_{\text{реар}}$ , а саме  $P\Delta V = \Delta nRT$ . Тоді  $\Delta H^\circ$  і  $\Delta U^\circ$  реакції можна пов'язати рівнянням:

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

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:

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

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

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (2.35)$$

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, теплоємність якого складає 1,823 кДж/К. 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  $\Delta H = -C_p \Delta T = -1,823 \cdot 16,58 = -30,225$  кДж (знак “-” оскільки теплота виділяється). Враховуючи, що молекулярна маса циклопропану становить 42 г/моль, отримуємо для мольної ентальпії згорання

$$\Delta H = (-30,225 \cdot 42) / 0,608 = -2087,9 \text{ кДж/моль.}$$

Розрахунок зміни внутрішньої енергії проводиться за формулою (2.33). Згідно з реакцією  $C_3H_{6(r)} + 9/2 O_2 = 3CO_2 + 3H_2O_{(рід)}$

$$\Delta n = 3 - (9/2 + 1) = -2,5.$$

Отже  $\Delta U = -2087,93 + 2,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = -2081,8$  кДж/моль.

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

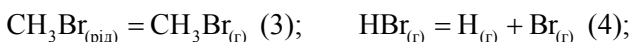


Розрахуйте стандартну ентальпію реакції  $CH_{4(r)} + Br_{2(рід)} = CH_3Br_{(рід)} + HBr_{(r)}$ , якщо енергія зв'язку в молекулі

$HBr$  становить 366,3 кДж/моль.

*Розв'язок.*

Пронумеруємо хімічні реакції, про які йдеться в умові:



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:

$$\Delta H^\circ(5) = \Delta H^\circ(1) - \Delta H^\circ(2) - \Delta H^\circ(3) - \Delta H^\circ(4) = 438,5 - 45,5 - 23,9 - 366 = 2,8 \text{ кДж/моль}$$

**Приклад 3.** При  $25^\circ\text{C}$  стандартна ентальпія згорання водню дорівнює  $-241,838$  кДж/моль. Виведіть залежність теплового ефекту від температури та розрахуйте  $\Delta H_{1500}^\circ$  для реакції  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  у газовій фазі, якщо залежність мольних теплоємностей реагентів від температури має наступний вигляд:

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

*Розв'язок.*

Для розрахунку  $\Delta H_{1500}^\circ$  для розглянутої реакції скористаємося рівнянням Кірхгофа у формі (2.35), застосовуючи його для змінної

$$\text{верхньої межі } T : \Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT .$$

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{H}_2\text{O}) - 2C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{O}_2) = -26,02 + 11,51 \cdot 10^{-3} T + 3,426 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Отже отримуємо

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

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

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

**Приклад 4.** Теплоти згорання рідкого бензолу і газоподібного етину при  $298 \text{ K}$  за сталого тиску становлять  $-3267,7$  та  $-1299,6$  кДж/моль, відповідно. Обчисліть теплоти утворення рідкого  $\text{C}_6\text{H}_6$  і газоподібного  $\text{C}_2\text{H}_2$ , а також теплоту реакції  $3\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_6\text{H}_{6(\text{рід})}$  при температурі  $298 \text{ K}$  та: а) сталому тиску; б) сталому об'ємі. Відомо, що ентальпії утворення  $\text{CO}_{2(\text{r})}$  та  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}$  становлять  $-393,5$  та  $-285,8$  кДж/моль, 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  $C_2H_2 + 5/2O_2 = 2CO_2 + H_2O_{(рід)}$  становить  $-1299,6$  кДж. З іншого

боку  $\Delta H^{\circ} = 2\Delta H_{утв}^{\circ}(CO_2) + \Delta H_{утв}^{\circ}(H_2O) - \Delta H_{утв}^{\circ}(C_2H_2)$ . Таким чином

$$\Delta H_{утв}^{\circ}(C_2H_2) = 1299,6 - 2 \cdot 393,5 - 285,8 = 226,8 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогічно знаходимо стандартну теплоту утворення бензолу.

Враховуючи реакцію  $C_6H_6 + 9/2O_2 = 6CO_2 + 3H_2O_{(рід)}$ , отримуємо,

що  $\Delta H_{утв}^{\circ}(C_6H_{6(рід)}) = 3267,7 - 6 \cdot 393,5 - 3 \cdot 285,8 = 49,3$  кДж/моль.

Для реакції  $3C_2H_{2(г)} = C_6H_{6(рід)}$  тепловий ефект

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{утв}^{\circ}(C_6H_6) - 3\Delta H_{утв}^{\circ}(C_2H_2) = 49,3 - 3 \cdot 226,8 = -631,1 \text{ кДж.}$$

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  $2C_{(гв)} + H_2 = C_2H_2$   $\Delta n = 0$ , отримуємо:

$$\Delta U_{утв}^{\circ}(C_2H_2) = \Delta H_{утв}^{\circ}(C_2H_2) = 226,8 \text{ кДж/моль.}$$

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

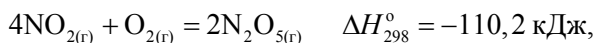
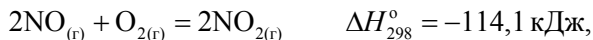
$$\Delta U_{утв}^{\circ}(C_6H_6) = 49300 + 3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 56,73 \text{ кДж/моль.}$$

Відповідно для  $3C_2H_{2(г)} = C_6H_{6(рід)}$  тепловий ефект за  $V = \text{const}$

$$\Delta U^{\circ} = \Delta U_{утв}^{\circ}(C_6H_6) - 3\Delta U_{утв}^{\circ}(C_2H_2) = 56,73 - 3 \cdot 226,8 = -623,7 \text{ кДж.}$$

## Завдання.

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



$$(\Delta H_{298}^{\circ} = 11,3 \text{ кДж/моль}).$$

2. Мольна теплота випаровування метилового спирту при 25 °С становить 37,4 кДж/моль. Визначте теплоту випаровування  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 50 °С, якщо теплоємності рідкого та газоподібного метанолу дорівнюють 81,6 та 43,9 Дж/(моль·К), відповідно.

$$(\Delta H_{323}^{\circ} = 36,46 \text{ кДж/моль}).$$

3. Стандартна ентальпія розчинення безводного  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  при 298 К дорівнює  $-26,71$  кДж/моль, а для кристалогідрату  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вона становить  $-14,31$  кДж/моль. Обчисліть процентний вміст води у частково вивіреному  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , якщо при розчиненні 100 грамів цієї солі виділяється 14,6 кДж теплоти.

$$(\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10,4 \%).$$

4. Стандартна ентальпія атомізації  $\text{H}_2$  становить  $-436$  кДж/моль, а стандартна ентальпія атомізації  $\text{N}_2$  становить  $-941,3$  кДж/моль при 298 К. Знайдіть стандартну ентальпію атомізації аміаку при 298 К, якщо  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NH}_3)_{\text{утв}} = -49,7$  кДж/моль.

$$(1075 \text{ кДж/моль}).$$

5. Стандартна ентальпія утворення  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв})$  дорівнює  $-821,3$  кДж/моль, а ентальпія утворення  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв})) = -1675$  кДж/моль. Обчисліть тепловий ефект при отриманні 55,8 кг Fe алюмотермічним методом.

$$(853,7 \text{ МДж})$$

6. Стандартна ентальпія розчинення безводного  $\text{MgSO}_4$  при 298 К дорівнює  $-84,95$  кДж/моль, а для кристалогідрату  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вона становить  $0,42$  кДж/моль. Знайдіть тепловий ефект гідратації  $\text{MgSO}_4$  до  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Знайдіть вміст (мас. %) безводної солі у частково вивіреному кристалогідраті, якщо тепловий ефект при його розчиненні дорівнює нулю.

$$(-85,37 \text{ кДж/моль}, 0,26 \%).$$

7. При температурі 298 К теплота розчинення безводної солі  $\text{CuSO}_4$  складає  $-66,1$  кДж/моль, а тепловий ефект реакції  $\text{CuSO}_4(\text{тв}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$  дорівнює  $-77,8$  кДж/моль.

Обчисліть теплоту розчинення  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

$$(11,7 \text{ кДж/моль})$$

8. Залежність теплового ефекту реакції  $\text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + 3/2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$  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.

$$(216 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})).$$

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  $\Delta H_{\text{утв}, 298}^\circ (\text{Na}_2\text{O})$ , якщо

$$\Delta H_{\text{утв}, 298}^\circ (\text{H}_2\text{O}) = 285,8 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

$$(\Delta H_{\text{утв}, 298}^\circ (\text{Na}_2\text{O}) = -415,4 \text{ кДж}/\text{моль}).$$

10. Вивести рівняння залежності  $\Delta H^\circ$  від температури для гіпотетичної реакції  $\text{A}_{(тв)} + 2\text{B}_{2(r)} = \text{AB}_{4(r)}$ , якщо відомо наступні дані:

$$\Delta H_{300}^\circ = 500 \text{ кДж}; \quad C_p(\text{A}) = 5 + 3 \cdot 10^{-3} T; \quad C_p(\text{B}_2) = 6 + 4 \cdot 10^{-3} T;$$

$$C_p(\text{AB}_4) = 7 + 5 \cdot 10^{-3} T \text{ (Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}). \text{ Знайдіть значення } \Delta H_{500}^\circ.$$

$$(\Delta H_T^\circ = 503,27 \cdot 10^3 - 10T - 3 \cdot 10^{-3} T^2, \Delta H_{500}^\circ = 497,5).$$

11. Відомі теплові ефекти таких реакцій:  $\text{MgO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{MgCO}_{3(тв)}$

$$\Delta H_{298}^\circ = -117,8 \text{ кДж}; \quad \text{CO}_{(r)} + 1/2\text{O}_{2(r)} = \text{CO}_{2(r)} \quad \Delta H_{298}^\circ = -283 \text{ кДж};$$

$$\text{MgO}_{(тв)} + \text{C}_{(тв)} = \text{Mg}_{(тв)} + \text{CO}_{(r)}, \quad \Delta H_{298}^\circ = 491,2 \text{ кДж}.$$

