

4. Фазова рівновага в однокомпонентних системах

Виведені в попередніх розділах рівняння можна застосовувати до термодинамічного аналізу різних процесів, зокрема процесів фазових переходів в однокомпонентних системах. В таких системах компонент може перебувати у різному фазовому стані, наприклад, в рідкому, газоподібному, або у вигляді певної кристалічної модифікації. Хімічний потенціал компонента в кожному фазовому стані дорівнює відповідній мольній енергії Гіббса фази, і залежить лише від температури і тиску, при яких фаза знаходиться. Якщо за певних умов хімічний потенціал однієї фази вищий за хімічний потенціал іншої, то у відповідності з другим началом термодинаміки починається перехід компоненту із фази з більшим хімічним потенціалом в фазу з меншим. Якщо зовнішні умови (температура, тиск) під час цього переходу не змінюються, то процес завершиться повним переходом речовини з одного агрегатного стану в інший. Але умови можуть бути й такими, що хімічні потенціали двох (або трьох) фаз стануть рівними. Тоді встановлюється стан фазової рівноваги.

З термодинамічної точки зору стан фазової рівноваги в однокомпонентній системі, яка складається з фаз α і β , описується рівнянням

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (4.1)$$

Як можна змінювати зовнішні параметри, щоб рівновага між фазами зберігалася? Для відповіді на це питання запишемо умову

$$d\mu_{\alpha}(P, T) = d\mu_{\beta}(P, T). \quad (4.2)$$

Враховуючи, що вираз для $d\mu$ такий самий, як і для dG , маємо:

$$-S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP, \quad (4.3)$$

де S_i та V_i – відповідно мольні ентропія і об'єм фаз α або β .

Рівняння (4.3) можна переписати у вигляді

$$S_{\beta}dT - S_{\alpha}dT = V_{\beta}dP - V_{\alpha}dP, \quad (4.4)$$

звідки отримуємо так зване **рівняння Клапейрона**, яке описує процеси рівноважних фазових переходів (ф.п.) - це можуть бути, наприклад, випаровування, сублімація, кристалізація або перехід з однієї кристалічної модифікації в іншу

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{V_{\beta} - V_{\alpha}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (4.5)$$

Враховуючи, що для рівноважного фазового переходу $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$ рівняння Клапейрона ще можна записати у вигляді

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (4.6)$$

За допомогою цього рівняння можна знайти ентальпію фазового переходу, якщо відомі експериментальні дані з температур і тисків, при яких відповідний перехід перебігає рівноважно. І навпаки, якщо відомі експериментальні дані з ентальпії фазового переходу, можна оцінити, наприклад, температуру, за якої цей перехід відбуватиметься при підвищеному тиску. Дійсно, інтегруючи рівняння (4.6) за умови, що $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ і $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ в першому наближенні можна прийняти константами, що не залежать від температури і тиску, отримуємо:

$$(P_2 - P_1) = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.7)$$

звідки можемо знаходити відповідні температури (або тиски) за різних умов.

У випадку, коли однією з рівноважних фаз є газоподібна, рівняння Клапейрона дещо видозмінюється. Дійсно, в цьому випадку об'ємом конденсованої фази можна знехтувати порівняно з паром ($\Delta V_{\text{ф.п.}} = V_{(г)} - V_{(\text{конд})} \approx V_{(г)}$), а мольний об'єм пари в першому наближенні можна виразити через рівняння стану ідеального газу ($V_{(г)} = RT/P$). Підставивши останній вираз в рівняння Клапейрона, отримуємо так зване **рівняння Клапейрона-Клаузіуса**

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}, \quad (4.8)$$

яке застосовується для розрахунку процесів випаровування та сублімації. Інтегрування цього рівняння за умови сталості $\Delta H_{\text{вип}}$ або $\Delta H_{\text{субл}}$ (що справедливо у невеликому температурному інтервалі) дає вираз:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.9)$$

Фазову рівновагу в однокомпонентних системах можна представити графічно (рис. 4). Зокрема в координатах (P, T) вся площина може бути схематично розділена на три області, які відповідають стабільності твердої фази (область низьких температур та високих тисків), газоподібної фази (область високих температур та низьких тисків) та рідкої фази (відповідно, область високих температур та високих тисків). Між цими трьома областями проходять граничні лінії, які відповідають

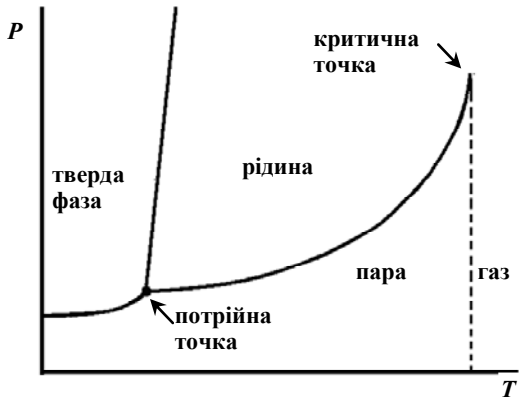


Рис. 4 Фазова діаграма однокомпонентної системи в координатах P-T.

рівновазі кожної пари фаз. Ці лінії описуються наведеними вище рівняннями Клапейрона (рівновага тверде тіло – рідина) та Клапейрона-Клаузіуса (тверде тіло – пара; рідина – пара). Нахил цих ліній визначається величинами ентальпій фазових переходів та відповідними змінами об’ємів. Найкрутіше (майже вертикально) проходить лінія рівноваги між двома конденсованими фазами, оскільки величина $\Delta V_{\text{пл}}$, що стоїть в знаменнику дуже мала в цьому випадку. Як правило, об’єм при плавленні збільшується, тому ця

лінія має додатній нахил dP/dT , але в деяких випадках (зокрема для води) об'єм твердої фази при плавленні зменшується, тоді нахил dP/dT відповідної кривої від'ємний.

Всі три криві, що описують подвійну рівновагу, перетинаються в одній точці, яка називається потрійною. За певних температури і тиску, що відповідають потрійній точці, хімічні потенціали всіх трьох фаз (тверде тіло, рідина, пара) однакові, і за цих умов три фази одночасно перебувають в рівновазі. Ні за яких інших температур і тисків три фази однокомпонентної системи одночасно перебувати в рівновазі не можуть (це є наслідком так званого правила фаз Гіббса, яке буде розглянуте в подальших частинах посібника).

Задачі до розділу 4.

Приклади розв'язку завдань.

Приклад 1. Теплота випаровування води при 0°C становить $44,85$ кДж/моль. Потрійна точка води на діаграмі $P-T$ відповідає температурі $273,16$ К і тиску $4,58$ мм рт.ст. Розрахуйте тиск насиченої пари води при температурі а) 288 К; б) 303 К. Вважати теплоту випаровування незалежною від температури.

Розв'язок.

При сталому значенні теплоти випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}$) застосовуємо

формулу: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$. Отже $P_2 = P_1 \exp \left\{ \frac{\Delta H_{\text{вип}}^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \right\}$

а) Для 15°C $P = 4,58 \cdot \exp \left\{ \frac{44850}{8,314} \left(\frac{288 - 273,16}{288 \cdot 273,16} \right) \right\} = 12,7$ (мм рт.ст.)

б) Для 30°C $P = 4,58 \cdot \exp \left\{ \frac{44850}{8,314} \left(\frac{303 - 273,16}{303 \cdot 273,16} \right) \right\} = 32,0$ (мм рт.ст.)

Приклад 2. Розрахуйте рівноважний тиск пари води при 200°C , приймаючи, що: а) теплота випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}$) при 100°C становить $40,67$ кДж/моль і з температурою не змінюється; б) для процесу випаровування $\Delta C_p = -42$ Дж/(моль·К) і $\Delta H_{\text{вип}}$, відповідно, змінюється з температурою.

Розв'язок.

а)

$$P_2 = P_1 \exp \left\{ \frac{\Delta H_{\text{вип}}^{\circ}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \right\} = 1 \cdot \exp \left\{ \frac{40670}{8,314} \left(\frac{473 - 373}{473 \cdot 373} \right) \right\} = 16,0 \text{ атм.}$$

б) Спочатку за формулою Кіркгофа знаходимо залежність теплоти

випаровування від температури: $\Delta H_{\text{вип}}(T) = \Delta H_{\text{вип},373} + \int_{373}^T \Delta C_p dT$

$$\Delta H_{\text{вип}}(T) = 40670 - 42(T - 273) = 56336 - 42T.$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{вип}}^{\circ}}{RT^2} dT = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{56336}{T^2} - \frac{42}{T} \right) dT = \frac{56336}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) - \frac{42}{R} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$P = 1 \cdot \exp \left\{ \frac{56336}{8,314} \left(\frac{473 - 373}{373 \cdot 473} \right) - \frac{42}{8,314} \ln \left(\frac{473}{373} \right) \right\} = 14,0 \text{ атм.}$$

Приклад 3. Тиск насиченої пари деякої рідини в інтервалі температур 200–300 К описується наступним рівнянням: $\ln P = 79,35 - 5534T^{-1} - 9,26 \ln T + 8,51 \cdot 10^{-3} T$, де тиск задається у мм рт.ст. Виведіть рівняння залежності ентальпії випаровування від температури. Розрахуйте ентальпію випаровування та тиск насиченої пари при 273 К.

Розв'язок.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}^{\circ}}{RT^2}, \quad \Delta H_{\text{вип}}^{\circ} = RT^2 \frac{d}{dT} (79,35 - 5534T^{-1} - 9,26 \ln T + 8,51 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta H_{\text{вип}}^{\circ} = 46010 - 77 \cdot T + 7,075 \cdot 10^{-2} T^2.$$

$$\text{При } 273 \text{ К } \Delta H_{\text{вип}}^{\circ} = 46010 - 77 \cdot 273 + 7,075 \cdot 10^{-2} \cdot 273^2$$

$$\Delta H_{\text{вип}}^{\circ} = 30,26 \text{ кДж/моль}$$

$$P = \exp(79,35 - 5534/273 - 9,26 \ln 273 + 0,00851 \cdot 273) = 1735 \text{ мм рт.ст.}$$

Приклад 4. Густина рідкого та твердого Ві при $t_{\text{пл}} = 271 \text{ }^{\circ}\text{C}$ і зовнішньому тиску 1 атм становлять 10005 кг/м^3 та 9637 кг/м^3 , відповідно, а ентальпія плавлення дорівнює $10,878 \text{ кДж/моль}$. Визначте температуру плавлення Ві при зовнішньому тиску 1000 атм, вважаючи незалежною від температури: а) ентальпію плавлення; б) ентропію плавлення.

Розв'язок.

$$а) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{або} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad \text{звідки} \quad \int_{T_1}^{T_2} T^{-1} dT = \frac{\Delta V}{\Delta H} \int_{P_1}^{P_2} dP$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{\Delta V}{\Delta H} (P_2 - P_1)$$

$$\Delta V = (1/10005 - 1/9637) \cdot 0,209 = -0,7977 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

$$T_2 = 544 \cdot \exp\left\{999 \cdot 101330 \cdot (-0,7977 \cdot 10^{-6})/10878\right\} = 540,0 \text{ К або } 267 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$б) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{Звідки} \quad \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{\Delta V}{\Delta S} \int_{P_1}^{P_2} dP, \quad \text{що дає} \quad (T_2 - T_1) = \frac{\Delta V}{\Delta S} (P_2 - P_1)$$

$$T_2 = 544 + (999 \cdot 101330 \cdot (-0,7977 \cdot 10^{-6})/20,0) = 540,0 \text{ К}$$

Наведені розрахунки показують, що для конденсованих фаз, коли гілка плавлення на діаграмі стану круто піднімається вгору завдяки дуже малим значенням різниці об'ємів ΔV двох фаз, наслідком чого є невеликі відмінності в температурах плавлення при різних тисках, результати розрахунків в межах того чи іншого наближення співпадають.

Це можна пояснити таким чином:

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{T_1 + \Delta T}{T_1}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right), \quad \text{коли} \quad \frac{\Delta T}{T_1} \ll 1 \quad \text{отримуємо}$$

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) \approx \frac{T_2 - T_1}{T_1}. \quad \text{Тоді при умові, що ентальпія плавлення не}$$

залежить від температури маємо: $\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{\Delta V}{\Delta H} (P_2 - P_1) = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$, або

$$T_2 - T_1 = \frac{\Delta V \cdot T_1}{\Delta H} (P_2 - P_1) = \frac{\Delta V}{\Delta S} (P_2 - P_1), \quad \text{що співпадає із рівнянням}$$

для розрахунку T_2 у випадку, коли ентропія плавлення не залежить від температури.

Завдання.