Розрахуйте ентальпію утворення  $\text{MgCO}_{3(тв)}$ ,  $\text{MgO}_{(тв)}$  та  $\text{CO}_2$ , якщо стандартна ентальпія утворення  $\text{CO}$  становить  $\Delta H_{298}^\circ (\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж}$

$$(\Delta H_{298}^\circ (\text{MgCO}_{3(тв)}) = -1113, \Delta H_{298}^\circ (\text{MgO}_{(тв)}) = -601,7, \Delta H_{298}^\circ (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж}/\text{моль}).$$

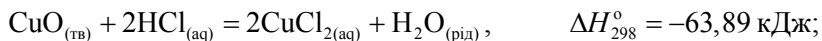
12. Розрахуйте  $\Delta H_{1273}^\circ$  для реакції  $\text{O}_2 = 2\text{O}$ , якщо відомо, що для неї

$$\Delta H_{298}^\circ = 490 \text{ кДж}, \quad \text{а} \quad \text{мольна} \quad \text{теплоємність}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 25,72 + 0,013T + 3,86 \cdot 10^{-6} T^2.$$

$$(\Delta H_{1273}^\circ = 492,9 \text{ кДж}/\text{моль}).$$

13. Розрахуйте теплоту утворення безводної  $\text{CuCl}_2$ , якщо відомі теплові ефекти таких реакцій:



$$(\Delta H_{\text{утв}, 298}^{\circ}(\text{CuCl}_{2(\text{тв})}) = -215,8 \text{ кДж/моль}).$$

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

$$(\Delta H_{298}^{\circ} = 1900 \text{ Дж/моль}, \Delta H_{1000}^{\circ} = 170 \text{ Дж/моль}).$$

15. При 25 °С стандартна ентальпія згорання газоподібного пропану дорівнює (-2220) кДж/моль, а мольна ентальпія випаровування рідкого пропану становить 15 кДж/моль. При постійному тиску теплоємності рідкого пропану і води дорівнюють 39,0 та 75,5 Дж/(К·моль), а газоподібних  $\text{O}_2$  та  $\text{CO}_2$  — відповідно 29,3 та 37,1 Дж/(К·моль). З наведених даних розрахуйте величини  $\Delta H^{\circ}$  та  $\Delta U^{\circ}$  для згорання рідкого пропану при 308 К.

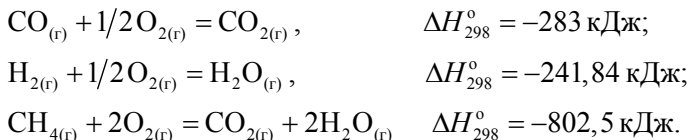
$$(\Delta H_{308}^{\circ} = -2203 \text{ кДж/моль}, \Delta U_{308}^{\circ} = -2198 \text{ кДж/моль}).$$

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 %  $\text{CO}_2$ , 2 %  $\text{CO}$ , а решта кисень та азот. Визначте теплоту згорання 1 кг кам'яного вугілля, якщо теплота утворення  $\text{CO}_2$  становить (-393,5) кДж/моль, а теплота згорання  $\text{CO}$  дорівнює -283 кДж/моль.

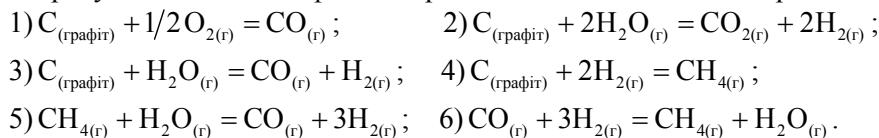
$$(17,9 \text{ МДж}).$$

17. Відомі стандартні теплові ефекти таких реакцій:



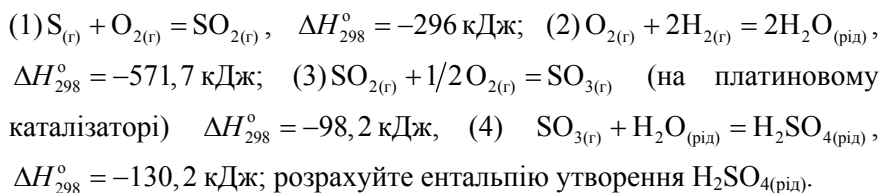


Розрахуйте теплові ефекти при 298 К і 1 атм для реакцій:



(1) -110,5; 2) 90,18; 3) 131,34; 4) -172,5; 5) -74,68; 6) 206,2; 7) -206,27 кДж/моль.

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



(-810,85 кДж/моль).

**19.** Стандартна ентальпія згорання рідкого  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при 298 К становить (-1367) кДж/моль, а стандартна ентальпія згорання рідкого  $\text{CH}_3\text{OH}$  становить (-726) кДж/моль. Ентальпії утворення газоподібного  $\text{CO}_2$  та рідкої води становлять (-393,5) та (-285,8) кДж/моль, відповідно. Знайти ентальпії утворення етанолу та метанолу.

( $\Delta H_{298, \text{ утв}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) = -239,1$ ,  $\Delta H_{298, \text{ утв}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,4$  кДж/моль).

**20.** Стандартні ентальпії згорання  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{(\text{графіт})}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{нафталін})$  при 298 К становлять (-285,8), (-393,5) і (-5156,8) кДж/моль, відповідно. Визначте стандартну ентальпію утворення нафталіну за реакцією  $10\text{C}_{(\text{графіт})} + 4\text{H}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{нафталін})$  (1). Якою буде ентальпія реакції  $10\text{C}_{(\text{алмаз})} + 4\text{H}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{нафталін})$  (2) (замість графіту взяли алмаз).

Відомо, що стандартна ентальпія переходу  $\text{C}_{\text{алмаз}} \rightarrow \text{C}_{\text{графіт}}$  становить 1,9 кДж/моль.

(1) 78,6 кДж/моль, 2) 97,6 кДж/моль.

**21.** Розрахуйте тепловий ефект для реакції  $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{тв})} + 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$  при 298 К, якщо відомо, що  $\Delta H_{\text{утв}}(\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{тв})}) = -1388$ ,  $\Delta H_{\text{утв}}(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}) = -4329,6$ ,  $\Delta H_{\text{утв}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}) = -285,8$  кДж/моль, а теплота випаровування 1 моль води за цієї температури становить 44 кДж/моль.

(-523,8 кДж).

**22.** При 298 К стандартні ентальпії речовин становлять:  $\Delta H_{\text{утв}}(\text{CuSO}_{4(\text{тв})}) = -771,5$ ,  $\Delta H_{\text{утв}}(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}) = -1686,7$ ,  $\Delta H_{\text{утв}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}) = -2281$ , а  $\Delta H_{\text{утв}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,8$  кДж/моль.

Розрахуйте стандартні теплові ефекти при 298 К для наведених нижче реакцій:

1)  $\text{CuSO}_{4(\text{тв})} + 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$  ;  
 2)  $\text{CuSO}_{4(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$  ;

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$  .

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

**23.** Розрахувати ентальпію утворення  $\text{ZnSO}_4$  з простих речовин при 298 К на підставі наведених даних:

$\text{ZnS}_{(\text{тв})} = \text{Zn}_{(\text{тв})} + \text{S}_{(\text{тв})}$   $\Delta H_{298}^{\circ} = 200,5$  кДж,

$2\text{ZnS}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{ZnO}_{(\text{тв})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$   $\Delta H_{298}^{\circ} = -839,5$  кДж,

$2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$   $\Delta H_{298}^{\circ} = -198,2$  кДж,

$\text{ZnSO}_{4(\text{тв})} = \text{ZnO}_{(\text{тв})} + \text{SO}_{3(\text{г})}$   $\Delta H_{298}^{\circ} = 235$  кДж.

(-981,35 кДж/моль)

**24.** При кімнатній температурі (25°C) стандартна ентальпія згоряння газоподібного пропану становить (-2220 кДж/моль), а ентальпія випаровування рідкого пропану складає 15 кДж/моль. Яке значення мають  $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}$ ,  $\Delta U_{\text{згор}}^{\circ}$  рідкого пропану при 298 К?

( $\Delta U_{\text{згор}}^{\circ} = -2200$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = -2205$  кДж/моль).

**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. Розрахуйте



аналогічну величину при 298 К, якщо для водяної пари  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(рід)}) = 75,35 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

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

**26.** Стандартна ентальпія утворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 298 К становить  $-1675 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Розрахуйте стандартну ентальпію утворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 800 К, якщо мольні теплоємності ( $\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$ ) Al,  $\text{O}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мають таку залежність від температури:

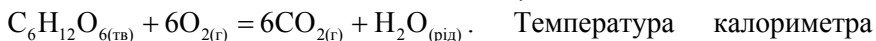
$$C_p(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

( $-1672,8 \text{ кДж}/\text{моль}$ ).

**27.** В адіабатичному бомбовому калориметрі, що працює при постійному об'ємі (константа калориметра становить  $641 \text{ Дж}/\text{К}$ ) при 298 К спалили  $0,3212 \text{ г}$  глюкози



піднялася на  $7,793 \text{ К}$ . Знайдіть величини  $\Delta U_{\text{згор}}$ ,  $\Delta H_{\text{згор}}$  та  $\Delta H_{\text{утв}}$  глюкози, якщо відомі теплоти утворення  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  та  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}$ , що становлять ( $-393,5$ ) та ( $-285,8$ )  $\text{кДж}/\text{моль}$ .

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

**28.** В адіабатичному бомбовому калориметрі, що працює при постійному об'ємі (константа калориметра становить  $1822 \text{ Дж}/\text{К}$ ) при 298 К спалили  $0,608 \text{ г}$  циклопропану  $\text{C}_3\text{H}_{6(\text{г})}$ . Температура калориметра піднялася на  $16,57 \text{ К}$ . Знайдіть величини  $\Delta U_{\text{згор}}$ ,  $\Delta H_{\text{згор}}$

та  $\Delta H_{\text{утв}}$  циклопропану, якщо відомі теплоти утворення  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  та  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}$ , що становлять  $-393,5$  та  $-285,8 \text{ кДж}/\text{моль}$ .

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

**29.** В адіабатичному полуменовому калориметрі, що працює при сталому тиску, в окремих дослідах спалили  $102 \text{ мг}$   $\alpha$ -D-глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , при цьому температура піднялась на  $1,105 \text{ К}$ ; та  $88 \text{ мг}$   $\alpha$ -оксіпропіонової кислоти (молочної кислоти)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , температура піднялась, відповідно, на  $0,899 \text{ К}$ . Знайдіть  $\Delta H_{\text{утв}}$  та  $\Delta H_{\text{згор}}$  глюкози,

якщо відомі ентальпії утворення  $\text{CO}_{2(\text{r})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}$  та  $\alpha$ -оксіпропіонової кислоти, що становлять  $(-393,5)$ ;  $(-285,8)$  та  $(-716,7)$  кДж/моль, відповідно. Оцініть тепловий ефект процесу гліколізу (анаеробного окиснення глюкози до молочної кислоти)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .

$$(\Delta H_{\text{гор}}^{\circ} = -2802,1, \Delta H_{\text{утв}}^{\circ} = -1273,7, \Delta H_{\text{гліколіз}}^{\circ} = -159,7 \text{ кДж/моль}).$$

**30.** Стандартна ентальпія згорання бензойної кислоти ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{тв})}$ ) при  $25^{\circ}\text{C}$  дорівнює  $(-3228,9)$  кДж/моль, а мольні ентальпії утворення  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}$  становлять  $(-393,5)$  та  $(-277,5)$  кДж/моль, відповідно. Знайти  $\Delta H_{\text{утв}, 298}^{\circ}$  та  $\Delta U_{\text{утв}, 298}^{\circ}$  бензойної кислоти.

$$(\Delta H_{298}^{\circ} = -358,1 \text{ кДж/моль}, \Delta U_{298}^{\circ} = -348,2 \text{ кДж/моль}).$$

**31.** Стандартні ентальпії утворення  $\text{CO}_{(\text{r})}$  та  $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$  при  $298 \text{ K}$  дорівнюють  $(-110,5)$  кДж/моль і  $(-201,2)$  кДж/моль, відповідно. Виведіть рівняння залежності теплового ефекту реакції  $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$  від температури, якщо залежність мольних теплоємностей реагентів від температури має вигляд:

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)},$$

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

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 3,104 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

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

**32.** Розрахуйте  $\Delta H_{298}^{\circ}$  для реакції  $\text{CdSO}_{4(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ , якщо відомі теплові ефекти таких реакцій:

$$\text{CdSO}_{4(\text{тв})} + \text{aq} = \text{CdSO}_{4(\text{aq})}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = -45,93 \text{ кДж};$$

$$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{aq} = \text{CuSO}_{4(\text{aq})}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = -25,503 \text{ кДж};$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}, \quad \Delta H_{298}^{\circ} = -40,658 \text{ кДж};$$

$$(-61,085 \text{ кДж}).$$

**33.** Виведіть залежність теплового ефекту від температури та розрахуйте  $\Delta H_{500}^{\circ}$  та  $\Delta H_{1000}^{\circ}$  для реакції  $\text{CO}_{(\text{r})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})}$ , якщо стандартний тепловий ефект цієї реакції при  $298 \text{ K}$  становить  $(-283)$  кДж, а залежність мольних теплоємностей реагентів від температури має вигляд:

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

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

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

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

**34.** Розрахуйте значення  $\Delta H_{500}^\circ$  та  $\Delta H_{1000}^\circ$  для реакції  $\text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ , якщо відомі стандартні ентальпії утворення газоподібних реагентів і продуктів при 25°C:  $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,76 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H^\circ(\text{CH}_4) = -74,85 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = -393,53 \text{ кДж/моль}$ . Залежність мольних теплоємностей від температури має такий вигляд:

$$C_p(\text{CH}_4) = 14,31 + 74,67 \cdot 10^{-3} T - 174,30 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{O}_2) = 25,50 + 13,61 \cdot 10^{-3} T - 42,56 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,07 + 9,93 \cdot 10^{-3} T - 8,72 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 26,76 + 42,40 \cdot 10^{-3} T - 147,84 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$(\Delta H_{500}^\circ = -800,7 \text{ кДж}, \Delta H_{1000}^\circ = -802 \text{ кДж}).$$

**35.** Стандартна зміна ентальпії для реакції  $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ , яка перебігає у відкритому контейнері при 1000 К і 1 атм, становить 169 кДж/моль. 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:

$$C_p(\text{CaCO}_3) = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3} T + 25,94 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

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

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$(Q_{1000} = 160,7 \text{ кДж/моль}, Q_{1200} = 154,4 \text{ кДж/моль}).$$

**36.** Залежність теплового ефекту реакції  $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$  від температури при зовнішньому тиску 1 атм має такий вигляд:  $\Delta H = -475,3 \cdot 10^3 - 26,02T + 5,78 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,42 \cdot 10^5 T^{-1}$ . 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  $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}(\text{H}_2) = -246,4$  кДж/моль,  $\Delta C_p = -16,24$ ,  $\Delta C_V = -7,924$  Дж/К,

При 1000 К  $\Delta C_p = -14,2$ ,  $\Delta C_V = -5,8$  Дж/К).

**37.** Знайдіть, яким чином залежить  $C_p(\text{CH}_3\text{OH}_{(г)})$  від температури. Відомо, що залежність теплового ефекту реакції  $2\text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$  від температури виражається рівнянням:

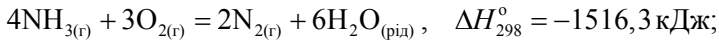
$$\Delta H = -74,54 \cdot 10^3 - 67,7T + 47,3 \cdot 10^{-3} T^2 - 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,544 \cdot 10^5 T^{-1},$$

а також  $C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,5 \cdot 10^5 T^{-2}$  Дж/(моль·К),

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

$$(C_p(\text{CH}_3\text{OH}) = 15,27 + 105,22 \cdot 10^{-3} T - 31,05 \cdot 10^{-6} T^2)$$

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



розрахуйте стандартні ентальпії утворення газоподібного аміаку та його розчину ( $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ) при 298К. Яка буде  $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{NH}_{3(г)})$  при 500 та 1000 К, якщо залежність теплоємностей при сталому тиску від температури має такий вигляд:

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,5 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{N}_2) = 19,57 + 4,27 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p(\text{NH}_3) = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T + 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)}$$

(при 298 К  $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{NH}_{3(г)}) = -49,7$ ,  $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{NH}_{3(\text{aq})}) = -84,85$  Дж/моль;

при 500 К  $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{NH}_{3(г)}) = -52,31$ ; при 1000 К  $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{NH}_{3(г)}) = -55,75$  кДж/моль).

**39.** При 298 К стандартна ентальпія гідрування пропену  $\text{C}_3\text{H}_{6(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{C}_3\text{H}_{8(г)}$  дорівнює (-124) кДж/моль, а ентальпія окиснення пропану  $\text{C}_3\text{H}_{8(г)} + 5\text{O}_{2(г)} = 3\text{CO}_{2(г)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(рід)}$  становить (-2222) кДж/моль. Знайти стандартні  $\Delta H_{298}^{\circ}$  та  $\Delta U_{298}^{\circ}$  реакції

згорання пропену  $C_3H_{6(r)} + 9/2 O_{2(r)} = 3CO_{2(r)} + 3H_2O_{(рід)}$ , якщо  $\Delta H_{298, утв}^\circ (H_2O_{(рід)}) = -285,8$  кДж/моль.

$$(\Delta H_{298}^\circ = -2060,2 \text{ кДж/моль}, \Delta U_{298}^\circ = -2054 \text{ кДж/моль}).$$

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

| № 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, а теплоємності  $ZnO$ ,  $Zn$ ,  $O_2$  визначаються відповідно рівняннями:

$$C_p (ZnO) = 49,0 + 5,1 \cdot 10^{-3} T - 9,12 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

$$C_p (Zn) = 22,38 + 10,04 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p (O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)}. \quad \text{Визначте}$$

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 узгодилися, 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 тепла енергія концентрувалась лише в частині системи, а не розсіювалась по всій системі.

Підсумовуючи повсякденний досвід можна стверджувати, **що напрямком 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  $W_1 = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ );

2) оборотне адіабатичне розширення до температури  $T_2$  ( $Q_2 = 0$ ;  $W_2 = C_v(T_2 - T_1)$ );

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

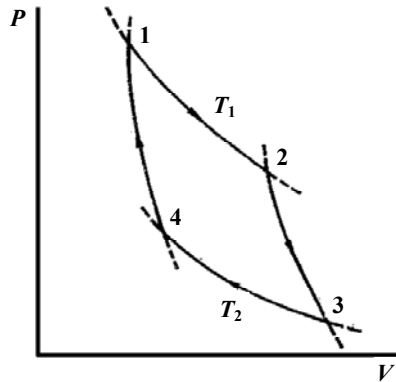


Рис.1 Цикл Карно в координатах  $P-V$



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

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:

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

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:

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

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:

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

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  $S$ .

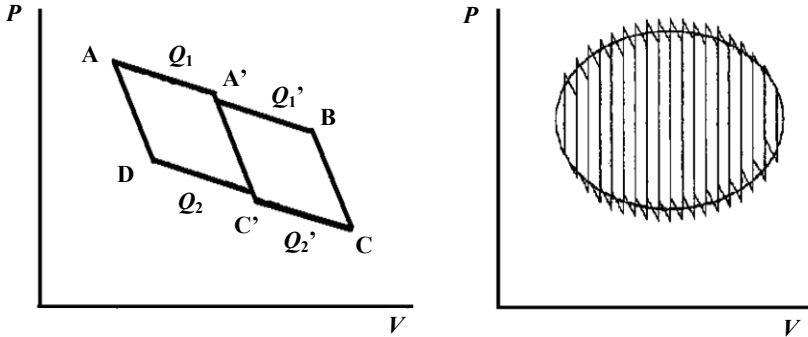


Рис.2 Розбиття довільного циклічного процесу на елементарні цикли Карно.

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

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

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

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 розупорядкуючого 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, продукуванням ентропії всередині системи пояснюється необоротність процесу. Для необоротного процесу можна записати:

$$dS_{\text{сист}} > \frac{\delta Q^{\text{необор}}}{T}. \quad (3.6)$$

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:

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

Знак “ $\geq$ ” 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:

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

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 неупорядкованого 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 неупорядкованості руху частинок, розупорядковуючого впливу теплоти. Все це дає підстави пов'язати ентропію з мірою неупорядкованості системи і *дати визначення ентропії як міри молекулярного хаосу*.