1. Пропен має тиск насиченої пари 198 мм рт.ст. при 200 К і 2074 мм рт.ст. при 250 К. Визначте мольну теплоту випаровування, тиск пари

при 210 К, а також нормальну (при зовнішньому тиску 1 атм) температуру кипіння пропену. Вважати мольну теплоту випаровування сталою в інтервалі 200 – 250 К.

$$(\Delta H_{\text{вип}} = 19,5 \text{ кДж/моль}; P = 346 \text{ мм рт.ст.}; T_{\text{кип}} = 226 \text{ К})$$

2. Тиск насиченої пари над твердим CO_2 становить 1 мм рт.ст. при $(-134,3)^\circ\text{C}$ і 20 мм рт.ст. при $(-114,4)^\circ\text{C}$. Обчисліть мольну теплоту сублімації та рівноважний тиск CO_2 при температурі $(-120)^\circ\text{C}$.

$$(\Delta H_{\text{суб}} = 27,53 \text{ кДж/моль}; P = 9,31 \text{ мм рт.ст.})$$

3. Визначте температуру перегонки гліколя при тиску 20 мм рт.ст., якщо нормальна температура кипіння гліколя становить 470 К, а ентальпія випаровування не залежить від температури і дорівнює 49,63 кДж/моль. Знайти тиск насиченої пари гліколя при температурі 400 К.

$$(T = 365,4 \text{ К}; P = 82,3 \text{ мм рт.ст.})$$

4. Визначте температуру перегонки бензолу при зовнішньому тиску 300 мм.рт.ст., якщо нормальна температура кипіння становить 353,2 К, а при температурі 303 К тиск насиченої пари складає 134 мм рт.ст. Яким буде тиск насиченої пари бензолу при 70°C ? Вважати, що ентальпія випаровування не залежить від температури.

$$(T = 324,4 \text{ К}; P = 557 \text{ мм рт.ст.})$$

5. Теплота випаровування води при 0°C становить 44,85 кДж/моль, теплота плавлення льоду становить 6,01 кДж/моль. Потрійна точка води знаходиться при температурі 273,16 К і тиску 610 Па. Розрахуйте тиск пари над льодом при температурі а) 258 К; б) 243 К. Вважати теплоти випаровування та сублімації незалежними від температури.

$$(a) 163,6 \text{ Па}; (b) 37,9 \text{ Па})$$

6. Тиск пари (мм рт.ст.) деякої рідини в інтервалі температур 200–300 К задається таким рівнянням: $\ln P = 16,255 - 2501,8T^{-1}$. Розрахуйте ентальпію випаровування та нормальну точку кипіння для цієї рідини.

$$(\Delta H_{\text{вип}} = 20,8 \text{ кДж/моль}; T = 260 \text{ К})$$

7. Тиск насиченої пари діетилового етеру при 10°C рівний 286,8 мм.рт.ст., а при 20°C – 432,8 мм рт.ст. Визначте $\Delta H_{\text{вип}}$ та

температуру кипіння діетилового етеру при зовнішньому тиску 1 атм.

$$(\Delta H_{\text{вип}} = 28,37 \text{ кДж/моль}, T = 307,9 \text{ К})$$

8. Як зміниться температура кипіння води при зміні зовнішнього тиску: а) збільшенні на 100 мм рт.ст.; б) зменшенні на 100 мм рт.ст. Відомо, що при 373 К і тиску 1 атм $\Delta H_{\text{вип}} = 40,67 \text{ кДж/моль}$. Залежністю ентальпії випаровуванні від температури можна знехтувати.

$$(\text{ а) } 376,6 \text{ К; б) } 369,0 \text{ К})$$

9. Тиск пари над твердим SnBr_4 рівний 0,116 мм рт.ст. при температурі 9,8°C і 0,321 мм рт.ст. при 21°C. Тиск пари над рідким SnBr_4 дорівнює: 0,764 мм рт.ст. при температурі 30,7 °C і 1,493 мм рт.ст. при 41,4 °C. Визначте координати потрійної точки (P , T) та теплоту плавлення SnBr_4 .

$$(P = 0,91 \text{ мм рт.ст.}; T = 306,4 \text{ К}; \Delta H_{\text{пл}} = 13,12 \text{ кДж/моль})$$

10. Тиск пари над твердим C_6H_6 рівний 299 Па при -30°C і 3270 Па при 0°C , а тиск пари над рідким C_6H_6 рівний 6170 Па при 10°C і 15800 Па при 30°C . Визначте координати потрійної точки (P , T) та $\Delta H_{\text{пл}}$ бензолу.

$$(P = 5240 \text{ Па}; T = 279,8 \text{ К}; \Delta H_{\text{пл}} = 10,46 \text{ кДж/моль})$$

11. Тиск пари ртуті (мм рт.ст.) в інтервалі 298–690 К залежить від температури таким чином: $\lg P = -3308T^{-1} - 0,8 \lg T + 10,373$. Знайдіть ентальпію випаровування ртуті при нормальній температурі кипіння ($356,6^\circ\text{C}$) та при 25°C . Яке значення має тиск насиченої пари Hg при $36,6^\circ\text{C}$?

$$(\Delta H_{629,6}^\circ = 59,15 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{298}^\circ = 61,36 \text{ кДж/моль}; P_{309,6}(\text{Hg}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт.ст.})$$

12. Тиск пари над твердим Cl_2 рівний: 35 Па при температурі $(-126,5)^\circ\text{C}$ та 352 Па при $(-112)^\circ\text{C}$. Тиск пари над рідким Cl_2 дорівнює: 1590 Па при температурі $(-100)^\circ\text{C}$ та 7830 Па при $(-80)^\circ\text{C}$. Визначте координати потрійної точки на діаграмі $P-T$ та обчисліть теплоту плавлення, випаровування та сублімації Cl_2 .

$$(P = 1220 \text{ Па}, T = 170,1 \text{ К}; \Delta H_{\text{пл}} = 9,09, \Delta H_{\text{вип}} = 22,12, \Delta H_{\text{субл}} = 31,22 \text{ кДж/моль})$$

13. Залежність мольної теплоти випаровування CCl_4 від температури має вигляд: $\Delta H = 10960 - 10,53T$ Дж/моль. Визначте тиск насиченої пари CCl_4 при 60°C , якщо при 75°C він кипить при зовнішньому тиску 1 атм. Оцініть температуру кипіння CCl_4 при тиску 0,5 атм.

$$(P = 90,34 \text{ кПа}, T = 276 \text{ К})$$

14. Альпіністи, які піднялися на найвищу гору України – Говерлу (2655 м) вирішили заварити чай. Оцініть при якій температурі буде кипіти там вода. При якій температурі закипить вода на вершині Евересту (8848 м). При розрахунках скористайтеся барометричною формулою: $P = P_0 \exp(-Mgh/RT)$, де P_0 – атмосферний тиск на рівні моря; M – молекулярна вага повітря (кг/моль); $g = 9,81 \text{ м/с}^2$; h – висота над рівнем моря у метрах; T – температура на цій висоті (вважати рівною 0°C). Теплоту випаровування води прийміть рівною $\Delta H_{\text{вип}} = 40,67$ кДж/моль.

$$(90,8^\circ\text{C}, 70,9^\circ\text{C})$$

15. Залежність тиску пари 2-2-диметилбутанолу-1 від температури виражається рівнянням: $\lg P = -4849T^{-1} - 14,71 \lg T + 53,119$, де P задається у мм рт.ст. Обчислити стандартну мольну теплоту випаровування при а) 298 К; б) 323 К.

$$(\text{ а) } \Delta H_{298}^{\circ} = 56,4 ; \text{ б) } \Delta H_{323}^{\circ} = 53,3 \text{ кДж/моль })$$

16. Мольна теплота випаровування води (Дж/моль) залежить від температури наступним чином: $\Delta H = 56340 - 42T$. Оцініть похибку у визначенні тиску насиченої пари води при а) 323 К та б) 423 К, яка виникає при застосуванні наближення, що $\Delta H_{\text{вип}} = 40,67$ кДж/моль і не залежить від температури.

$$(\text{ а) } \Delta P = 3,5 \text{ мм рт.ст.}; \text{ б) } \Delta P = 135 \text{ мм рт.ст.})$$

17. В холодний сухий ранок, після морозу температура була $(-5)^\circ\text{C}$. Парціальний тиск водяної пари складав 2 мм рт.ст. Розрахуйте, яка температура була вночі. Яким би був тиск водяної пари, якщо б вночі було тільки $(-5)^\circ\text{C}$. Відомо, що потрійна точка води відповідає тиску 4,56 мм рт.ст. при температурі 273,16 К, а ентальпії плавлення і випаровування води становлять, відповідно, $\Delta H_{\text{пл}} = 6,01$ та $\Delta H_{\text{вип}} = 45,05$ кДж/моль.

$$(-9,5^\circ\text{C}; 3 \text{ мм рт.ст.})$$

18. Теплоємність рідкої води $C_p = 75,3 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$, а пари $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$. Обчисліть тиск насичених парів води при тиску 1 атм та температурі T , якщо при 373 К $\Delta H_{\text{вип}} = 40,67 \text{ кДж}/\text{моль}$.

№	$T, \text{ К}$	$P, \text{ Па}$	№	$T, \text{ К}$	$P, \text{ Па}$
1	273	630	6	323	12600
2	283	1270	7	343	31610
3	293	3260	8	363	70500
4	303	4360	9	383	142510
5	313	7560	10	403	265190

19. Обчисліть $\Delta H_{\text{пл}}, T_{\text{пл}}$ Ag за тиску 1 атм, а також тиск насиченої пари Ag при цій температурі, якщо відомі рівняння залежності тиску пари (Па) над рідким і твердим Ag від температури: $\lg P(\text{Ag}_{\text{тв}}) = 13,892 - 1,402 \cdot 10^4 T^{-1}$; $\lg P(\text{Ag}_{\text{рід}}) = 13,347 - 1,334 \cdot 10^4 T^{-1}$.

($\Delta H_{\text{пл}} = 13,02 \text{ кДж}/\text{моль}$; $T_{\text{пл}} = 1248 \text{ К}$; $P = 452 \text{ Па}$)

20. Розрахуйте тиск пари води при 50°C та 150°C, приймаючи, що: а) теплота випаровування при 100°C становить 40,67 кДж/моль і з температурою не змінюється; б) для процесу випаровування $\Delta C_p = -42 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ і теплота випаровування, відповідно, змінюється з температурою.

(при 150 °C: а) 4,71 атм; б) 4,53 атм;
при 50 °C: а) 0,132 атм; б) 0,124 атм)

21. Теплота випаровування води при 0 °C становить 44,85 кДж/моль. Потрійна точка води знаходиться при температурі 273,16 К і тиску 4,58 мм рт.ст. Розрахуйте тиск пари над рідкою водою при температурі а) 288 К та б) 303 К. Врахуйте залежність $\Delta H_{\text{вип}}$ від температури, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}) = 75,3$, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 33,2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

Порівняйте отриманий результат із розв'язком **прикладу №1**.

(а) 12,6 мм рт.ст.; б) 31,2 мм рт.ст.)

22*. Тиск насиченої пари рідкого бром (мм рт.ст.) міняється з температурою згідно з рівнянням $\lg P = -2207T^{-1} - 4,08 \lg T + 19,826$. Виведіть рівняння залежності теплоти випаровування бром від температури та розрахуйте зміну ентропії у процесі випаровуванні одного моля Br_2 при його нормальній температурі кипіння. Знайдіть ΔS° та ΔG° при випаровування одного 1 моль Br_2 при 273 К.

$$(\Delta H = 42260 - 33,92T ; \Delta S_{331,2}^{\circ} = 93,67 ; \Delta S_{273}^{\circ} = 100,2 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}), \\ \Delta G_{331,2}^{\circ} = 5,64 \text{ кДж}/\text{моль})$$

23*. Теплота випаровування води при 0°C становить $44,85 \text{ кДж}/\text{моль}$, теплота плавлення льоду становить $6,01 \text{ кДж}/\text{моль}$. Потрійна точка води знаходиться при температурі $273,16 \text{ К}$ і тиску 610 Па . Розрахуйте тиск пари над льодом при температурі: а) $(-15)^{\circ}\text{C}$, б) $(-30)^{\circ}\text{C}$. Врахуйте залежність $\Delta H_{\text{пл}}$ та $\Delta H_{\text{вип}}$ від температури, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}) = 37,4$, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід})}) = 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = 33,2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Порівняйте отриманий результат із відповіддю до **5 завдання**.

(а) $163,5 \text{ Па}$; б) $37,7 \text{ Па}$)

24. Чи зможе людина вагою 75 кг , ковзани якої мають площу опори $0,1 \text{ см}^2$, створити на лід при $(-3)^{\circ}\text{C}$ тиск достатній для його плавлення. Відповідь обґрунтуйте. Теплота плавлення льоду при 0°C становить $333,5 \text{ Дж}/\text{г}$. Густина води становить $0,9998 \text{ г}/\text{см}^3$, а густина льоду – $0,9168 \text{ г}/\text{см}^3$.