Кількісно оцінити молекулярну неупорядкованість 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:

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

Аналогічно підраховують зміну ентропії системи при ізохорному нагріванні:

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

**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:

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

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:

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

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:

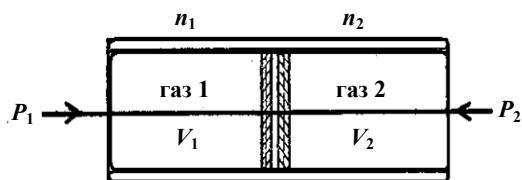


Рис.3. Схема реалізації оборотного ізотермічного змішування двох ідеальних газів

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

де  $n_1$  і  $n_2$  – кількості моль, 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:

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

або для 1 моля суміші двох газів:

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

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

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

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:

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

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  $\rightarrow$  сірка ромбічна, то для нього ситуація виглядатиме таким чином:

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

і в межах експериментальної похибки знайдено, що різниця  $S^{\text{моноклін}}(0) - S^{\text{ромб}}(0)$  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 **третьім 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:

$$S_T^0 = \int_0^{T_{\text{ф.п.}}} \frac{C_{P(\text{ТВ}_1)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{P(\text{ТВ}_2)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{P(\text{рід})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{P(\text{г})}}{T} dT \quad (3.19)$$

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  $aA + bB = dD + fF$  стандартна зміна ентропії становить:

$$\Delta S^0 = dS^0(D) + fS^0(F) - bS^0(B) - aS^0(A). \quad (3.20)$$

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

**Напрямок перебігу** процесів в **ізолюваній 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 ізолюваної 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

$$dS^{\text{оточ}} = \frac{\delta Q^{\text{оточ}}}{T^{\text{оточ}}}, \quad (3.21)$$

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:

$$\Delta S^{\text{оточ}} = \frac{Q^{\text{оточ}}}{T^{\text{оточ}}}. \quad (3.22)$$

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:

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

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  $\Delta S^{\text{оточ}} = 0$ . А загальна *зміна ентропії* в такому *необоротному процесі* становить

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

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

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

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

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

$$\Delta S = 33,45 - 11,43 = 22,02 \text{ Дж/К.}$$

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 5 л, 2) ізохорне нагрівання, при якому тиск зростає до 2 атм.

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

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

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

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

*Розв'язок.*

Спочатку знайдемо рівноважну температуру, яка встановиться в системі. Для цього запишемо *рівняння теплового балансу*:

$Q_{\text{лід}} + Q_{\text{вода}} = 0$  (згідно з першим законом термодинаміки для ізольованої системи), де  $Q_{\text{лід}}$  – теплота, яка необхідна для того щоб нагріти лід, розплавити його і нагріти отриману воду до рівноважної температури  $T_k$ , а  $Q_{\text{вода}}$  – теплота, яка втрачається водою при її охолодженні до  $T_k$ .

Запишемо вирази для  $Q_{\text{лід}}$  та  $Q_{\text{вода}}$  в явному вигляді:

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

$$8,333 \cdot (37,4 \cdot (273 - 248) + 6000 + 75,5 \cdot (T_{\text{к}} - 273)) = -55,556 \cdot 75,5 \cdot (T_{\text{к}} - 273);$$

звідки  $T_{\text{к}} = 282,9 \text{ К}$ .

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  $T_{\text{к}}$ ;  $\Delta S_4$  – зміна ентропії при охолодженні 1 кг води від 298 К до  $T_{\text{к}}$ . Розрахунок цих внесків проводимо за формулами (3.9) та (3.11).

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

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

$$\Delta S = 235,5 - 218,1 = 17,4;$$

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

**Приклад 3.** Розрахуйте зміну ентропії при замерзанні 1 моль переохолодженої  $\text{H}_2\text{O}$  за температури  $-7^\circ\text{C}$ . Теплота плавлення льоду при температурі  $0^\circ\text{C}$  складає 6008 Дж/моль. Теплоємність льоду становить 37,4 Дж/(К·моль), а теплоємність води - 75,3 Дж/(К·моль). Поясніть чому процес замерзання іде самочинно, хоча ентропія системи зменшується.

*Розв'язок.*

Для розрахунку змін ентропії при необоротному процесі замерзання води при  $-7^\circ\text{C}$  не можна безпосередньо скористатися формулою (3.11) для рівноважних фазових переходів. Замінімо нерівноважний процес сукупністю стадій (між тим самим початковим і кінцевим станами системи), кожна з яких можна провести оборотно, а саме: 1) нагрівання переохолодженої води від  $-7^\circ\text{C}$  до  $0^\circ\text{C}$ , 2) кристалізація води при  $0^\circ\text{C}$ , 3) охолодження льоду від  $0^\circ\text{C}$  до  $-7^\circ\text{C}$ . 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:

$$\Delta S_1 = 75,3 \cdot \ln(273/266) = 1,96 \text{ Дж/К}, \quad \Delta S_2 = -6008/273 = -22,01 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = 37,4 \cdot \ln(266/273) = -0,97 \text{ Дж/К}, \quad \text{а } \Delta S = -21,02 \text{ Дж/К}.$$

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

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

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

Отже, кристалізація переохолодженої води є самочинним процесом.

**Приклад 4.** Розрахуйте  $\Delta S^{\circ}$  та  $\Delta H^{\circ}$  для реакції  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  при 500 К, якщо відомі стандартна ентальпія утворення та абсолютні значення ентропії речовин при 298 К:

$$\Delta H_{\text{утв}, 298}^{\circ}(\text{NH}_3) = -46,19 \text{ кДж/моль}, \quad S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3) = 192,5 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)},$$

$$S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) = 130,68 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}, \quad S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) = 191,61 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}.$$

Залежність мольних теплоємностей від температури має наступний вигляд:

$$C_p(\text{H}_2) = 29,066 - 0,836 \cdot 10^{-3} T + 20,117 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ (Дж/(К}\cdot\text{моль))},$$

$$C_p(\text{N}_2) = 26,984 - 5,91 \cdot 10^{-3} T - 3,377 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ (Дж/(К}\cdot\text{моль))},$$

$$C_p(\text{NH}_3) = 25,895 - 33,0 \cdot 10^{-3} T - 30,46 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ (Дж/(К}\cdot\text{моль))}.$$

*Розв'язок.*

Для реакції  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  при 298 К

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2\Delta H_{\text{утв}, 298}^{\circ}(\text{NH}_3) = -92,38 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3) - 3S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) - S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) = 2 \cdot 192,5 - 3 \cdot 130,68 - 191,61,$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -98,65 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{NH}_3) - 3C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{N}_2)$$

$$\Delta C_p = -62,392 - 57,582 \cdot 10^{-3} T - 117,894 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ Дж/К}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{500}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -92380 - \int_{298}^{500} 62,392 dT + \int_{298}^{500} 57,582 \cdot 10^{-3} T dT - \\ &- \int_{298}^{500} 117,894 \cdot 10^{-7} T^2 dT = 92380 - 62,392 \cdot (500 - 298) + \\ &28,791 \cdot 10^{-3} \cdot (500^2 - 298^2) - 39,298 \cdot 10^{-7} \cdot (500^3 - 298^3) = -110,0 \text{ кДж} \\ \Delta S_{500}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -198,65 + \int_{298}^{500} 62,392 T^{-1} dT + \int_{298}^{500} 57,582 \cdot 10^{-3} dT - \\ &- \int_{298}^{500} 117,894 \cdot 10^{-7} T dT = 198,65 - 62,392 \cdot \ln(500/298) + \\ &+ 57,582 \cdot 10^{-3} \cdot (500 - 298) - 58,923 \cdot 10^{-7} \cdot (500^2 - 298^2) = -243,2 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

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

*Розв'язок.*

Процес нагрівання NaCl від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $1000^{\circ}\text{C}$  при постійному зовнішньому тиску можна розділити на декілька стадій:

1) нагрівання кристалічної NaCl від  $273 \text{ К}$  до  $1073 \text{ К}$ , 2) плавлення солі при  $1073 \text{ К}$ , 3) нагрівання розплаву NaCl від  $1073 \text{ К}$  до  $1273 \text{ К}$ .

Таким чином,  $\Delta S = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ;  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ .

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

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

$$\Delta H^{\circ} = 89,85 \text{ кДж}/\text{моль}, \quad \Delta S^{\circ} = 116,2 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

**Приклад 6.** Один моль Ne при  $100^{\circ}\text{C}$  і тиску  $1 \text{ атм}$  змішують з  $0,5$  молями Ne при  $0^{\circ}\text{C}$  і тиску  $1 \text{ атм}$ . 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  $T_k$  складаємо рівняння теплового балансу:

$$n_{\text{He}} \left( C_{P(\text{He})} (373 - T_k) \right) = -n_{\text{Ne}} \left( C_{P(\text{Ne})} \cdot (T_k - 273) \right). \quad \text{Враховуючи, що}$$

$$C_{P(\text{Ne})} = C_{P(\text{He})}, \quad \text{отримуємо} \quad 1 \cdot (373 - T_k) = 0,5 \cdot (T_k - 273), \quad \text{звідки}$$

$$T_k = 339,7 \text{ К.}$$

$$\Delta S_1 = 5R/2 \cdot \ln(339,7/373) + 0,5 \cdot 5R/2 \cdot \ln(339,7/273) = 1,95 + 2,27$$

$$\Delta S_1 = 0,32 \text{ Дж/К.}$$

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

$$\Delta S_2 = 1,5R \cdot (0,667 \cdot \ln(0,667) + 0,333 \cdot \ln(0,333)) = 7,94 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S = 0,32 + 7,94 = 8,26 \text{ Дж/К.}$$

**Приклад 7.** Один моль  $\text{N}_2$  при 500 К і тиску 1 атм змішують із 2 моль  $\text{Ne}$  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

$$n_{\text{N}_2} \left( C_{P(\text{N}_2)} (500 - T_k) \right) = -n_{\text{Ne}} \left( C_{P(\text{Ne})} \cdot (T_k - 300) \right)$$



$$-1 \cdot (2,5R \cdot (T_k - 500)) = 2 \cdot (1,5R \cdot (T_k - 300)). \quad T_k = 390,9 \text{ К.}$$

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

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

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:

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

$$V_{N_2} = 500 \cdot 1 \cdot 8,314 / 101330 = 41,02 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

$$V_{Ne} = 300 \cdot 2 \cdot 8,314 / 202660 = 24,61 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

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

$$\Delta S = 1,49 + 20,22 = 21,71 \text{ Дж/К.}$$

### 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?

$$(Q_{300} = 251,4 \text{ Дж}, Q_{200} = 167,6 \text{ Дж}, \eta = 33,3 \%).$$

**2.** Згідно 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 стискають 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.