(Необхідний тиск – $40,428 \text{ МПа}$, тиск людини – $73,5 \text{ МПа}$)

25. Густини рідкого та твердого Sn при температурі плавлення ($231,9^{\circ}\text{C}$) і зовнішньому тиску 1 атм дорівнюють $6,98$ та $7,184 \text{ г}/\text{см}^3$, відповідно, а ентальпія плавлення олова дорівнює $7,071 \text{ кДж}/\text{моль}$. Визначте температуру плавлення Sn під тиском 500 , 1000 та 10000 атм .

($233,7$; $235,4$ та 268°C)

26. Бензол замерзає при температурі $5,5^{\circ}\text{C}$, якщо зовнішній тиск становить 1 атм . Визначте температуру замерзання бензолу при 1000 атм , якщо його ентальпія плавлення складає $10,59 \text{ кДж}/\text{моль}$, густина в рідкому стані становить $0,879 \text{ г}/\text{см}^3$, а у твердому – $0,891 \text{ г}/\text{см}^3$. При якому зовнішньому тиску температура плавлення становитиме 10°C ?

($281,8 \text{ К}$; $1,42\cdot 10^8 \text{ Па}$)

27. Мольні об'єми кристалічної та рідкої фаз деякої речовини при $T_{\text{пл}} = 427,15 \text{ К}$ і $P = 1 \text{ атм}$ становлять $142 \text{ см}^3/\text{моль}$ та $152,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, відповідно. При тиску $1,2\cdot 10^6 \text{ Па}$ температура плавлення має

значення 429,26 К. Розрахуйте молярні $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta S_{\text{пл}}$ цієї речовини. Якою буде $T_{\text{пл}}$ при зовнішньому тиску $1,2 \cdot 10^7$ Па?

$$(\Delta H_{\text{пл}} = 2,36 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{\text{пл}} = 5,52 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}, T_{\text{пл}} = 450,6 \text{ К})$$

28. При $t_{\text{пл}} = -38,87$ °С і тиску 1 атм густина рідкої ртуті становить $13,69 \text{ г/см}^3$, а кристалічної – $14,193 \text{ г/см}^3$. Відомо, що $S_{\text{тв}}^{\circ}(\text{Hg}) = 67,67 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$, а $S_{\text{рід}}^{\circ}(\text{Hg}) = 76,02 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$. Знайдіть тиск, за якого Hg кристалізується при (-20) °С.

$$(3000 \text{ атм})$$

29. Температура замерзання бензену при зовнішньому тиску 1 атм становить 278,65 К, а при 500 атм – 280,25 К. Визначте $\Delta S_{\text{пл}}$, якщо густина твердого бенену становить $0,891 \text{ г/см}^3$, а рідкого – $0,879 \text{ г/см}^3$.

$$(37,77 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)})$$

30. Густина рідкого та твердого Ві при $t_{\text{пл}} = 271$ °С і зовнішньому тиску 1 атм становлять 10005 кг/м^3 та 9637 кг/м^3 . При зовнішньому тиску 500 атм $t_{\text{пл}} = 269$ °С. Визначте зміну ентропії при плавленні Ві, вважаючи її незалежною від тиску і температури.

$$(20,16 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)})$$

31. Визначте теплоту плавлення метану при 90,7 К, якщо залежність температури плавлення від тиску в інтервалі 1 – 200 атм описується таким рівнянням: $T_{\text{пл}} = 90,667 + 2,6 \cdot 10^{-7} P - 6,147 \cdot 10^{-16} P^2$ (тиск у Па). Зміна об'єму при плавленні складає $2,69 \text{ см}^3/\text{моль}$.

$$(939 \text{ Дж/моль})$$

32. Визначте температуру плавлення кадмію при різних тисках: а) 100; б) 1000 та в) 10000 атм, якщо при 1 атм його мольна теплота плавлення становить $6,11 \text{ кДж/моль}$, а температура плавлення – 594 К. Густина рідкого та твердого кадмію становлять $7,989 \text{ г/см}^3$ та $8,366 \text{ г/см}^3$, відповідно.

$$(а) 594,6 \text{ К}; (б) 600,3 \text{ К}; (в) 659,9 \text{ К})$$

33. Мольний об'єм деякої кристалічної речовини при $T_{\text{пл}} = 350,8$ К і $P = 1$ атм рівний $161 \text{ см}^3/\text{моль}$. При тиску $1,0133 \cdot 10^7$ Па температура плавлення має значення 351,3 К, а при $1,0133 \cdot 10^8$ Па – 355,6 К. Розрахуйте мольний об'єм рідкої речовини та температуру

плавлення при тиску $1,0133 \cdot 10^9$ Па, якщо ентропія плавлення становить 30 кДж/(моль·К).

($162,42$ см³/моль, $398,3$ К)

34. Густина твердого і рідкого заліза при температурі плавлення (1535 °С) дорівнює 7868 та 6880 кг/м³, відповідно. Відомо, що при підвищенні тиску на 1 Па його температура плавлення підвищується на $1,214 \cdot 10^{-7}$ К. Визначте мольну теплоту плавлення.

(15 кДж/моль)

35. Теплота плавлення льоду при 273 К становить $333,5$ Дж/г. Густина води становить $0,9998$ г/см³, а густина льоду – $0,9168$ г/см³. Розрахуйте температуру плавлення льоду при зовнішньому тиску P .

№	P , МПа	$T_{пл}$, К	№	P , МПа	$T_{пл}$, К
1	10	272,33	6	80	267,63
2	20	271,66	7	100	266,30
3	30	270,98	8	150	263,00
4	40	270,30	9	200	259,75
5	60	268,96	10	300	253,37

5. Хімічна рівновага

5.1. Ізотерма хімічної реакції

В попередніх розділах були сформульовані умови самочинного перебігу процесів при певних фіксованих змінних. Зокрема при фіксованих температурі і тиску процеси самочинно ідуть в напрямку зменшення вільної енергії Гіббса. Розглянемо, як цей критерій можна застосувати до хімічної реакції, і які практичні розрахунки можна зробити на цій підставі.

Запишемо гіпотетичну реакцію



що перебігає в газовій фазі при фіксованій температурі, всі учасники реакції є газами. В певний момент реакції кожна речовина характеризується певним хімічним потенціалом, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$, де P_i – це відносний тиск, виражений як правило в атмосферах (див. пояснення після формули (3.63)). Нехай прореагували нескінченно малі кількості речовин А і В, і утворились відповідно нескінченно малі кількості С і D.

Оскільки реагенти і продукти реакції пов'язані між собою стехіометричними співвідношеннями, то можемо записати, що

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = d\xi, \quad (5.2)$$

де величина ξ – це так звана **хімічна змінна**, що визначається відношеннями кількостей речовин, що утворились (витратились) до їх стехіометричних коефіцієнтів (при цьому коефіцієнти реагентів беруться із знаком “-”, а продуктів – із знаком “+”), і за допомогою якої зручно записувати зміни кількості речовин в реакційній суміші. Хімічна змінна ξ відображає ступінь проходження реакції. Якщо $\xi = 1$, це означає, що стехіометричні кількості молів реагентів перетворились на стехіометричні кількості продуктів, при цьому кажуть, що відбувся 1 пробіг хімічної реакції.

Зміну вільної енергії системи, яка супроводжує проходження реакції можна тепер записати, використовуючи хімічну змінну:

$$dG_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = (c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B) d\xi. \quad (5.3)$$

Звідси можемо записати:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum v_i \mu_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \Delta G \quad (5.4)$$

Похідну $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ позначають як ΔG хімічної реакції. Оскільки

це поняття широко використовується у фізичній хімії, важливо чітко визначитись із тим, що ця похідна показує, і що мається на увазі коли йдеться про ΔG реакції.

По-перше, відомо, що якщо процес, в даному випадку хімічна реакція, перебігає самочинно, то для нього $dG_{P,T} < 0$. Оскільки $d\xi$ завжди більше 0 за визначенням, то саме від знаку величини $\Delta G = \sum_i v_i \mu_i$ залежить, в якому напрямку перебігатиме реакція – в

прямому чи зворотному. Абсолютна ж величина ΔG показує, наскільки виражена ця тенденція, фактично величину рушійної сили процесу у визначеному напрямку.

По-друге, коли йдеться про ΔG реакції, то мається на увазі, що це зміна вільної енергії, що відбувається при нескінченно малому ступені перебігу хімічної реакції (**поточні тиски речовин і їх хімічні потенціали μ_i при цьому практично не змінюються**).

Мається на увазі, фактично величина dG , але яка потім ділиться на $d\xi$ і, таким чином, відноситься до стехіометричних кількостей речовин. Тобто, величина ΔG відноситься до перетворення продуктів у реагенти в **стехіометричних кількостях, але при їх незмінних поточних тисках і поточних значеннях хімічних потенціалів**. Якщо такий підхід здається занадто умовним, то можна уявити, що була нескінченно велика кількість реакційної суміші певного складу, і перетворення стехіометричної кількості реагентів у продукти на склад суміші практично не вплинуло (поточні тиски і хімічні потенціали учасників реакції не змінились), а ΔG такого перетворення було пораховано.

Виникає питання, навіщо такі умовності і ускладнення з нескінченно малими ступенями перетворення вводяться?

Справа в тому, що при реальному перебігу реакції, яка прямує до стану рівноваги, парціальні тиски і, значить, хімічні потенціали

кожної речовини змінюються, і інтегрування виразу $\mu_i dn_i$ (яке логічно, припустимо, проводити від певного поточного стану до кінцевого рівноважного) слід проводити з урахуванням цих змін. Отже, розрахунки реальних змін вільної енергії ускладнюються врахуванням ступеня перетворення, кількості реагуючої суміші, а головне – значення таких змін для різних кількостей і складів реакційної суміші не дають можливості провести коректне порівняння рушійної сили процесу. Так, наприклад, для дуже великої кількості реакційної суміші, що знаходиться неподалік від стану рівноваги, зміни вільної енергії при досягненні нею рівноважного стану будуть набагато більшими, ніж у випадку, коли реакційна суміш знаходиться далеко від стану рівноваги, але самої суміші мало.

Саме для об'єктивної оцінки рушійної сили процесу при будь-якому поточному складі реакційної суміші та без урахування її кількості і була введена величина ΔG реакції, визначена таким чином як у рівнянні (5.4).

Вираз (5.4) можна переписати у наведеному нижче вигляді, враховуючи вирази для хімічних потенціалів окремих речовин (рівняння (3.63)):

$$\Delta G = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (5.5)$$

де для суми стандартних потенціалів компонентів вводиться позначення ΔG° – це **стандартна** ΔG реакції при парціальних тисках кожного компонента рівних одній атмосфері. Суттєвим є те, що значення ΔG° із зрозумілих причин (читачу пропонуємо сформулювати їх самостійно) **від тиску не залежить**, а є функцією **лише температури**.

Переписавши разом праву і ліву частини виразу (5.5), отримуємо рівняння **ізотерми хімічної реакції**:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (5.6)$$

за допомогою якого можна розраховувати рушійну силу реакції в певному напрямку при будь-якому поточному складі реакційної суміші. Ще раз нагадаємо, що в цьому виразі P_i – це **відносні поточні тиски компонентів, виражені в атмосферах**.

Якщо при перебігу реакції $dG = 0$, тоді $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ та ΔG реакції

також дорівнюють нулю, а про реакційну суміш можна сказати, що **вона досягла стану рівноваги**. При цьому рівняння ізотерми можемо переписати таким чином:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b}, \quad (5.7)$$

або

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b}, \quad (5.8)$$

де позначення \bar{P}_i відносяться до рівноважних тисків. Вираз під знаком логарифму є вже знайомим вам виразом для **константи рівноваги хімічної реакції**, яка позначається K_p (індекс P – латинська літера, що означає тиск, тобто константа рівноваги, виражена через тиски):

$$K_p = \frac{\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b}. \quad (5.9)$$

Тоді (5.8) можна записати у вигляді

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (5.10)$$

Вираз (5.10) можна назвати окремим випадком рівняння ізотерми хімічної реакції. Це рівняння є вкрай важливим, оскільки з нього випливає, що константу рівноваги хімічної реакції можна розрахувати теоретично за термодинамічними даними для учасників реакції, не вдаючись до експериментальних досліджень рівноваги.

Слід відзначити, що константа рівноваги хімічної реакції тому і називається константою, що вона **не залежить** ні від загального тиску, ні від парціальних тисків окремих газоподібних компонентів (оскільки вона однозначно виражається через ΔG° реакції, яка є принципово незалежною від цих величин). Рівноважний стан в хімічній реакції може бути досягнений за будь-якого загального тиску чи тиску окремого компонента, але при цьому парціальні тиски інших компонентів будуть такими, що добуток цих тисків у

відповідних ступенях буде завжди дорівнювати K_p . Константа K_p хімічної реакції *залежить лише від температури*.

При розрахунках константи K_p слід мати на увазі, що рівноважні тиски компонентів в рівняння (5.9) підставляють, як правило, в атмосферах, причому це відносні тиски, тобто поділені на стандартний тиск 1 атм (дивись пояснення після формули (3.63)). Сама константа рівноваги таким чином є величиною безрозмірною (дійсно, під логарифмом не може стояти розмірна величина, бо в іншому разі втрачає свій фізичний зміст розмірність ΔG в рівнянні ізотерми). В більшості підручників K_p наводиться саме таким чином без вказання її розмірності.

В той же час, числове значення K_p , безумовно, залежить від того, в яких одиницях підставляти тиск – в паскалях чи в атмосферах, чи в яких-небудь інших одиницях. Тому в деяких підручниках і задачниках вказуються розмірності константи, наприклад, $[\text{Па}^{-2}]$. Як вже відзначалося (див. розділ 3, рівняння (3.63)) при цьому автоматично виходить, що стандартне значення ΔG^0 відноситься до парціальних тисків компонентів 1 Па, що не відповідає прийнятим в довідниках стандартам. Більш доцільно при розрахунках саме констант рівноваги тиски, виражені в паскалях, переводити в атмосфери, ділячи їх числове значення на $1,033 \cdot 10^5$ Па.

Рівняння ізотерми хімічної реакції (5.6) та (5.9) є надзвичайно важливими для визначення напрямку перебігу хімічної реакції при певних існуючих поточних тисках реагуючих речовин. З цих рівнянь випливає, що самочинний перебіг реакції можливий за певних співвідношень між виразом, що містить поточні тиски реагентів та

продуктів $\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ та логарифмом константи рівноваги ($\ln K_p$

повинен бути більшим за $\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$, щоб реакція могла перебігати).

Спрямувати реакцію в бік утворення продуктів можна, збільшуючи поточний тиск реагентів (в знаменнику дробу), або зменшуючи поточний тиск продуктів (в чисельнику).

5.2. Розрахунки рівноважного складу сумішей. Вплив тиску на хімічну рівновагу

Як вже відзначалося в попередньому розділі, використовуючи рівняння (5.10), можна за довідниковими даними знайти ΔG° реакції та, визначивши константу рівноваги реакції, знайти склад рівноважної суміші, не проводячи експерименту. Для цього крім константи рівноваги K_p при практичних розрахунках складу рівноважних сумішей широко використовують константу рівноваги K_X , виражену через мольні частки x_i речовин – учасників реакції. Для розглянутої гіпотетичної реакції (5.1) константа K_X матиме вигляд:

$$K_X = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}, \quad (5.11)$$

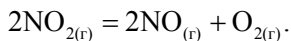
де x_i – рівноважні мольні частки відповідних речовин.

Між константами K_p та K_X існує просте співвідношення

$$K_X = K_p \cdot P_{\text{зар}}^{-\Delta\nu}, \quad (5.12)$$

де $\Delta\nu = c + d - a - b$ - це зміна числа молів газоподібних речовин в ході реакції. Співвідношення (5.12) легко вивести, враховуючи що $P_i = x_i \cdot P_{\text{зар}}$.

Використання константи рівноваги K_X дозволяє робити зручні розрахунки рівноважних виходів продуктів реакції, користуючись таким поняттям як ступінь перетворення (або дисоціації) α певного реагенту. Нагадаємо, що ступінь перетворення – це відношення кількості молів речовини, що прореагувала на певний момент реакції, до кількості молів цієї речовини, яка була на початку процесу. Через ступінь перетворення α певного реагенту можна легко виразити мольні частки всіх речовин – учасників реакції. Розглянемо, як це робиться на конкретному прикладі, припустимо, для реакції



Нехай, кількість молів NO_2 на початку реакції становила ν_0 , інших речовин на початку процесу не було, а ступінь перетворення NO_2 на NO на момент рівноваги становить α . Тоді кількість молів NO_2 що залишилась на момент настання рівноваги становитиме $\nu_0(1 - \alpha)$, кількість молів NO , що утворилася – $\nu_0\alpha$, кількість молів

$O_2 - \nu_0 \frac{\alpha}{2}$. Загальна кількість молів газової суміші на момент рівноваги становить $\nu_0(1 - \alpha + \alpha + \frac{\alpha}{2})$, тобто $\nu_0(1 + \frac{\alpha}{2})$ молів.

Виражаємо мольні частки речовин: $x_{NO_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}$; $x_{NO} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}$;

$x_{O_2} = \frac{\alpha/2}{1 + \frac{\alpha}{2}}$. Записуємо константу рівноваги K_X , проводячи

спрощення відповідного виразу:

$$K_X = \frac{x_{NO}^2 x_{O_2}}{x_{NO_2}^2} = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}, \quad (5.13)$$

а також константу K_P :

$$K_P = K_X \cdot P_{\text{зар}} = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} P_{\text{зар}}. \quad (5.13a)$$

Таким чином, якщо відомі загальний тиск і константа K_P за деякої температури, можна розрахувати кількості всіх речовин в стані рівноваги і рівноважний вихід продуктів реакції. Якщо ж, наприклад, відомий тільки об'єм реактора, в якому знаходився NO_2 , а рівноважний тиск, що встановився, – невідомий, то останній також можна виразити через ступінь перетворення α :

$P_{\text{зар}} = \nu_{\text{зар}} \frac{RT}{V} = \nu_0(1 + \frac{\alpha}{2}) \frac{RT}{V} = P_0(1 + \frac{\alpha}{2})$, де P_0 – початковий тиск NO_2 в реакційній посудині. Тоді знову отримуємо рівняння з одним невідомим α : $K_P = \frac{\alpha^3}{2(1 - \alpha)^2} P_0$, за допомогою якого можемо

розрахувати рівноважний склад газової суміші.

Слід відзначити, що вираз для константи рівноваги у формі (5.13a) є справедливим для різних газових реакцій із стехіометрією $2A = 2B + C$. Реакції іншої стехіометрії будуть характеризуються іншими виразами. Зокрема, для реакції типу $A = B + C$ вираз для K_P має вигляд:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_{\text{заг}} \quad (5.14)$$

А для реакції, наприклад, $2A = B + C$ константа рівноваги записується як:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} \quad (5.14a)$$

Для реакцій з іншою стехіометрією читачам пропонується самостійно потренуватися у виведенні відповідних виразів.

Вплив зовнішнього тиску на хімічну рівновагу. У рівняння (5.12), що пов'язує між собою константи K_p і K_x входить тиск. Раніше було показано, що константа K_p від тиску не залежить. Отже, від *тиску залежить константа рівноваги K_x , виражена через мольні частки*, а значить і *ступінь перетворення α , і рівноважний вихід продуктів реакції*.

Залежність ця визначається стехіометрією реакції, а саме величиною і знаком числа зміни молів газоподібних продуктів реакції $\Delta \nu$. Якщо в рівнянні реакції кількість числа молів газоподібних продуктів і реагентів однакова і $\Delta \nu = 0$ (як, наприклад, в реакції $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{J}_{2(\text{г})} = 2\text{HJ}_{(\text{г})}$), то на константу K_x і вихід продуктів такої реакції тиск не впливає.

Якщо кількість молів газоподібних продуктів більше, ніж реагентів, то як впливає із рівняння (5.12) збільшення тиску буде призводити до зменшення константи K_x і рівноважного виходу продуктів. Протилежна ситуація буде спостерігатися в разі зменшення в процесі реакції кількості молів газоподібних речовин, вихід продуктів такої реакції зростатиме із збільшенням тиску. Наведені міркування ілюструють добре відомий *принцип Ле-Шательє*, згідно з яким, *коли на систему, що перебуває в стані рівноваги, здійснюють певний вплив, вона змінює свій стан таким чином, щоб компенсувати цей вплив*. В даному разі при збільшенні тиску рівноважна реакційна система намагається зменшити його за рахунок перебігу процесу в напрямку зменшення числа молів газоподібних продуктів.

Досі розглядалися реакції, в яких всі реагенти і продукти є газами. У тому ж випадку, коли деякі з них є індивідуальними

конденсованими фазами (твердими чи рідкими), їх хімічні потенціали майже не залежать від тиску і є функціями лише температури, $\mu_i = \mu_i^{\circ}(T)$. Величина $\mu_i^{\circ}(T)$ входить в ΔG° реакції, впливаючи таким чином на величину K_p . Але у вираз для K_p через тиски в явному вигляді конденсована фаза не входить. Тобто, наприклад, для реакції $\text{MgCO}_{3(\text{тв})} = \text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ константа $K_p = \bar{P}_{\text{CO}_2}$, хоча значення K_p (рівноважного тиску \bar{P}_{CO_2}) визначається хімічними потенціалами всіх трьох речовин.

Ще один тип константи, яку застосовують для опису хімічної рівноваги, – це константа K_C , виражена через рівноважні молярні концентрації \bar{C}_i реагентів і продуктів:

$$K_C = \frac{\bar{C}_C^c \bar{C}_D^d}{\bar{C}_A^a \bar{C}_B^b} \quad (5.15)$$

Така константа використовується для опису хімічних реакцій, що перебігають в ідеальних розчинах. Дійсно, користуючись, наприклад, виглядом хімічного потенціалу компоненту ідеального розчину в формі рівняння (6.21), можна провести виведення рівняння *ізотерми хімічної реакції* аналогічного (5.6), але *для реакції, що перебігає при постійному об'ємі*:

$$\Delta A_{V,T} = \Delta A^{\circ} + RT \ln \frac{\bar{C}_C^c \bar{C}_D^d}{\bar{C}_A^a \bar{C}_B^b} = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{\bar{C}_C^c \bar{C}_D^d}{\bar{C}_A^a \bar{C}_B^b}, \quad (5.16)$$

де $\Delta A_{V,T}$ – зміна вільної енергії Гельмгольца реакції, визначена аналогічно тому як це було зроблено в рівнянні (5.4) для $\Delta G_{p,T}$ реакції, ΔA° – стандартна зміна вільної енергії Гельмгольца при концентраціях всіх учасників, рівних одиниці.

В принципі, константа K_C може застосовуватись і для реакцій в газовій фазі. В цьому випадку, враховуючи, що парціальний тиск газу в ідеальній газовій суміші виражається як $P_i = c_i RT$, можна записати рівняння зв'язку між K_C і K_p :

$$K_C = K_p (RT)^{-\Delta \nu}, \quad (5.17)$$

де $\Delta \nu$ має той самий зміст, що і в (5.12). Для того, щоб коректно користуватись цим виразом при розв'язанні задач, слід уважно

враховувати розмірності, в яких подаються величини тисків і концентрацій. Оскільки, як вже відзначалося, тиски в K_p подаються найчастіше в атмосферах, а молярні концентрації в хімії найчастіше виражаються в моль/л, то для того, щоб швидко розрахувати значення K_C без додаткових переведень одиниць в систему СІ, можна використовувати в даному випадку несистемне значення універсальної газової сталої $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{К} \cdot \text{моль}$, але це стосується лише виразу (5.17). Використовувати ж несистемне значення R у випадку, наприклад, формули $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ буде помилкою (пояснить, чому).

Також для проведення розрахунків хімічної рівноваги в розчинах, як і в газах, зручно користуватись константою рівноваги K_X .

Крім того, слід зауважити, що розчини значно рідше наближаються до ідеальних систем, ніж газові суміші. Тому особливе значення для розчинів мають розрахунки константи рівноваги K_a , вираженої через активності a_i компонентів розчину в стані рівноваги. Дійсно, враховуючи вираз для хімічного потенціалу компоненту реального розчину ($\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$) і повторюючи міркування, використані для виведення рівнянь (5.6) та (5.10) ізотерми хімічної реакції, можна пересвідчитись, що справжньою термодинамічною **константою** рівноваги в розчині буде константа K_a :

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (5.18)$$

Враховуючи, що активність a_i компоненту може бути пов'язана з його мольною часткою x_i чи з молярною концентрацією c_i через відповідний коефіцієнт активності γ , можна записати і такі вирази для термодинамічних констант рівноваги:

$$K_a = K_\gamma \cdot K_X = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \quad (5.19)$$

$$\text{та } K_a = K_\gamma \cdot K_C = \frac{(\gamma^*)_C^c (\gamma^*)_D^d}{(\gamma^*)_A^a (\gamma^*)_B^b} \cdot \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}, \quad (5.20)$$

де γ та γ' – коефіцієнти активності для перерахунку, відповідно, мольної частки компоненту на активність ($a_i = \gamma_i x_i$) та молярної концентрації на активність ($a_i = \gamma'_i c_i$).

5.3. Вплив температури на хімічну рівновагу

Хімічні потенціали різних речовин залежать певним чином від температури, тож природно припустити, що і константа рівноваги хімічної реакції також залежить від температури. Отримати математичний вираз такої залежності можна, застосувавши рівняння Гіббса-Гельмгольца (3.57) до відповідної хімічної реакції:

$$\frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}, \quad (5.21)$$

де ΔH° – стандартний тепловий ефект при сталому тиску хімічної реакції, що розглядається.

Враховуючи, що $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, отримуємо рівняння, яке описує залежність константи рівноваги хімічної реакції від температури і називається рівнянням **ізобари хімічної реакції**, або ізобари Вант-Гоффа:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (5.22)$$

Аналогічно, для реакцій, що протікають при сталому об'ємі можна записати рівняння **ізохори Вант-Гоффа**:

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}, \quad (5.23)$$

де ΔU° – стандартний тепловий ефект реакції при сталому об'ємі.