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

**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 теплоту 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  $25^{\circ}\text{C}$   $S_{298}^{\circ} = 47,4 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ . При нагріванні до  $484^{\circ}\text{C}$  ентропія золота збільшується в 1,5 рази. До якої температури потрібно охолодити золото, щоб його стандартна ентропія була в два рази менша, ніж при  $25^{\circ}\text{C}$ ? 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  $1 \text{ м}^3$ , б) оборотного адіабатичного стиснення азоту від 8 до  $1 \text{ м}^3$ . Початкові умови, при яких знаходяться азот – температура  $273 \text{ К}$ , тиск  $90 \text{ кПа}$ .

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

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

6. 1 моль  $\text{Ag}$  при  $25^{\circ}\text{C}$  і тиску  $1 \text{ атм}$  змішують з 2 моль  $\text{N}_2$  при  $300^{\circ}\text{C}$  і тиску  $1 \text{ атм}$ . Визначте зміну ентропії в процесі змішування, якщо кінцевий тиск становить  $1 \text{ атм}$  і немає теплообміну з навколишнім середовищем.

(18,8 Дж/К).

7. Обчисліть зміну ентропії, внутрішньої енергії та ентальпії при нагріванні  $16 \text{ кг O}_2$  (газ вважати ідеальним двоатомним газом) від  $273$  до  $373 \text{ К}$ : а) при ізохорному процесі; б) при ізобарному процесі; в) при адіабатичному процесі. Поясніть отриманий результат.

( а )  $\Delta S = 3,244 \text{ кДж}/\text{К}$ ,  $\Delta U = 1039,3 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = 1455 \text{ кДж}$ ;

б )  $\Delta S = 4,541 \text{ кДж}/\text{К}$ ,  $\Delta U = 1039,3 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = 1455 \text{ кДж}$ ;

в )  $\Delta S = 0 \text{ кДж}/\text{К}$ ,  $\Delta U = 1039,3 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H = 1455 \text{ кДж}$ .

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

( а )  $4,71 \text{ Дж}/\text{К}$ ; б )  $2,82 \text{ Дж}/\text{К}$ ; в )  $3,98 \text{ Дж}/\text{К}$ .

9. Стандартна ентропія алмазу при  $25^{\circ}\text{C}$   $S_{298}^{\circ} = 2,38 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ . При нагріванні до  $167^{\circ}\text{C}$  ентропія алмазу збільшується вдвічі. До

якої температури потрібно нагріти алмаз, щоб його стандартна ентропія була в тричі більша, ніж при  $25^{\circ}\text{C}$ ? Прийняти, що теплоємність алмазу не залежить від температури.

(649,4 К)

**10.** Розрахуйте зміну ентропії при змішуванні 5 кг води при температурі  $80^{\circ}\text{C}$  з 10 кг води при  $20^{\circ}\text{C}$ , якщо питома теплоємність  $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \text{ кДж}/(\text{К}\cdot\text{кг})$ .

(246,8 Дж/К).

**11.** Розрахуйте зміну ентропії при додаванні 200 г води з температурою  $90^{\circ}\text{C}$  до 200 г льоду при  $0^{\circ}\text{C}$ . Прийміть, що теплоємність води  $C_p = 75,5 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ , мольна теплота плавлення льоду становить  $6,01 \text{ кДж}/\text{моль}$  при  $0^{\circ}\text{C}$ .

(3,35 Дж/К).

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

(10,44 Дж/К).

**13.** Десятилітровий балон, який містить азот, сполучений через трубку із краном із 30 л балоном, що містить He. 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).

**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 складе 1,5 атм.

( $C_V = 31,6 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ ,  $\Delta S = 25,63 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ ).

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

(1,24 Дж/К).

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

( $\Delta S^\circ = 10,6 \text{ кДж}/\text{К}$ ,  $\Delta U^\circ = 3631 \text{ кДж}$ ,  $\Delta H^\circ = 3890 \text{ кДж}$ ).

17. Молярна теплоємність газоподібного  $\text{CH}_4$  залежить від температури згідно з рівнянням:  $C_p = 17,518 + 60,69 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(К·моль). Яке абсолютне значення матиме ентропія  $1 \text{ літра}$  метану при температурі  $800 \text{ К}$  і тиску  $1 \text{ атм}$ , якщо  $S_{298}^\circ(\text{CH}_4) = 186,25 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ .

(3,56 Дж/К).

18. Визначити зміну ентропії ста грамів води, що була взята при  $273 \text{ К}$  і перетворена у перегріту пару при  $390 \text{ К}$  за сталого зовнішнього тиску  $1 \text{ атм}$ . Відомо, що питома теплота випаровування  $\text{H}_2\text{O}$  при температурі  $373 \text{ К}$  і тиску  $1 \text{ атм}$  становить  $2263,8 \text{ Дж}/\text{г}$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}) = 4,2 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{г})$  та  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 2,0 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{г})$ . Скільки теплоти необхідно при цьому затратити?

( $Q = 271,8 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S = 747 \text{ Дж}/\text{К}$ ).

19. В ізольованій посудині змішали  $5 \text{ кг}$  води при температурі  $303 \text{ К}$  і  $1 \text{ кг}$  льоду при  $263 \text{ К}$ . Обчислити зміну ентропії цієї ізольованої системи під час досягнення нею рівноважного стану, якщо теплота плавлення льоду при  $273 \text{ К}$  становить  $334,6 \text{ Дж}/\text{кг}$ , а теплоємності  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}) = 4,2 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{г})$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}) = 2,024 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{г})$ .

(98,9 Дж/К).

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

$$(-103,3 \text{ Дж/(К·моль)}).$$

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

$$(\Delta H^\circ = 6,73 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ = 17,3 \text{ Дж/(моль·К)}).$$

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  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  у цьому процесі, якщо теплоємність дифторметану залежить від температури таким чином:  $C_p = 20,26 + 7,59 \cdot 10^{-2} T$ .

$$(\Delta S^\circ = 40,52 \text{ Дж/(К·моль)}, \Delta U^\circ = 11,75 \text{ кДж/моль}, \Delta H^\circ = 14,02 \text{ кДж/моль}).$$

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.

$$(11,74 \text{ Дж/(К·моль)}).$$

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.

$$(-2,83 \text{ Дж/(К·моль)}).$$

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,  $C_p(CH_3OH_{(рід)}) = 81,7$  Дж/(К·моль),

$$C_p(CH_3OH_{(г)}) = 15,28 + 105,8 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

| № | T, К | Відповідь               |                        | №  | T, К | Відповідь               |                        |
|---|------|-------------------------|------------------------|----|------|-------------------------|------------------------|
|   |      | $\Delta S^\circ$ , Дж/К | $\Delta H^\circ$ , кДж |    |      | $\Delta S^\circ$ , Дж/К | $\Delta H^\circ$ , 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°C. Розрахуйте зміну ентропії в цьому процесі, якщо гази вважати ідеальними.

(-6,72 Дж/К).

27. Моль метану, взятий при температурі 25°C 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·моль).

( $\Delta S^\circ = 53,21$  Дж/(К·моль),  $\Delta U^\circ = 25,45$  кДж/моль,  $\Delta H^\circ = 30,4$  кДж/моль).

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  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  у цьому процесі, якщо теплоємність дифторметану залежить від температури таким чином:  $C_p = 20,26 + 7,59 \cdot 10^{-2}T$ .

( $\Delta S^\circ = 67,5$  Дж/(К·моль),  $\Delta U^\circ = 34,08$  кДж/моль,  $\Delta H^\circ = 39,04$  кДж/моль)

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

( $\Delta H^\circ = 491,6$  кДж,  $\Delta S^\circ = 1,35$  кДж/К)

30. Знайти зміну ентропії при нагріванні за сталого зовнішнього тиску одного моля етанолу від 25 до 100°C. Скільки теплоти при цьому потрібно надати системі? Відомо, що теплота випаровування етанолу при  $t_{\text{кип}} = 78,3^\circ\text{C}$  становить 863,6 Дж/г, теплоємність

рідкого етанолу  $C_p = 111,4 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ , а його пари  $C_p = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3} T - 108,6 \cdot 10^{-6} T^2 + 21,9 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ .

$$(\Delta H^\circ = 47,46 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = 136,4 \text{ Дж}/\text{К}).$$

**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 обгрунтуйте.

$$(a) 3,892 \text{ Дж}/\text{К}, (b) 6,487 \text{ Дж}/\text{К}, (v) 0 \text{ Дж}/\text{К}.$$

**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  $\Delta H_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,0 \text{ кДж}/\text{моль}$ , при 373 К  $\Delta H_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,66 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $S_{253}^0(\text{H}_2\text{O}) = 45,1 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}) = 37,4 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$

$\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}) = 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

**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. Теплоємність твердого бензолу становить 123,6 Дж/(К·моль), а рідкого 127,3 Дж/(К·моль). Вважати, що тиск сталий (1 атм), а теплоємності не залежать від температури.

$$(-36,05 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})).$$

**34.** При температурі 298 К  $S_{298}^\circ(\text{Fe}) = 27,18$ ,  $S_{298}^\circ(\text{FeO}) = 54,0$ ,  $S_{298}^\circ(\text{CO}) = 198$ ,  $S_{298}^\circ(\text{CO}_2) = 213,8 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ , а ентальпії утворення:

$$\Delta H_{298}^\circ(\text{FeO}) = -266,5, \quad \Delta H_{298}^\circ(\text{CO}) = -110,5,$$

$\Delta H_{298}^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Знайдіть значення  $\Delta S^\circ$  та  $\Delta H^\circ$  для реакції  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$  при температурі  $T$  (див. табл.), якщо

$$C_p(\text{Fe}) = 17,27 + 26,69 \cdot 10^{-3} T, \quad C_p(\text{CO}) = 26,53 + 7,68 \cdot 10^{-3} T,$$

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

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

| № | T, К | Відповідь               |                        | №  | T, К | Відповідь               |                        |
|---|------|-------------------------|------------------------|----|------|-------------------------|------------------------|
|   |      | $\Delta S^\circ$ , Дж/К | $\Delta H^\circ$ , кДж |    |      | $\Delta S^\circ$ , Дж/К | $\Delta H^\circ$ , кДж |
| 1 | 373  | -13,6                   | -17,33                 | 6  | 800  | -20,36                  | -20,62                 |
| 2 | 450  | -15,44                  | -18,01                 | 7  | 900  | -20,39                  | -20,63                 |
| 3 | 500  | -27,86                  | -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  $-10^\circ\text{C}$  пропантріолу (цю рідину легко отримати в переохолодженому стані), якщо температура рівноважної кристалізації пропантріолу становить  $13^\circ\text{C}$ , при якій  $\Delta H_{\text{пл}} = 7,85$  кДж/моль, а теплоємності при сталому тиску мають наступні значення  $C_{P(\text{тв})} = 111,2$ ,  $C_{P(\text{рід})} = 173,5$  Дж/(моль·К).