Рівняння ізобари (ізохори) дозволяє знаходити константу рівноваги реакції при різних температурах, якщо відома константа рівноваги при одній температурі, та відомий тепловий ефект реакції (або його температурна залежність).

Так, в невеликих температурних інтервалах тепловий ефект ΔH° хімічної реакції можна вважати постійним і незалежним від температури. Тоді, інтегруючи рівняння (5.22) в межах від T_1 до T_2 маємо:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (5.24)$$

де K_{p2} , K_{p1} – константи рівноваги при температурах T_2 та T_1 , відповідно.

Для більш точних розрахунків констант в широких температурних інтервалах інтегрування рівняння (5.22) слід проводити з урахуванням температурної залежності $\Delta H^\circ(T)$.

З рівняння ізобари випливає, що збільшення чи зменшення константи рівноваги з температурою визначається знаком теплового ефекту хімічної реакції: якщо ΔH° додатна (реакція ендотермічна), то похідна $\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}$ у виразі (5.22) більша за нуль, що означає, що константа рівноваги K_p з температурою зростає. Для від'ємних теплових ефектів (екзотермічних реакцій) похідна $\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}$ менша нуля, і константа рівноваги таких реакцій з температурою зменшується (у повній відповідності із принципом Ле-Шательє).

Для знаходження констант рівноваги різноманітних реакцій при різних температурах без проведення експерименту можна користуватись довідниковими термодинамічними даними, а саме: стандартними енергіями Гіббса утворення речовин – учасників реакції $\Delta G_{\text{утв},298}^\circ$, або стандартними ентальпіями утворення $\Delta H_{\text{утв},298}^\circ$ та стандартними ентропіями цих речовин S_{298}° , а також їх температурною залежністю теплоємностей $C_p(T)$. Використовуючи такі дані, якщо вони є в довіднику, можна, по-перше, розрахувати ΔG_{298}° реакції (наприклад, як $\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$), а по-друге, розрахувати зміни ентальпії ΔH_T° (за формулою Кірхгофа) та зміни ентропії ΔS_T° відповідних реакцій при температурах, що нас цікавлять, а значить і ΔG_T° , і K_p реакцій при цих температурах. Звідси зрозуміло, чому в фізико-хімічних дослідженнях велика увага приділяється розвитку та вдосконаленню експериментальних і розрахункових методів отримання надійної термодинамічної інформації про властивості найрізноманітніших хімічних речовин.

Задачі до підрозділу 5.1 - 5.3

Приклади розв'язку завдань.

Приклад 1. Константа рівноваги K_p для реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ дорівнює $1,64 \cdot 10^{-4}$ при $400^\circ C$ (якщо розмірність константи не вказується, значить при її розрахунку підставляли відносні тиски продуктів і реагентів виражені в атм, тобто у нашому випадку умовна розмірність складає - атм⁻²). Який загальний тиск треба створити, щоб із 3 моль H_2 і 1 моль N_2 утворилася рівноважна суміш, що містить 10 % аміаку? У який бік зміститься хімічна рівновага, якщо отриману рівноважну суміш піддати зовнішньому тиску а) 10 атм; б) 100 атм? Відповідь обґрунтуйте розрахунками.

Розв'язок.

Якщо позначити ступінь перетворення N_2 як α , можемо записати $3N_2 + N_2 = 2NH_3$, де цифри над та під рівнянням показують кількість молів речовин на початку реакції та після досягнення рівноваги, відповідно.

Так як для рівноважної суміші $v_\Sigma = 4 - 2\alpha$, тоді:

$$x(N_2) = 1 - \alpha / 4 - 2\alpha, \quad x(NH_3) = 2\alpha / 4 - 2\alpha, \quad x(H_2) = 3 - 3\alpha / 4 - 2\alpha.$$

Згідно з умовою задачі $x(NH_3) = 2\alpha / 4 - 2\alpha = 0,1$ звідки $\alpha = 0,182$.

Для рівноважної суміші $x(N_2) = 0,225$, $x(H_2) = 0,675$.

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = \frac{(0,1)^2}{(0,675)^3 (0,225)} = 0,145. \text{ Загальний тиск у системі}$$

$$P_\Sigma = (K_p / K_x)^{1/\Delta v} = (1,64 \cdot 10^{-4} / 0,145)^{-1/2} = 29,7 \text{ атм.}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p = 8,314 \cdot 673 \cdot \ln(1,64 \cdot 10^{-4}) = 48,77 \text{ кДж.}$$

Для того, щоб визначити в який бік зміститься рівновага, скористуємось рівнянням ізотерми хімічної реакції (5.6), записавши поточні тиски речовин в суміші, підданій дії тиску, через мольні частки та загальний тиск.

а) При $P_\Sigma = 10$ атм:

$$\Delta G = \Delta G^o - RT \ln \frac{x_{NH_3}^2 P_\Sigma^{-2}}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = 48770 - 8,314 \cdot 673 \ln \frac{(0,1)^2 10^{-2}}{(0,225)(0,675)^3}$$

$$\Delta G = 12,18 \text{ кДж} > 0;$$

рівновага зміщуватиметься у бік реагентів (N_2 і H_2).

б) Підставляючи $P_\Sigma = 100$ атм, отримуємо $\Delta G = -13,57$ кДж.

Рівновага зміщуватиметься у бік продуктів (NH_3).

Приклад 2. Деяку кількість SO_3 нагріли в замкненій посудині до 727 К. Пройшла реакція: $\text{SO}_{3(\text{r})} = \text{SO}_{2(\text{r})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})}$. Обчисліть рівноважні тиски $P(\text{SO}_3)$, $P(\text{O}_2)$ та загальний тиск у системі при 727 К, якщо рівноважний тиск SO_2 при цій температурі становить $4,05 \cdot 10^4$ Па, а K_p дорівнює 0,539.

Розв'язок.

Якщо позначити ступінь перетворення SO_3 як α , можемо записати

$\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$. Сума молів рівноважної суміші становитиме

$$\nu_\Sigma = 1 + 1/2\alpha, \quad \text{тоді: } x(\text{SO}_3) = 1 - \alpha / (1 + 1/2\alpha), \quad x(\text{SO}_2) = \alpha / (1 + 1/2\alpha), \\ x(\text{O}_2) = 1/2\alpha / (1 + 1/2\alpha).$$

$$\text{Отже } K_x = \frac{x_{\text{SO}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{SO}_3}} = \frac{\alpha^{3/2}}{(2 + \alpha)^{1/2} (1 - \alpha)};$$

$$P(\text{SO}_2) = P_\Sigma \cdot x(\text{SO}_2) = P_\Sigma \alpha / (1 + 1/2\alpha), \quad \text{а } P_\Sigma = P(\text{SO}_2) \cdot (2 + \alpha) / 2\alpha.$$

Так як K_p подана для тисків, виражених в атмосферах, то виражаємо тиск SO_2 в атмосферах: $P(\text{SO}_2) = 0,4$ атм

$$K_p = K_x P_\Sigma^{\Delta \nu} = \frac{\alpha^{3/2}}{(2 + \alpha)^{1/2} (1 - \alpha)} \cdot \frac{(2 + \alpha)^{1/2}}{(2\alpha)^{1/2}} \sqrt{P(\text{SO}_2)} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)\sqrt{2}} \sqrt{0,4} = 0,539.$$

Звідки отримуємо, що $\alpha = 0,547$, а загальний тиск становить

$$P_\Sigma = 4,05 \cdot 10^4 \cdot 2,547 / (2 \cdot 0,547) = 9,43 \cdot 10^4 \text{ Па},$$

$$P(\text{O}_2) = P_\Sigma \cdot x(\text{O}_2) = 9,43 \cdot 10^4 \cdot 0,2148 = 2,03 \cdot 10^4 \text{ Па},$$

$$\text{а } P(\text{SO}_3) = 3,35 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Дану задачу можна розв'язати ще одним методом, який не є загальним для розв'язку подібних задач, але у даному випадку виявляється більш простим з точки зору обчислень.

За рівнянням реакції кількість молів O_2 , що утворився внаслідок розкладу SO_3 , є вдвічі меншою, ніж кількість молів SO_2 . Отже

$$P(\text{O}_2) = 1/2 P(\text{SO}_2) = 0,2 \text{ атм.}$$

$$K_p = \frac{P(\text{SO}_2) \sqrt{P(\text{O}_2)}}{P(\text{SO}_3)} = \frac{0,4 \cdot \sqrt{0,2}}{x} = 0,539.$$

Звідки $P(\text{SO}_3) = 0,332 \text{ атм}$ або $3,36 \cdot 10^4 \text{ Па}$;

$$P_\Sigma = P(\text{SO}_3) + P(\text{SO}_2) + P(\text{O}_2) = 0,332 + 0,4 + 0,2 = 0,932 \text{ атм} \quad \text{або} \\ 9,44 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Приклад 3. При 1500 К для реакції $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ (1) $\lg K_p(1) = 3,075$, для $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ (2) $\lg K_p(2) = 2,92$, а для $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ (3) $\lg K_p(3) = 9,49$. Обчисліть ΔG° та K_p для наступних реакцій: а) $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ (4); б) $\text{C}_{(\text{тв})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})}$ (5); в) $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})}$ (6).

Розв'язок.

а) Для того, щоб обчислити ΔG° та K_p реакції $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ (4) необхідно провести алгебраїчні дії з поданими рівняннями реакцій для того, щоб отримати шукане рівняння (4). Наприклад, рівняння (4) можна записати, як рівняння (1) мінус рівняння (2) тобто $(4) = (1) - (2)$. Враховуючи, що ΔG° функція стану, отримуємо: $\Delta G^\circ(4) = \Delta G^\circ(1) - \Delta G^\circ(2)$.

$$\text{або } -RT \ln K_p(4) = -RT \ln K_p(1) + RT \ln K_p(2),$$

$$\text{звідки } \lg K_p(4) = \lg K_p(1) - \lg K_p(2) = 3,075 - 2,92 = 0,155$$

$$K_p(4) = 1,429, \quad \Delta G^\circ(4) = -8,314 \cdot 1500 \cdot 2,303 \cdot 0,155 = -4,45 \text{ кДж.}$$

б) Аналогічно розглянутому вище випадку для рівняння (5) можемо записати, що $(5) = (2) + 1/2(3)$, звідки: $\Delta G^\circ(5) = \Delta G^\circ(2) + 1/2 \Delta G^\circ(3)$;

$$\lg K_p(5) = \lg K_p(2) + 1/2 \lg K_p(3) = 7,665; \quad K_p(5) = 4,624 \cdot 10^7;$$

$$\Delta G^\circ(5) = -220,14 \text{ кДж.}$$

в) Для рівняння (6) записуємо, що $(6) = 2 \cdot (2) + (3) - (1)$, звідки:

$$\Delta G^\circ(6) = 2 \cdot \Delta G^\circ(2) + \Delta G^\circ(3) - \Delta G^\circ(1);$$

$$\lg K_p(6) = 2 \cdot \lg K_p(2) + \lg K_p(3) - \lg K_p(1) = 12,255; \quad K_p(6) = 1,80 \cdot 10^{12};$$

$$\Delta G^\circ(6) = -351,97 \text{ кДж.}$$

Приклад 4. Ступінь дисоціації PCl_5 при 200°C і тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па дорівнює 0,485, а при 250°C і тому ж тиску - 0,8. Розрахуйте середній тепловий ефект реакції $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ при постійному тиску в цьому інтервалі температур. Оцініть температуру, при якій ступінь дисоціації PCl_5 становитиме 0,9 при загальному тиску в системі а) $1,013 \cdot 10^5$ Па; б) $9,12 \cdot 10^4$ Па.

Розв'язок.

З рівняння (5.12), враховуючи, що загальний тиск P не змінюється,

можемо записати таке співвідношення:
$$\frac{(K_p)_{T_2}}{(K_p)_{T_1}} = \frac{(K_x)_{T_2}}{(K_x)_{T_1}}.$$

Оскільки $x(\text{PCl}_5) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$, $x(\text{PCl}_3) = x(\text{Cl}_2) = \frac{\alpha}{1+\alpha}$, де α – ступінь перетворення PCl_5 , для константи K_x реакції про яку йдеться в

умові, можемо записати:
$$K_x = \frac{x(\text{PCl}_5)}{x(\text{PCl}_3)x(\text{Cl}_2)} = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2}.$$

При 473 К $K_x = \frac{1-0,485^2}{0,485^2} = 3,251$, а при 523 К $K_x = 0,5625$.

Використовуючи рівняння ізобари (5.24) для цієї реакції отримуємо,

що
$$\Delta H^\circ = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = 8,31 \frac{523 \cdot 473}{523 - 473} \ln \frac{0,5625}{3,251} = -72,16 \text{ кДж}.$$

а) Якщо $\alpha = 0,9$ то $K_x = \frac{1-0,9^2}{0,9^2} = 0,235$. При деякій температурі T

та загальному тиску 101330 Па (1 атм) $K_p = K_x P^{\Delta\nu} = 0,235$, а при температурі $T_1 = 523$ К і такому ж тиску $K_p = 0,5625$. Підставляючи

ці дані в рівняння (5.24) отримуємо, що
$$\frac{1}{523} - \frac{1}{T} = \frac{R}{-72163} \ln \frac{0,235}{0,5625},$$

звідки $T = 552$ К.

б) Загальний тиск $9,12 \cdot 10^4$ Па, або 0,9 атм. Як і у попередньому випадку $K_x = 0,235$ (ступінь дисоціації $\alpha = 0,9$), а

$K_p = 0,235 \cdot (0,9)^{-1} = 0,261$. Враховуємо, що K_p не залежить від загального тиску, а також те, що при $T_1 = 523$ К $K_p = 0,5625$

отримуємо:

$$\frac{1}{523} - \frac{1}{T} = \frac{R}{-72163} \ln \frac{0,261}{0,5625}, \text{ звідки } T = 548,4 \text{ К.}$$

Приклад 5. Залежність константи рівноваги від температури для реакції $C_{(тв)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ виражається рівнянням:

$$\ln K_p = -20151T^{-1} + 2,475 \ln T - 2,492 \cdot 10^{-3} T + 6,15.$$

Визначте ΔG° , ΔH° , ΔS° для цієї реакції при температурі 1200 К.

Розв'язок.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = 167535 - 20,577T \ln T + 20,71 \cdot 10^{-3} T^2 - 51,13T$$

Підставляючи у рівняння $T = 1200$ К, отримуємо $\Delta G^\circ = -39,06$ кДж,

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = 167535 + 20,577T - 20,71 \cdot 10^{-3} T^2.$$

При 1200 К $\Delta H^\circ = 162,4$ кДж/моль

ΔS° можна знайти двома методами:

$$\text{а) } \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{162400 + 39060}{1200} = 167,9 \text{ Дж/К;}$$

$$\text{б) } \Delta S^\circ = -\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = 20,577(\ln T - 1) + 2 \cdot 20,71 \cdot 10^{-3} T - 51,13.$$

Підставляючи $T = 1200$ К отримуємо $\Delta S^\circ = 167,9$ Дж/К.

Завдання.

1. Для реакції $A_{(г)} + B_{(г)} = AB_{(г)}$ $\Delta G^\circ = -8240$ Дж/моль при 27°C .

Який рівноважний загальний тиск необхідно створити, для того щоб еквімолярна суміш реагентів А і В на 40 % перетворилась у продукт АВ?

(6630 Па)

2. При 250°C $\Delta G_{\text{утв}}^\circ(\text{NH}_3)$ становить $(-16,5)$ кДж/моль. Розрахуйте ΔG_{523}° реакції утворення аміаку, якщо парціальні тиски H_2 , N_2 , NH_3 рівні і становлять: а) по 1 атм, б) по 3 атм, в) по 0,333 атм.

(а) $-16,5$ кДж; б) $-21,28$ кДж; в) $-11,72$ кДж)

3. Для реакції $A_{(г)} = 2B_{(г)}$ відомо, що при 373 К $\Delta G^\circ = -4,5$ кДж/моль. Знайдіть склад рівноважної суміші при

загальному тиску: а) 1 атм, б) 10 атм, в) 0,1 атм, якщо на початку реакції був присутній лише газ А.

$$(а) x(A) = 0,163; б) x(A) = 0,526; в) x(A) = 0,230)$$

4. Для реакції $2H_{2(г)} + S_{2(г)} = 2H_2S_{(г)}$ при $830^{\circ}C$ $K_p = 26,24$. Обчисліть ΔG° та K_p для таких реакцій: а) $H_{2(г)} + 1/2S_{2(г)} = H_2S_{(г)}$; б) $2H_2S_{(г)} = 2H_{2(г)} + S_{2(г)}$; в) $H_2S_{(г)} = H_{2(г)} + 1/2S_{2(г)}$.

$$(а) K_p = 5,12, \Delta G^{\circ} = -14,98 \text{ кДж}; б) 0,038, 29,96 \text{ кДж}; в) 0,195, 14,98 \text{ кДж}$$

5. При 1000 К для реакції $2Fe_{(тв)} + O_{2(г)} = 2FeO_{(тв)}$ (1) $K_p(1) = 4,136 \cdot 10^{20}$, для реакції $FeO_{(тв)} + C_{(тв)} = Fe_{(тв)} + CO_{(г)}$ (2) $K_p(2) = 0,349$, а для $H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(г)}$ (3) $K_p(3) = 1,706 \cdot 10^9$. Обчисліть ΔG° і K_p при 1000 К для реакцій: а) $Fe_{(тв)} + H_2O_{(г)} = FeO_{(тв)} + H_{2(г)}$; б) $CO + 1/2O_2 = CO_2$.

$$(а) 11,9; -20,6 \text{ кДж}; б) 7,1 \cdot 10^9; -118,6 \text{ кДж}$$

6. Визначити тиск кисню, що утворюється при дисоціації SiO_2 при 1000 К, якщо стандартна спорідненість (ΔG° для реакції $Si + O_2 = SiO_2$) кремнію до кисню при цій температурі становить (-771,8) кДж/моль. Чи буде розкладатись SiO_2 на повітрі при 1000 К і тиску 101330 Па (вміст O_2 вважати 20 об. %)?

$$(4,89 \cdot 10^{-36} \text{ Па})$$

7. При пропусканні суміші H_2 і CO над каталізатором при 600 К і тиску $1,0133 \cdot 10^5$ Па перебігають такі реакції: $CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$ (1) і $CH_3OH_{(г)} + H_{2(г)} = CH_4_{(г)} + H_2O_{(г)}$ (2). Для першої реакції відомо, що $\Delta G_{600}^{\circ} = 89,0$ кДж/моль, а для другої ΔG_{600}° становить (-121,84) кДж/моль. Визначте значення K_p для першої та другої реакції при 600 К. Чи можна застосовувати пропускання суміші H_2 і CO над цим каталізатором для отримання CH_3OH ?

$$(K_p(1) = 1,79 \cdot 10^{-6}, K_p(2) = 4,05 \cdot 10^{10})$$

8. Визначте ΔG реакції $2Fe_{(тв)} + O_{2(г)} = 2FeO_{(тв)}$ при 1000 К, якщо при цій температурі $K_p = 4,136 \cdot 10^{20}$, а тиск кисню в системі

становить $2,0266 \cdot 10^4$ Па. Наскільки потрібно зменшити початковий тиск O_2 у системі, щоб реакція окиснення припинилась при 1000 К?

$$(\Delta G_{1000} = -381,3 \text{ кДж}, P(O_2) = 2,45 \cdot 10^{-16} \text{ Па})$$

9. Відомо, що при 1000 К для реакції $2Fe_{(тв)} + O_{2(г)} = 2FeO_{(тв)}$

$K_p(1) = 4,136 \cdot 10^{20}$, для реакції $Fe_3O_{4(тв)} + H_{2(г)} = 3FeO_{(тв)} + H_2O_{(г)}$

$K_p(2) = 1,862$, а для реакції $H_{2(г)} + 1/2 O_{2(г)} = H_2O_{(г)}$

$K_p(3) = 1,706 \cdot 10^9$. Розрахуйте значення ΔG_{1000}° для реакції: $3FeO_{(тв)} + 1/2 O_{2(г)} = Fe_3O_{4(тв)}$. Розрахуйте значення ΔG_{1000} на повітрі ($x(O_2) = 0,21$) при загальному тиску 1 атм.

$$(-171,6 \text{ кДж}; -165,1 \text{ кДж})$$

10. Константа рівноваги для реакції $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O_{(г)}$ при температурі 772 К $K_p = 0,395$. Обчисліть ΔG реакції, якщо тиск парів води становить: а) $1,013 \cdot 10^5$ Па; б) $2,026 \cdot 10^5$ Па; в) $0,5067 \cdot 10^5$ Па. Вкажіть напрямок проходження процесу з вказаних умов.

$$(а) 5,97 \text{ кДж}, (б) 10,4 \text{ кДж}, (в) -1,5 \text{ кДж})$$

11. Визначити склад рівноважної суміші та стандартну спорідненість (ΔG°) при 2273 К для реакції у доменному процесі: $FeO_{(тв)} + CO_{(г)} = Fe_{(тв)} + CO_{2(г)}$ за цих умов $K_p = 2,5$. Розрахуйте ΔG та напрямок процесу, якщо на початку реакції співвідношення $V(CO_2):V(CO)$ становить: а) 1:3; б) 1:1; в) 3:1.

$$(а) 3,45 \text{ кДж}, (б) -17,32 \text{ кДж}, (в) -38,08 \text{ кДж})$$

12. Розрахуйте ΔG° та K_p при 473 К для реакції $Fe_{(тв)} + H_2O_{(г)} = FeO_{(тв)} + H_{2(г)}$, якщо на початку у закритій системі містилися лише Fe і пари води ($P(H_2O) = 2,665 \cdot 10^5$ Па), а після досягнення рівноваги при 473 К парціальний тиск водню у системі становив $2,654 \cdot 10^5$ Па. Визначити кількість водню, що виділиться, якщо у посудину об'ємом 3 м³, що містить Fe, ввести водяну пару під тиском $5,05 \cdot 10^5$ Па при 473 К.

$$(K_p = 241,3, \Delta G^{\circ} = -21,6 \text{ кДж}; n(H_2) = 384 \text{ моль}).$$

13. Для реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ константа рівноваги $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 673К. Розрахуйте ΔG_{673} за умови, що тиски продуктів і реагентів підтримуються сталими $P(N_2) = 10$ атм, $P(H_2) = 30$ атм, а $P(NH_3) = 3$ атм. Самочинна реакція за цих умов, чи ні? Як треба змінити тиск водню, щоб процес перебігав у протилежному напрямку?

$$(-8910 \text{ Дж}, P(H_2) = 17,6 \text{ атм})$$

14*. При температурі 2000°C для реакції $N_2 + O_2 = 2NO$ $K_p = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Відомо, що при 2000°C та загальному тиску 10⁵ Па у рівноважній суміші міститься 80 % (за об'ємом) N_2 , 16 % O_2 . Окрім цього у системі знаходиться NO та інертний газ He. Розрахуйте парціальні тиски цих газів. Чи вплине на рівновагу а) збільшення тиску у 2 рази; б) збільшення об'єму у два рази при сталому тиску за рахунок додавання до системи інертного газу?

$$(P(NO) = 1790 \text{ Па}, P(He) = 2210 \text{ Па})$$

15. При 727 К константа рівноваги (K_p) для реакції $SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$, що проходить у газовій фазі, становить 1,86. Знайдіть значення K_p , K_C та K_X для реакції $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ при цій же температурі та загальному тиску 101330 Па. Який буде ступінь розкладу SO_3 , якщо на початку реакції були відсутні SO_2 та O_2 ?

$$(K_p = 0,289, K_C = 4,845 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}, K_X = 0,289)$$

16. У закритому контейнері нагрівають 3 моль HJ до температури 717 К. Визначте кількість HJ, яка залишиться у рівноважній суміші, якщо для реакції $H_{2(r)} + J_{2(r)} = 2HJ_{(r)}$ $K_C = 46,7$ при 717 К.

$$(2,32 \text{ моль})$$

17. Для реакції $C_2H_{4(r)} + HCl_{(r)} = C_2H_5Cl_{(r)}$ при 230°C $K_p = 0,130$. Визначити склад рівноважної суміші (в об'ємних відсотках), яка утворилась при $P = 10,133 \cdot 10^5$ Па із 2 моль етену і 1 моль HCl.

$$(\varphi(C_2H_4) = 60,9 \%, \varphi(HCl) = 21,9 \%)$$

18. При 49,7°C і тиску 261,4 мм рт. ст. N_2O_4 дисоціює на 63% згідно

з рівнянням $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$. Яким буде ступінь дисоціації за тієї ж температури, але при тиску 93,8 мм рт.ст.?

(0,80)

19. Ступінь дисоціації фосгену за реакцією $COCl_2 = CO + Cl_2$ при $600^\circ C$ і тиску $1,38 \cdot 10^5$ Па дорівнює 0,9. Визначити, в якому напрямку буде перебігати процес при наведених парціальних тисках компонентів: $P(COCl_2) = P(CO) = 1,013 \cdot 10^5$, $P(Cl_2) = 5,0665 \cdot 10^4$ Па.

($\Delta G = -17,8$ кДж)

20. Обчисліть K_p , K_c та K_x для реакції $1/2 N_2O_{4(g)} = NO_{2(g)}$ при 323 К та загальному тиску $5,49 \cdot 10^4$ Па, якщо ступінь розкладу N_2O_4 складає 0,533. Яким буде ступінь розкладу N_2O_4 , якщо загальний тиск а) збільшити у два рази; б) зменшити у два рази?