Доведіть, що кристалізація переохолодженого пропантріолу є самочинним процесом.

$$(\Delta S_{263}^\circ = -36,22 \text{ Дж/К}, \Delta H_{263}^\circ = -10,46 \text{ кДж}).$$

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

$$(\Delta S_{175}^\circ = -564,3 \text{ Дж/К}; \Delta S_{168}^\circ = -531,1 \text{ Дж/К}).$$

**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  $C_V$ .

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

**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.



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

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.

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

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

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

$$(22,85 \text{ Дж/К}).$$

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

$$(25,5 \text{ Дж/К}).$$

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

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

$$б) \Delta S = -122,26, \Delta S_\Sigma = 0 \text{ Дж/К}).$$

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  $C_p(\text{Cu}) = 24,4 \text{ Дж/(К·моль)}$ .

$$(а) 2,87 \text{ Дж/К}; б) 2,21 \text{ Дж/К}; в) 3,91 \text{ Дж/К}).$$

44. У 1000 г води, яка знаходилась при 273,1 К, занурили 600 г заліза, нагрітого до температури 368,1 К. Розрахуйте зміну ентропії  $\text{H}_2\text{O}$ , Fe та сумарної ентропії системи ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}$ ). Теплоємність води складає 4,184 Дж/(г·К), заліза 0,481 Дж/(г·К). Вважається, що система не обмінюється теплотою із навколишнім середовищем.

$$(\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 90,93 \text{ Дж/К}, \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = -79,88 \text{ Дж/К}, \Delta S_{\Sigma} = 11,05 \text{ Дж/К})$$

45\*. Значення теплоємності при сталому тиску для 1,3,5-трихлор-2,4,6-трифторбензену були виміряні у широкому температурному інтервалі.

|       |       |        |        |       |       |        |
|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| T, 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  |
| T, 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 при температурах: (а) 200, (б) 298 К.

$$(а) 173 \text{ Дж/(К·моль)}, (б) 243 \text{ Дж/(К·моль)}$$

46\*. Значення теплоємності при сталому тиску для гексаціаноферату були виміряні у широкому температурному інтервалі.

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T, 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 |
| T, 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 гексаціаноферату при температурах: (а) 50, (б) 100 і (в) 200 К.

$$(а) 173 \text{ Дж/(К·моль)}, (б) 243 \text{ Дж/(К·моль)}$$

47\*. Як відомо, при збільшенні зовнішнього тиску температура кипіння води зростає. Припустимо, ми збільшили тиск і отримали рідину при 103°C, а потім різко зменшуємо тиск до 1 атм, підтримуючи температуру сталою. Розрахуйте зміну ентропії при перетворенні за цих умов 1 моль перегрітої води у пару. При 100°C  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(рід)}) = 75,96 \text{ Дж/(К·моль)}$ ,

$\Delta H_{\text{вип}} = 40,67 \text{ кДж/моль}$ . Поясніть, чому перетворення перегрітої води у пару самочинний процес.

$$(\Delta S = -108,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \Delta S_{\Sigma} = 0,87 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}).$$

**48\***. Три молі газоподібного  $\text{CO}_2$  ізотермічно розширюються (в тепловому контакті з навколишнім середовищем, що має температуру  $15^\circ\text{C}$ ) проти сталого зовнішнього тиску 1 атм. Початковий і кінцевий об'єми газу дорівнюють 10 та 30 л, відповідно. Розрахуйте зміну ентропії а) системи, вважаючи  $\text{CO}_2$  ідеальним газом; б) оточення; в) сумарну (система плюс оточення).

$$( \text{ а) } 27,4 \text{ Дж/К; б) } -7,04 \text{ Дж/К; в) } 20,36 \text{ Дж/К}.$$

**49\***. П'ять молів азоту розширюються ізотермічно при температурі  $0^\circ\text{C}$  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.

$$( \text{ а) } \Delta S_{\text{сист}} = 38,09 \text{ Дж/К; } \Delta S_{\text{оточ}} = -38,09 \text{ Дж/К; } \Delta S_{\Sigma} = 0 \text{ Дж/К;}$$

$$\text{ б) } \Delta S_{\text{сист}} = 38,09 \text{ Дж/К; } \Delta S_{\text{оточ}} = -11,14 \text{ Дж/К; } \Delta S_{\Sigma} = 26,95 \text{ Дж/К}.$$

**50\***. Чотири молі газоподібного  $\text{N}_2$ , що займають об'єм 15 л при температурі  $15^\circ\text{C}$ , 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.

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

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

**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.

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

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

$$\text{ в) } \Delta S_{\text{сист}} = 0 \text{ Дж/К; } \Delta S_{\text{оточ}} = 0 \text{ Дж/К; } \Delta S = 0 \text{ Дж/К}.$$

### 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:

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

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

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

Отже, отримуємо нерівність

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

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

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

$$\text{або } (dH - TdS)_{p,T} \leq 0. \quad (3.29)$$

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:

$$dG_{p,T} \leq 0. \quad (3.30)$$

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

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T\Delta S \leq 0. \quad (3.31)$$

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  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ :

$$(dU - TdS)_{V,T} \leq 0. \quad (3.32)$$

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

$$dA_{V,T} \leq 0, \quad (3.33)$$

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

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. В 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

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

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

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

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

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  $W_{\text{системи}}^{\text{обор}} = -W_{\text{користувача}}^{\text{обор}}$ . Тоді отримуємо запис, більш звичний з точки зору традиційних підручників (в яких прийнята протилежна система знаків для роботи):  $\Delta A = -W_{\text{користувача}}^{\text{обор}}$ . 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 назовемо корисною роботою і запишемо  $\delta W^{\text{обор}} = -PdV + \delta W_{\text{корисна}}^{\text{обор}}$ . Тоді для  $dG$  отримаємо:

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

або для кінцевих змін:

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

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:

$$dU = TdS - PdV. \quad (3.41)$$

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** впливає 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:

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

і її природними змінними, відповідно, є  $S$  і  $P$ . Слід відзначити, що змінна  $S$ , хоча її поява закономірно впливає 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 виразі 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:

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

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

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:

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \mu_i. \quad \text{Оскільки поняття хімічного потенціалу є}$$

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

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

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  $G$

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

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

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

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  $dA$ :

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

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{1}{T} + G \cdot \frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial T} = -S \cdot \frac{1}{T} + G \cdot \left(-\frac{1}{T^2}\right) = \\ &= -\frac{TS + G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Це рівняння може бути також записано для кінцевих змін вільної енергії та ентальпії в ході певного процесу:

$$\left( \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (3.57)$$

Можна також аналогічно записати рівняння, справедливе для умов сталості об'єму:

$$\left( \frac{\partial(\Delta A/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad (3.57a)$$

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

$$dG_{p,T} = \mu dn. \quad (3.58)$$

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

$$d\mu_T = V_m dP, \quad (3.59)$$

де  $V_m$  – 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

$$\mu_T(P) - \mu_T^\circ = V_m(P - P^\circ). \quad (3.60)$$

Оскільки для конденсованих фаз величина  $V_m(P - P^\circ)$ , як правило, є незначною (крім випадку надвисоких тисків), то в першому наближенні для твердих тіл і рідин приймають, що  $\mu_T(P) \approx \mu_T^\circ$ .

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

$$d\mu_T = V_m dP = \frac{RT}{P} dP, \quad (3.61)$$

інтегруючи яке отримуємо

$$\mu_T(P) - \mu_T^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}. \quad (3.62)$$

Враховуючи, що стандартний тиск  $P^\circ = 1$  атм, в записі (3.62)  $P^\circ$  в знаменнику випускають. Тоді вираз для хімічного потенціалу ідеального газу має вигляд:

$$\mu_T(P) = \mu_T^\circ + RT \ln P. \quad (3.63)$$

При такій формі запису слід обов'язково мати на увазі, що під логарифмом стоїть безрозмірна величина. Причому тиск, як правило, слід виражати в атмосферах. 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  $\mu^\circ$  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  $\text{CaCO}_3(\text{кальцит}) = \text{CaCO}_3(\text{арагоніт})$ , при сталій температурі 500 К. Відомо, що для кальциту  $\Delta G_{298}^\circ = -1128,8$ ,  $\Delta H_{298}^\circ = -1206,9$  кДж/моль,  $\rho_{(\text{кальцит})} = 2,71$  г/см<sup>3</sup>; для арагоніту  $\Delta G_{298}^\circ = -1127,75$  кДж/моль,  $\Delta H_{298}^\circ = -1207,13$  кДж/моль,  $\rho_{(\text{арагоніт})} = 2,93$  г/см<sup>3</sup>. 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  $\Delta G_{298}^\circ$ ,  $\Delta H_{298}^\circ$  і  $\Delta S_{298}^\circ$  для процесу  $\text{CaCO}_3(\text{кальцит}) = \text{CaCO}_3(\text{арагоніт})$ :

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_{298}^\circ(\text{арагоніт}) - \Delta G_{298}^\circ(\text{кальцит}) = -1127,75 + 1128,8.$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 1,05 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогічно для зміни ентальпії  $\Delta H_{298}^\circ = -1207,13 + 1206,9 = 0,23$  кДж/моль;

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_{298}^{\circ}) / T = (-0,23 - 1,05) \cdot 10^3 / 298 = -4,295 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

2) Для того, щоб розрахувати  $\Delta G_{500}$  скористаємось рівнянням:  
 $d(\Delta G) = -\Delta S dT + \Delta V dP$ .