($K_p = 0,927$, $K_c = 0,18$ (моль/л)^{1/2}, $K_x = 1,26$)

21. При 823 К і загальному тиску $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Па ступінь дисоціації $COCl_2$ за реакцією $COCl_2 = CO + Cl_2$ становить 77 %.

Визначте K_p та K_c при цій температурі, а також ΔG_{823}° .

($\Delta G_{823}^\circ = -2570$ Дж; $K_p = 1,456$; $K_c = 0,0216$ (моль/л))

22. Рівновага реакції: $2NOCl_{(г)} = 2NO_{(г)} + Cl_{2(г)}$ встановлюється при $227^\circ C$ і загальному тиску 1 атм, коли парціальний тиск $NOCl$ рівний 0,64 атм (на початку реакції був присутній лише $NOCl$). Розрахувати ΔG° реакції при температурі $227^\circ C$. При якому загальному тиску рівноважний парціальний тиск хлору буде рівний 0,1 атм?

($\Delta G_{227}^\circ = 16,95$ кДж; 0,79 атм)

23. Для реакції $PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}$ при температурі $250^\circ C$ $\Delta G^\circ = -2508$ Дж/моль. При якому загальному тиску ступінь перетворення PCl_5 у PCl_3 та Cl_2 становитиме 30 % при $250^\circ C$?

(18 атм)

24. Відбувається хімічна реакція $C_{(г)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$. При температурі 1273 К і загальному тиску 30 атм в рівноважній газовій суміші міститься 17 % (об'ємних) вуглекислого газу. Скільки процентів CO_2 буде у рівноважній суміші при загальному тиску

20 атм? При якому зовнішньому тиску у суміші буде міститись: а) 25 % CO і 75 % CO₂; б) 75 % CO і 25 % CO₂?

($x(\text{CO}_2) = 12,5\%$; а) 1494 атм; б) 54 атм)

25. Стандартна спорідненість (ΔG°) реакції $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}$ при температурі 873 К становить $-24,435$ кДж/моль. Розрахуйте значення K_p , K_c та K_x при 873 К та 1 атм. Розрахуйте ΔG реакції при цій температурі, якщо мольні частки речовин у вихідній суміші становлять $x(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,2$, $x(\text{H}_2) = 0,4$, $x(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,4$ при загальному тиску 1 атм. Який склад матиме рівноважна суміш, якщо загальний тиск і температура підтримуватимуться сталими?

($K_x = K_p = 28,98$, $K_c = 210,3$ (моль/л)⁻¹, $\Delta G^\circ = -12,75$ кДж;
 $x(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,071$, $x(\text{H}_2) = 0,303$, $x(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,626$)

26. У реактор помістили по одному молю CO та Cl₂. Після встановлення хімічної рівноваги при температурі 550°C і тиску 101330 Па у реакторі зафіксували 0,2 моль продукту COCl₂. Знайдіть K_p , K_c хімічної реакції $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ при 550°C. Яким буде ступінь проходження реакції при цій температурі, якщо зовнішній тиск а) збільшити у три рази; б) зменшити у три рази?

($K_p = 0,562$, $K_c = 37,9$ (моль/л)⁻¹; а) $\alpha = 0,39$, б) $\alpha = 0,082$)

27. При 713 К константа рівноваги реакції $2\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{Sb}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$ становить 0,429. Розрахуйте склад (в мольних частках) газової фази. Розрахуйте ΔG реакції, якщо у початковій суміші співвідношення тисків реагентів становлять: а) $P(\text{H}_2)/P(\text{H}_2\text{S}) = 2$; б) $P(\text{H}_2)/P(\text{H}_2\text{S}) = 0,5$.

($x(\text{H}_2) = 0,57$; $x(\text{H}_2\text{S}) = 0,43$; а) $-7,3$ кДж; б) 17,35 кДж)

28. Константа рівноваги для реакції $4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ при температурі 800 К $K_p = 2,8$. У вихідній суміші змішали по 1 моль HCl і O₂, а Cl₂ і H₂O були відсутні. Обчисліть склад рівноважної суміші, якщо загальний тиск у системі становить: а) $1,013 \cdot 10^5$ Па; б) $2,026 \cdot 10^5$ Па; в) $0,5067 \cdot 10^5$ Па.

(а) $x(\text{Cl}_2) = x(\text{H}_2\text{O}) = 0,18$; $x(\text{HCl}) = 0,14$; $x(\text{O}_2) = 0,5$;
б) $x(\text{Cl}_2) = x(\text{H}_2\text{O}) = 0,189$; $x(\text{HCl}) = 0,122$; $x(\text{O}_2) = 0,5$;

в) $x(\text{Cl}_2) = x(\text{H}_2\text{O}) = 0,171$; $x(\text{HCl}) = 0,158$; $x(\text{O}_2) = 0,5$)

29. При 500 К константа рівноваги (K_p) для реакції $\text{PCl}_{5(\text{r})} = \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ становить 0,33. Визначте ступінь розкладу PCl_5 при цій температурі, якщо при рівновазі загальний тиск становив $8,011 \cdot 10^4$ Па. За якого загального тиску ступінь розкладу при цій температурі становитиме: а) 70 %; б) 40 %.
(54,4 %; а) $3,51 \cdot 10^4$ Па; б) $1,77 \cdot 10^5$ Па)

30. Обчисліть константу рівноваги для реакції $\text{BaO}_{(\text{r})} = \text{Ba}_{(\text{r})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})}$ при 4000 К, якщо відомі константи рівноваги при цій температурі для таких реакцій: $\text{BaO}_{(\text{r})} = \text{Ba}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ (1), $K_p(1) = 0,0156$, $\text{O}_2 = 2\text{O}$ (2) $K_p(2) = 2,1842$. Яким буде ступінь розкладу $\text{BaO}_{(\text{r})}$ при 4000 К, якщо загальний тиск у системі становить: а) 10,13 кПа; б) 101,33 кПа; в) 1013,3 кПа?

($1,056 \cdot 10^{-2}$ атм^{-1/2}, а) 12,3 %; б) 5,88 %; в) 2,77 %)

31. Суміш газів, що містить 97 мол.% H_2O і 3 мол.% H_2 пропускають над Ni при 1000 К при зовнішньому тиску 1 атм. Чи буде рівноважна суміш реагувати із металом з утворенням NiO , якщо при 1000 К для реакції $\text{Ni}_{(\text{тв})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})} = \text{NiO}_{(\text{тв})}$ $\Delta G^\circ = -148,1$ кДж/моль, а для реакції $\text{H}_{2(\text{r})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $\Delta G^\circ = -190,8$ кДж/моль. Відповідь обґрунтуйте розрахунком ΔG для реакції $\text{Ni}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{NiO}_{(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{r})}$. При якому співвідношенні $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2)$ Ni буде реагувати із парами води?

($\Delta G = 21,1$ кДж; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2) = 363$)

32. При 2000 К і загальному тиску 1 атм два відсотки води продисоціювали на водень та кисень. Розрахуйте K_p для реакції $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$ при цій температурі. Оцініть ступінь дисоціації води при зовнішньому тиску 10 атм, врахувавши, що $\alpha \ll 1$.

($K_p = 4,12 \cdot 10^{-6}$, $\alpha = 0,0094$)

33. Визначте склад рівноважної суміші при 1000 К, яка утворилась із 1 моль CO і 2 моль H_2O згідно з реакцією:

$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$. Відомо, що для реакції розкладу води $2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$ $\ln K_p(1) = -34,791$, а для реакції $2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$ $\ln K_p(2) = -35,683$. Як зміниться склад рівноважної суміші, якщо вихідна суміш міститиме по 1 моль CO і H_2O .

$$(x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2) = 0,2435 ; x(\text{H}_2\text{O}) = 0,423 ; x(\text{CO}) = 0,09 ; \\ x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2) = 0,2775 ; x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{CO}) = 0,2225)$$

34. Із суміші стехіометричних кількостей водню і азоту, що знаходяться в посудині об'ємом $0,001\text{m}^3$ при 400°C , утворюється $0,0385$ моль аміаку. Розрахувати константи рівноваги K_p і K_c реакції $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Врахувати, що при проходженні реакції температура і об'єм реакційної суміші підтримуються постійними.

$$(K_p = 4,86 \cdot 10^{-9} , K_c = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ (л/моль)}^2)$$

35. При 1000 K для реакції $2\text{Fe}_{(тв)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{FeO}_{(тв)}$ $K_p = 4,136 \cdot 10^{20}$. Чи буде розкладатись FeO на повітрі при цій температурі? При якому рівноважному тиску він почне розкладатися при 1000 K ?
(Ні, $2,45 \cdot 10^{-16}$ Па)

36. При 727 K константа рівноваги (K_p) для реакції $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{SO}_{3(r)}$ становить $3,47$, а для реакції $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{2(r)}$ при цій температурі $K_p = 6,01 \cdot 10^{-2}$. Знайдіть значення K_p , та ΔG° при 727 K для реакції $\text{SO}_{2(r)} + \text{NO}_{2(r)} = \text{SO}_{3(r)} + \text{NO}_{(r)}$. Яким буде склад рівноважної суміші, якщо у вихідній суміші змішали еквімолярні кількості продуктів та реагентів?

$$(K_p = 7,59 , \Delta G_{727}^\circ = -12,3 \text{ кДж/моль} , x(\text{SO}_2) = x(\text{NO}_2) = 13,3 \% , \\ x(\text{SO}_3) = x(\text{NO}) = 36,7 \%)$$

37. При 523 K константа рівноваги для реакції $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ становить $1,778$ атм. До рівноважної суміші, яка утворилася при зовнішньому тиску 1 атм і 523 K , додали інертний газ у такій кількості, щоб його мольна частка дорівнювала: а) $0,5$; б) $0,9$.

Загальний тиск у системі підтримується сталим. Які значення будуть мати ΔG_{523}° та ΔG_{523} після введення інертного газу?

($\Delta G^{\circ} = -2,51$ кДж, а) $\Delta G = -3,0$ кДж; б) $\Delta G = -10,0$ кДж)

38. При 2400°C для реакції $\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + 1/2\text{O}_{2(r)}$ $K_p = 0,0389$.

Який загальний тиск у системі потрібно створити, щоб ступінь дисоціації води становив: а) 0,25; б) 0,75? Чи буде впливати на ступінь дисоціації розведення реакційної суміші інертним газом, якщо температура та тиск залишаться постійними?

(а) 12,45 кПа; б) 62,4 кПа)

39. При 2000 K і тиску 1 атм $2\text{ мол. \% H}_2\text{O}$ продисоціювало на H_2 і O_2 . Розрахуйте значення K_p при цій температурі. Оцініть ступінь дисоціації води при зниженні загального тиску у 10 раз. При якому загальному тиску ступінь дисоціації становить 1% при 2000 K ? У розрахунках скористайтесь тим, що $\alpha \ll 1$.

($K_p = 4,12 \cdot 10^{-6}$, $\alpha = 4,35\%$, $8,24\text{ атм}$)

40. Для реакції $\text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{HCl}_{(r)} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_{(r)}$, що перебігає у газовій фазі, при 230°C $\Delta G^{\circ} = 8,53$ кДж/моль. Визначте ступінь перетворення етену на хлоретан після встановлення рівноваги, якщо вихідна суміш містила рівну кількість етену і HCl . Реакція проходила за сталого тиску 2 атм .

(0,1091)

41. При 24°C і загальному тиску 101330 Па густина рівноважної суміші NO_2 і N_2O_4 становить $3,174\text{ г/л}$. Який мінімальний загальний тиск потрібно підтримувати при цій температурі для того, щоб ступінь дисоціації N_2O_4 за реакцією $\text{N}_2\text{O}_{4(r)} = 2\text{NO}_{2(r)}$ не перевищував $0,1$?

($3,75 \cdot 10^5\text{ Па}$)

42. При 767 K і загальному тиску $9,9 \cdot 10^4\text{ Па}$ NO_2 розкладається згідно з реакцією $2\text{NO}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$ на $56,5\%$. Визначте P_2 при якому ступінь розкладу NO_2 при 767 K становить α . (значення приведені нижче у таблиці)

№	α	Відповідь, кПа	№	α	Відповідь, кПа
1	0,2	6477	6	0,5	184
2	0,25	2981	7	0,6	70,9

3	0,3	1536	8	0,7	26,1
4	0,35	852,2	9	0,8	8,05
5	0,4	496,8	10	0,9	1,46

43. В посудину, яка містить певну кількість твердого йоду, було введено H_2 . Посудину запаяли і нагріли до 445°C . Після настання рівноваги газова суміш, яка знаходилася при цій температурі і тиску 1 атм містила 62,33 об. % HI , 35,48 об. % H_2 і 2,19 об. % I_2 . Визначте константи рівноваги K_p і K_c реакції $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} = 2\text{HI}_{(\text{r})}$. Знайдіть співвідношення між кількостями йоду та водню на початку реакції.

$$(K_p = K_c = 50, n(\text{H}_2)/n(\text{I}_2) = 2)$$

44*. При 250°C та загальному тиску 1 атм PCl_5 розкладається на 80 % згідно з рівнянням: $\text{PCl}_{5(\text{r})} = \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$. Чому буде дорівнювати ступінь розкладу PCl_5 , якщо у систему додати N_2 таким чином, щоб парціальний тиск азоту був рівний 0,9 атм? Загальний тиск підтримується рівним 1 атм, а температура 250°C .