3) Спочатку знайдемо величину  $\Delta G_{500}^{\circ}$ . За умови сталого тиску 1 атм

$$\begin{aligned} \text{маємо: } d(\Delta G^{\circ}) &= -\Delta S^{\circ} dT, \quad \text{звідки} \quad \Delta G_{T_2}^{\circ} - \Delta G_{T_1}^{\circ} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S^{\circ} dT = \\ &= -\Delta S^{\circ} (T_2 - T_1) \quad (\text{тут враховано, що } \Delta S_{298}^{\circ} = \Delta S_{500}^{\circ} = \Delta S^{\circ}, \text{ тому що } \\ &\Delta C_p = 0). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Тоді} \quad \Delta G_{500}^{\circ} &= \Delta G_{298}^{\circ} - \Delta S^{\circ} (500 - 298) = 1050 + 4,295 \cdot (500 - 298) = \\ &= 1918 \text{ Дж/моль} \quad (\text{більше } 0, \text{ процес самочинно не відбувається}). \end{aligned}$$

4) При збільшенні тиску від 1 атм до деякого значення  $P$  при

$$\text{постійній температурі } 500 \text{ К маємо: } \Delta G_p - \Delta G^{\circ} = \int_{P^{\circ}}^P \Delta V dP, \quad \text{звідки}$$

$\Delta G_p = \Delta G^{\circ} + \Delta V (P - P^{\circ})$ . Враховуючи, що  $\Delta G_p$  повинно дорівнювати нулю, отримуємо рівняння, з якого можна знайти  $P$ :

$$\Delta G_p = 1918 + \left( \frac{100}{2,93} - \frac{100}{2,71} \right) \cdot 10^{-6} \cdot (P - 101330) = 0. \quad \text{Таким чином}$$

знаходимо, що  $P = 6,925 \cdot 10^8 \text{ Па} \approx 6834 \text{ атм}$ .

**Приклад 2.** Відомо, що теплота плавлення льоду при 273 К і тиску 1 атм становить 6,008 кДж/моль, густина води 1 г/см<sup>3</sup>, а льоду 0,917 г/см<sup>3</sup>. 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  $\Delta S_{\text{пл}}$  від температури.

*Розв'язок.*

Спочатку розраховуємо  $\Delta S_{\text{пл}}$  при 273 К:  
 $\Delta S_{\text{пл}} = 6008 / 273 = 22,01 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ .

Розглянемо перехід від тиску  $P_1 = 1 \text{ атм}$  до  $P_2 = 100 \text{ атм}$  при сталій температурі  $T = 273 \text{ К}$ , використовуючи рівняння  $d(\Delta G) = -\Delta S dT + \Delta V dP$ , інтегруючи яке отримуємо



$$\Delta G_p - \Delta G^0 = \int_{P^0}^P \Delta V dP = \Delta V(P - P^0). \text{ Оскільки при тиску } 1 \text{ атм і}$$

температурі 273 К плавлення льоду – процес рівноважний, і для нього  $\Delta G^0 = 0$ , то

$$\Delta G_{100 \text{ атм}} = 0 + \left( \frac{18}{1} - \frac{18}{0,917} \right) \cdot 10^{-6} \cdot (1,0133 \cdot 10^7 - 101330) = -16,3 \text{ Дж/моль}$$

(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

$$100 \text{ атм: } \Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT = -\Delta S(T_2 - T_1). \text{ Враховуючи, що при}$$

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  $\Delta G^0$  для процесу переходу перегрітої рідини у пару при  $105^\circ\text{C}$  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  $75,96 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ , а пари –  $34,36 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ . Наскільки потрібно збільшити зовнішній тиск, щоб зміна енергії Гіббса у процесі випаровування при  $105^\circ\text{C}$  дорівнювала нулю.  $\Delta G = 0$ . Густина рідкої води  $\rho = 0,958 \text{ г/см}^3$ , пару можна вважати ідеальним газом.

*Розв'язок.*

$$\Delta H_{373}^0 = 56340 - 42 \cdot 373 = 40674 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{378}^0 = 56340 - 42 \cdot 378 = 40464 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S_{373}^0 = 40678 / 373 = 109,05 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)};$$

$$\Delta S_{378}^0 = \Delta S_{373}^0 + \int_{373}^{378} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 109,05 + \int_{373}^{378} -41,6 T^{-1} dT = 109,05 - 41,61 \ln \frac{378}{373}$$

$$\Delta S_{378}^0 = 108,5 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}.$$

$$\Delta G_{378}^0 = \Delta H_{378}^0 - T \Delta S_{378}^0 = 40464 - 378 \cdot 108,5 = -549 \text{ Дж/моль}.$$

Розглянемо процес ізотермічного збільшення тиску від  $P_1$  до  $P_2$

$$\Delta G_{P_2} - \Delta G_{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP. \text{ Підставляючи } \Delta V = V_{(r)} - V_{(рід)} \approx V_{(r)} = RT/P \text{ та}$$

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  $\text{Ag} + 1/2\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$  при температурі 298 К і тиску 1 атм становить  $(-127,07)$  кДж/моль. Доведіть, що при  $T = 298$  К і  $P = 1$  атм наведена реакція проходить самочинно, використовуючи наведені термодинамічні дані:  $S_{298}^{\circ}(\text{AgCl}) = 96,07$ ;  $S_{298}^{\circ}(\text{Cl}_2) = 223$ ;  $S_{298}^{\circ}(\text{Ag}) = 42,69$  Дж/(моль·К).

$$(\Delta G_{298}^{\circ} = -109,8 \text{ кДж/моль})$$

**2.** При температурі 298 К змішали 2 моль  $\text{N}_2$  і 1 моль  $\text{O}_2$ . 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.

$$(\Delta H = 0, \Delta S = 15,88 \text{ Дж/К}, \Delta G = -4,73 \text{ кДж})$$

**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.

$$(а) -2,73 \text{ кДж}; (б) -67,96 \text{ кДж}; (в) 20,10 \text{ кДж})$$

**4.** Стандартні ентропії ромбічної сірки і моноклінної сірки при 298 К становлять  $S^{\circ}(S_{\text{ромб}}) = 32,04$  і  $S^{\circ}(S_{\text{мон}}) = 32,68$  Дж/(моль·К). Теплоти згорання при цій температурі становлять:  $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}(S_{\text{ромб}}) = -297,95$  і  $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}(S_{\text{мон}}) = -298,25$  кДж/моль. Розрахуйте зміну енергії Гіббса в результаті переходу  $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$  при  $T = 298$  К і  $P = 1$  атм. Яка алотропічна форма сірки являється більш стабільною за цих умов?

(109 Дж/моль, 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, б) 2722 Дж/моль)

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  $S(\text{He}) = 131,7 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . Чи може бути цей процес самочинним? Відповідь поясніть.

(13,427 кДж/моль, так)

7. Калориметричні дослідження окиснення глюкози  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  при 298 К дають такі результати:  $\Delta S^\circ = 182,4 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $\Delta U^\circ = -2810 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Яка частина зміни внутрішньої енергії може бути отримана у вигляді теплоти, а яка у вигляді роботи при  $V = \text{const}$ ? Поясніть отриманий результат.

( $Q_V = -2810 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $\Delta A = -2864 \text{ кДж}/\text{моль}$ )

8. Обчисліть значення  $\Delta G^\circ$  і  $\Delta A^\circ$  при а) 800 К; б) 1000 К для реакції  $\text{NaCl}_{(\text{тв})} = \text{Na}_{(\text{r})} + 1/2\text{Cl}_{2(\text{r})}$ , якщо відомі такі дані для цієї реакції:

$$\Delta C_p = -6,63 - 15,97 \cdot 10^{-3} T - 1,42 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}),$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 130,95 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}), \Delta H_{298}^\circ = 518,7 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

(а)  $\Delta G^\circ = 419,8 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $\Delta A^\circ = 409,8 \text{ кДж}/\text{моль}$ ;

б)  $\Delta G^\circ = 397,6 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $\Delta A^\circ = 385,2 \text{ кДж}/\text{моль}$ )

9. Нормальна температура кипіння етанолу становить 351 К. Розрахуйте зміну вільної енергії Гіббса та Гельмгольца для процесу переходу спирту із рідкого у газоподібний 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, в) 278 Дж/моль)

10.  $\text{CaCO}_3$  може перебувати у двох формах – кальцит та арагоніт, для яких відомі такі дані:  $\Delta G_{298}^\circ(\text{кальцит}) = -1128,8$

$$\Delta G_{298}^\circ(\text{араяоніт}) = -1127,75 \text{ кДж}/\text{моль}, \quad \rho(\text{кальцит}) = 2,71 \text{ г}/\text{см}^3,$$

$\rho(\text{аргоніт}) = 2,93 \text{ г/см}^3$ . Розрахуйте тиск при якому кальцит та аргоніт 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:  $\Delta G_{298}^{\circ} = -1128,8 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H_{298}^{\circ} = -1206,9 \text{ кДж/моль}$ ,  $\rho_{(\text{кальцит})} = 2,71 \text{ г/см}^3$ ; для аргоніту:  $\Delta G_{298}^{\circ} = -1127,75$ ,  $\Delta H_{298}^{\circ} = -1207,13 \text{ кДж/моль}$ , а  $\rho_{(\text{аргоніт})} = 2,93 \text{ г/см}^3$ . Вважайте, що для цього переходу  $\Delta C_p = 0$ .  
(700 К)

**12.** Значення  $\Delta G_{298}^{\circ}$  для рідкої та газоподібної води при 25°C становлять (-237,13) кДж/моль та (-228,57) кДж/моль, відповідно. Розрахуйте тиск води при а) 273 К; б) 298 К; в) 323 К, якщо для води  $C_p = 75,96 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ , а для пари  $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ . 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. Знайдіть при якому зовнішньому тиску міг би відбуватися самочинно перехід графіт  $\rightarrow$  алмаз при 298 К, якщо густини речовин становлять  $\rho(\text{графіт}) = 2,26 \text{ г/см}^3$ , а  $\rho(\text{алмаз}) = 3,513 \text{ г/см}^3$ .  
( $1,531 \cdot 10^9$  Па)

**14.** Використовуючи наведені нижче дані обчисліть значення  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  та  $\Delta G^{\circ}$  для реакції  $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$  при температурі  $T$  (її значення наведені в таблиці). Теплота утворення NO становить  $\Delta H_{298}^{\circ} = 90,3 \text{ кДж/моль}$ ; абсолютні значення ентропії (Дж/(К·моль)):  $S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 205,14$ ,  $S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) = 191,61$ ,  $S_{298}^{\circ}(\text{NO}) = 210,76$ ; молярні теплоємності речовин (в Дж/(К·моль)) можна представити у вигляді:  $C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$ ,

$$C_p(\text{N}_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p(\text{NO}) = 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3} T - 0,59 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

|   | $T, \text{K}$ | $\Delta H^\circ, \text{кДж}$ | $\Delta S^\circ, \text{Дж/К}$ | $\Delta G^\circ, \text{кДж}$ |
|---|---------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 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  $S^\circ(\text{S}_{\text{ромб}}) = 32,04$  і  $S^\circ(\text{S}_{\text{мон}}) = 32,68$  Дж/(моль·К).

Зміна ентальпії в процесі переходу від однієї алотропічної модифікації до іншої ( $\text{S}_{\text{ромб}} \rightarrow \text{S}_{\text{мон}}$ ) становить  $\Delta H^\circ = 0,3$  кДж/моль, а значення відповідних теплоємностей  $C_p(\text{S}_{\text{ромб}}) = 22,61$  та  $C_p(\text{S}_{\text{мон}}) = 23,65$  Дж/(моль·К). Розрахуйте зміну енергії Гіббса переходу  $\text{S}_{\text{ромб}} \rightarrow \text{S}_{\text{мон}}$  при  $T = 473$  К і  $P = 1$  атм. Яка алотропічна форма сірки являється більш стабільною за цих умов?

(-48 Дж/моль, моноклінна)

16. Теплота плавлення льоду при 273 К становить 6 кДж/моль, густина води 1 г/см<sup>3</sup>, а льоду 0,917 г/см<sup>3</sup>. Розрахуйте якому зовнішньому тиску відповідає значення зміни енергії Гіббса при плавленні льоду  $\Delta G_{273} = -165$  Дж/моль. Яка буде температура рівноважного плавлення льоду за цього тиску, якщо знехтувати залежністю  $\Delta S_{\text{пл}}$  від температури?

(1,013·10<sup>8</sup> Па, 265,5 К)

17. Знайдіть залежність зміни стандартної енергії Гіббса випаровування води від температури, якщо  $\Delta H_{\text{вип}}^\circ = 56336 - 42,0 \cdot T$ . Розрахуйте значення  $\Delta G^\circ$  при а) 363 К; б) 373 К; в) 383 К.

( $\Delta G_{\text{вип}}^\circ = 56336 + 42T \ln T - 399,74T$ ; а) 1096; б) 0; в) -1084 Дж/моль)

18. Розрахуйте значення  $\Delta G^\circ$  для процесу переходу перегрітої рідини у пару при  $110^\circ\text{C}$  при зовнішньому тиску 1 атм. Відомо, що температурна залежність теплоти випаровування води (Дж/моль) виражається рівнянням  $\Delta H = 56340 - 42T$ ; теплоємність  $C_p$  рідкої води становить  $75,96 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ , теплоємність пари  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ . За якого тиску рівноважне випаровування (кипіння) води буде спостерігатися при  $110^\circ\text{C}$ ? Густина рідкої води прийняти  $0,958 \text{ г}/\text{см}^3$ , а пару вважати ідеальним газом.

( $-1090 \text{ Дж}/\text{моль}$ ;  $142,7 \text{ кПа}$ ).

19. Стандартні ентропії алмазу і графіту при температурі  $298 \text{ K}$  становлять:  $S^\circ(\text{алмаз}) = 2,377$ ,  $S^\circ(\text{графіт}) = 5,74 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ .

Теплоти згорання за цих умов складають:  $\Delta H_{\text{зг}}^\circ(\text{алмаз}) = -387,9$ ,  $\Delta H_{\text{зг}}^\circ(\text{графіт}) = -386,0 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Розрахуйте  $\Delta G^\circ$  переходу графіту в алмаз при  $T = 298 \text{ K}$  і  $P = 1 \text{ атм}$ . Знайдіть  $\Delta G$  процесу перетворення графіту в алмаз при  $T = 298 \text{ K}$  і тиску а)  $10^9 \text{ Па}$ ; б)  $10^{10} \text{ Па}$ , якщо  $\rho(\text{графіт}) = 2,26 \text{ г}/\text{см}^3$ , а  $\rho(\text{алмаз}) = 3,513 \text{ г}/\text{см}^3$ .

( $\Delta G_{298}^\circ = 2,9 \text{ кДж}/\text{моль}$ , а)  $\Delta G_{298} = 1,01 \text{ кДж}/\text{моль}$ , б)  $\Delta G_{298} = -16,04 \text{ кДж}/\text{моль}$ ).

20. Обчисліть різницю між вільною енергією Гіббса газоподібного та рідкого метанолу при зовнішньому тиску 1 атм та температурах: а)  $64,7^\circ\text{C}$ ; б)  $60^\circ\text{C}$ ; в)  $70^\circ\text{C}$ . Відомо, що при температурі кипіння ( $64,7^\circ\text{C}$ ) теплота випаровування метанолу становить  $37,40 \text{ кДж}/\text{моль}$ , для газоподібного метанолу теплоємність  $C_p = 15,3 + 0,106T - 31 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ , а для рідкого  $C_p = 81,7 \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ .

( а)  $0 \text{ Дж}/\text{моль}$ ; б)  $0,54 \text{ кДж}/\text{моль}$ , в)  $-0,60 \text{ кДж}/\text{моль}$ ).

21. Розрахуйте значення  $\Delta G^\circ$  для процесу переходу рідкого метанолу у газоподібний стан при температурі  $80^\circ\text{C}$  та зовнішньому тиску а)  $1 \text{ атм}$ ; б)  $1,5 \text{ атм}$ ; в)  $2 \text{ атм}$ . Чи буде існувати метанол у рідкому стані за цих умов? Відомо, що його нормальна температура кипіння становить  $64,7^\circ\text{C}$ , теплота випаровування становить  $37,4 \text{ кДж}/\text{моль}$ , для рідкого метанолу  $C_p = 81,7 \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ , а для газоподібного  $C_p = 47,6 \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ . Газоподібний метанол

вважати ідеальним газом, а густину рідкого метанолу прийняти  $0,765 \text{ г/см}^3$ .

( а)  $-1,68 \text{ кДж/моль}$ ; б)  $-0,49 \text{ кДж/моль}$ ; в)  $0,35 \text{ кДж/моль}$ )

**22.** Розрахуйте значення  $\Delta G^\circ$  для процесу переходу переохолодженої води у лід при  $-5^\circ\text{C}$  (а) та  $-10^\circ\text{C}$  (б). Теплота плавлення льоду при температурі  $0^\circ\text{C}$  складає  $6008 \text{ Дж/моль}$ , теплоємність льоду  $37,4 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ , а теплоємність води  $75,3 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ . Густина рідкої води прийняти  $1 \text{ г/см}^3$ , а льоду  $0,917 \text{ г/см}^3$ .

( а)  $-107,9 \text{ Дж/моль}$ ; б)  $-211,2 \text{ Дж/моль}$ )

**23.** Який знак буде мати величина  $\Delta G^\circ$  для процесу переходу переохолодженої води у лід при  $-5^\circ\text{C}$ . Який стан – рідкий чи твердий – є більш стійким при  $-5^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  та  $5^\circ\text{C}$ . Відповідь підтвердіть розрахунками. Теплота плавлення льоду при температурі  $0^\circ\text{C}$  складає  $6008 \text{ Дж/моль}$ , теплоємність льоду  $37,4 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ , а теплоємність води  $75,3 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ . Густина рідкої води прийняти  $1 \text{ г/см}^3$ , а льоду  $0,917 \text{ г/см}^3$ .

**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  $95^\circ\text{C}$  перевищує хімічний потенціал води при тій же температурі. б) Нехай, замість зниження температури, пару ізотермічно стиснули при  $100^\circ\text{C}$  до тиску  $1,2 \text{ атм}$ . Якою буде різниця потенціалів у цьому разі? При розв'язку задачі можна прийняти, що ентропія випаровування практично не змінюється з температурою ( $\Delta S_{373} = 109 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ), а також знехтувати залежністю густини води і водяної пари від тиску (при  $373 \text{ К}$   $\rho(\text{води}) = 958 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho(\text{пари}) = 0,598 \text{ кг/м}^3$ ).

( а)  $545 \text{ Дж/моль}$ , б)  $610 \text{ Дж/моль}$ )

**25\*.** Як і у попередній задачі (24), розрахуйте, наскільки хімічний потенціал водяної пари перевищує хімічний потенціал води а) при  $95^\circ\text{C}$  і зовнішньому тиску  $1 \text{ атм}$ ; б) при  $100^\circ\text{C}$  та зовнішньому тиску  $1,2 \text{ атм}$ . При розв'язку задачі врахуйте залежність ентропії випаровування від температури, для чого скористайтеся наведеними даними:  $C_p(\text{води}) = 75,96$ ,  $C_p(\text{пари}) = 34,35 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ , а ентропія

випаровування води  $\Delta S_{\text{вип, 373}}^{\circ} = 109 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . Густина води за наведених умов прийміть сталою ( $\rho(\text{води}) = 958 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), а водяну пару вважайте ідеальним газом.

(а) 546 Дж/моль, б) 565 Дж/моль).

**26\***. При 298 К зміна енергії Гіббса при переході ромбічної сірки у моноклінну ( $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$ ) становить  $\Delta G^{\circ} = 109 \text{ Дж}/\text{моль}$ . Стандартні ентропії ромбічної і моноклінної сірки становлять  $S^{\circ}(S_{\text{ромб}}) = 32,04$ , а  $S^{\circ}(S_{\text{мон}}) = 32,68 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . Розрахуйте зміну енергії Гіббса переходу  $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$  при  $T = 573 \text{ К}$  і  $P = 100 \text{ атм}$ , якщо відомі відповідні значення теплоємностей і густин:  $C_p(S_{\text{ромб}}) = 22,61 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $C_p(S_{\text{мон}}) = 23,65 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $\rho(S_{\text{ромб}}) = 2,07 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho(S_{\text{мон}}) = 3,513 \text{ г}/\text{см}^3$ . При якому зовнішньому тиску розглянуті алотропічні модифікації сірки будуть перебувати у рівновазі при 298 К?

(-234 Дж/моль; 170,4 атм).