(97 %)

45*. Константа рівноваги для реакції: $\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$ при 500 К дорівнює $6,09 \cdot 10^{-3}$. Розрахуйте загальний тиск, необхідний для отримання метанолу з 90 % виходом від теоретичного, якщо CO та H_2 були взяті у співвідношенні: а) 2:1; б) 1:1; в) 1:2.

(а) 145 атм, б) 127,5 атм, в) 231 атм)

46*. При 1000 К і тиску 1 атм. водяна пара дисоціює за реакцією: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})}$ (1) при цьому ступінь дисоціації становить $\alpha_1 = 5,56 \cdot 10^{-5}$ %. За цих же умов CO_2 дисоціює згідно з рівнянням $\text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})}$ (2) і $\alpha_2 = 5,31 \cdot 10^{-5}$. Використовуючи ці дані, обчисліть K_p при 1000 К для реакції: $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$. Знайдіть значення ΔG_{1000} та склад рівноважної суміші, якщо у вихідній суміші було: а) $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1$, $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 0,1$ моль; б) $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$, $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 1$ моль.

($K_p = 0,934$, а) $\Delta G_{1000} = 38,9$ кДж; б) $\Delta G_{1000} = -37,7$ кДж)

47. Ступінь дисоціації PCl_5 при 473 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па дорівнює 0,485, а при 523 К і тому ж тиску – 0,800. Розрахуйте середній тепловий

ефект реакції $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ в інтервалі температур 473 – 523 К. Оцініть ступінь розкладу PCl_5 при 500 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па. При якій температурі ступінь розкладу становитиме 0,9 при тиску $9,12 \cdot 10^4$ Па?

$$(\Delta H = -72,2 \text{ кДж}; \alpha = 0,67; T = 548,5 \text{ К})$$

48. Тиск пари води над системою, що містить суміш $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 303,2 К складає 145,3 Па, а при 299,3 К – 107,6 Па. Обчисліть тепловий ефект для реакції:
 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$.

$$(-116,22 \text{ кДж})$$

49. Вивести рівняння залежності $\ln K_p$ від температури для гіпотетичної реакції $\text{A}_{(\text{тв})} + 2\text{B}_{2(\text{г})} = \text{AB}_{4(\text{г})}$, якщо $\Delta G_{298}^{\circ} = -2,478 \text{ кДж}$, $\Delta H_{298}^{\circ} = -50 \text{ кДж}$; $C_p(\text{A}_{(\text{тв})}) = 5 + 3 \cdot 10^{-3} T$; $C_p(\text{B}_{2(\text{г})}) = 6 + 4 \cdot 10^{-3} T$; $C_p(\text{AB}_{4(\text{г})}) = 7 + 5 \cdot 10^{-3} T$ (Дж/моль·К).

$$(\ln K_p = 5623,5T^{-1} - 1,203 \ln T - 0,361 \cdot 10^{-3} T - 10,91)$$

50. Оксид ртуті дисоціює за рівнянням $2\text{HgO}_{(\text{тв})} = 2\text{Hg}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$. Відомо, що при 420°C тиск парів дисоціації HgO складає $5,16 \cdot 10^4$ Па, а при 450°C – $10,8 \cdot 10^4$ Па. Розрахуйте значення K_p за цих температур та ентальпію дисоціації HgO . Вважати ентальпію сталою величиною на проміжку від 420 до 450°C.

$$(K_{p,693} = 1,96 \cdot 10^{-2}, K_{p,723} = 0,18, 153,9 \text{ кДж})$$

51. Тепловий ефект реакції $2\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ залежить від температури за лінійним законом і при 700 К дорівнює 225,2 кДж. Температурний коефіцієнт теплового ефекту цієї реакції дорівнює (-6,573) Дж/К. Визначити константу рівноваги реакції при 1000 та 1500 К, якщо $K_{p,700} = 1,353 \cdot 10^{-9}$.

$$(K_{p,1000} = 1,424 \cdot 10^{-4}; K_{p,1500} = 1,04)$$

52. При 1035 К тиск CO_2 над CaCO_3 становить 13332 Па. Визначте температуру при якій тиск CO_2 над CaCO_3 буде рівний 1 атм, якщо тепловий ефект реакції $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ не залежить від температури і становить 167,91 кДж.

(1155 К)

53. Тиск CO_2 над MgCO_3 при 813 К становить $9,96 \cdot 10^4$ Па, а при 843 К – $17,87 \cdot 10^4$ Па. Обчисліть середній тепловий ефект реакції $\text{MgCO}_{3(\text{тв})} = \text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$. Розрахуйте, при якій температурі тиск CO_2 у системі становитиме а) 0,5 атм; б) 2 атм. Прийміть, що тепловий ефект розглянутої реакції не змінюється із температурою.

(110,9 кДж; а) 781 К; б) 850 К)

54. Тиск кисню під час дисоціації PbO при 600 К становить $9,5 \cdot 10^{-26}$ Па, а при 800 К — $2,3 \cdot 10^{-16}$ Па. Визначте зміну ΔG в реакції $2\text{Pb}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{PbO}_{(\text{тв})}$ при 800 К за умови, що окиснення відбувається при 700 К на повітрі ($x = 0,21$) при загальному тиску 1 атм. В інтервалі температур 600 – 800 К тепловий ефект розглянутої реакції можна вважати постійним.

(–305,7 кДж)

55. При 427°C тиск парів продуктів над твердим NH_4Cl , який розкладається за рівнянням $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} = \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$, складає 608 кПа. При збільшенні температури до 459°C тиск парів продуктів зростає до 1115 кПа. Розрахуйте константу рівноваги, стандартні вільну енергію Гіббса, ентальпію та зміну ентропії реакції дисоціації при температурі 427°C.

($\Delta H^\circ = 161,4$ кДж, $\Delta G^\circ = -12,79$ кДж, $\Delta S^\circ = 248,8$ Дж/К)

56. Константа рівноваги реакції $2\text{H} = \text{H}_2$ може бути виражена рівнянням $\lg K_p = 22570T^{-1} - 1,504 \lg T - 5,773$. Визначити тепловий ефект реакції при 800 К і вивести рівняння $\Delta H = f(T)$.

($\Delta H = -442,15$ кДж; $\Delta H = -432145 - 12,5T$ Дж)

57. При 369 К парціальний тиск $P(\text{NH}_3)$ над $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_3$ становить $4,893 \cdot 10^4$ Па. Обчисліть тиск $P(\text{NH}_3)$ при 382,2 К та ΔG_{369}° , $\Delta G_{382,2}^\circ$ для реакції: $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_{3(\text{тв})} = \text{LiCl}_{(\text{тв})} + \text{NH}_{3(\text{г})}$, якщо тепловий ефект цієї реакції $\Delta H^\circ = 50,23$ кДж є сталим в діапазоні температур від 369 до 382,2 К

($P(\text{NH}_3) = 8,61 \cdot 10^4$ Па, $\Delta G_{369}^\circ = 2230$ Дж, $\Delta G_{382,2}^\circ = 516$ Дж)

58. Відомо, що для реакції $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$

$\Delta G_{298}^0 = -8494$ Дж/моль. Визначте K_p при а) 298 К та б) 600 К, якщо стандартний тепловий ефект розглянутої реакції (Дж) залежить від температури таким чином:

$$\Delta H_T^0 = -42,75T + 26,35 \cdot 10^{-3} T^2 + 36,33 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,018 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

(а) 30,83; б) 4,0)

59. Залежність константи рівноваги реакції $2C_3H_{6(r)} = C_2H_{4(r)} + C_4H_{8(r)}$ від температури задається рівнянням:

$\ln K_p = -1,04 - 1088 \cdot T^{-1} + 1,51 \cdot 10^5 T^{-2}$. Розрахуйте ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 для цієї реакції при 400 К.

($\Delta H^0 = 2770$ Дж, $\Delta G^0 = 9365$ Дж, $\Delta S^0 = -16,5$ Дж/К)

60. Залежність ΔH_T^0 від температури для реакції $CO_{(r)} + 2H_{2(r)} = CH_3OH_{(r)}$ має такий вигляд:

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

Розрахуйте значення ΔG^0 і K_p а) при 600 К; б) при 1000 К, якщо

$$\Delta G_{298}^0 = -3,58 \text{ кДж/моль.}$$

(а) $\Delta G_{600}^0 = 89,0$ кДж/моль, $K_p = 1,79 \cdot 10^{-8}$;

(б) $\Delta G_{1000}^0 = 216,9$ кДж/моль, $K_p = 4,68 \cdot 10^{-12}$)

61. Визначте температуру, при якій FeO буде розкладатися на повітрі при загальному зовнішньому тиску 10^{-6} атм, якщо мольна частка кисню становить 0,21. Для реакції $2FeO_{(тв)} = 2Fe_{(тв)} + O_{2(r)}$

$\lg K_p = -26730T^{-1} + 6,430$. Яке значення має ΔG реакції при цій температурі, якщо зовнішній тиск повітря становить: а) 10^{-5} атм; б) 10^{-6} атм.

(2040 К, а) 38,9 кДж/моль, б) -39,2 кДж/моль)

62. При 633 К для реакції $H_{2(r)} + J_{2(r)} = 2HJ_{(r)}$ константа рівноваги $K_p = 61,6$, а при 718 К $K_p = 41,7$. Обчисліть ΔG^0 та ΔS^0 для цієї реакції при а) 633 К; б) 718 К, якщо вважати, що ΔH^0 розглянутої реакції від температури не залежить.

(а) -21,69 кДж; 6,86 Дж/моль; б) -22,27 кДж/моль; 6,86 Дж/моль)

63. Середні молекулярні маси, для рівноважних газових сумішей NO_2 і N_2O_4 при загальному тиску 101330 Па становлять 77,64 г/моль

при 298 К і 56,51 г/моль при 333 К. Розрахуйте K_p для реакції $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$ при 308 К та ступінь розкладу N_2O_4 при цій температурі, якщо загальний тиск становить 50665 Па.

$$(K_p = 0,347, \alpha = 0,385)$$

64. Тиск пари води над рівноважною сумішшю $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ та $CuCl_2 \cdot H_2O$ при 40°C становить 2503 Па, а при 80°C К – 32628 Па. Обчисліть тепловий ефект реакції $CuCl_2 \cdot 2H_2O_{(тв)} = CuCl_2 \cdot H_2O_{(тв)} + H_2O_{(г)}$, вважаючи його незмінним в діапазоні температур 40 – 80°C. Розрахуйте ΔG° для цієї реакції при 60 °С

$$(\Delta H = 58,97 \text{ кДж}, \Delta G^\circ = 6780 \text{ Дж})$$

65. Залежність K_p від температури для реакції $C_{(тв)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(г)}$ (1), виражена рівнянням:

$\ln K_p(1) = -20151T^{-1} + 2,475 \ln T - 2,492 \cdot 10^{-3}T + 6,15$, а для реакції $CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(г)} + H_2O_{(г)}$ (2) іншим рівнянням:

$$\ln K_p(2) = -4875T^{-1} + 0,917 \ln T - 2,239 \cdot 10^{-3}T + 0,26.$$

Визначте константу рівноваги та тепловий ефект для реакції $C_{(тв)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2(г)}$ при запропонованих температурах. (значення приведені нижче у таблиці)

№	T, К	Відповідь,		№	T, К	Відповідь,	
		K_p	ΔH , кДж			K_p	ΔH , кДж
1	600	$5,80 \cdot 10^{-5}$	134,0	6	1100	13,95	138,7
2	700	0,00273	135,0	7	1200	49,54	139,5
3	800	0,0502	136,0	8	1300	145,7	140,3
4	900	0,490	137,0	9	1400	369,0	141,0
5	1000	3,075	137,9	10	1500	829,3	141,7

66. Залежність константи рівноваги (K_p) від температури для реакції $CH_{4(g)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + 3H_{2(g)}$ має такий вигляд: $\lg(K_p) = -9876T^{-1} + 8,18 \lg T - 1,96 \cdot 10^{-3}T - 11,4$. Знайдіть ΔG_T° , ΔH_T° та ΔS_T° для цієї реакції при вказаних температурах (значення приведені нижче у таблиці).

№	T, К	ΔG° , кДж	ΔS° , Дж/К	ΔH° , кДж	№	T, К	ΔG° , кДж	ΔS° , Дж/К	ΔH° , кДж
1	600	72,55	239,7	216,4	6	1100	-49,28	243,4	218,5
2	700	48,41	242,7	218,3	7	1200	-73,55	241,9	216,7
3	800	24,05	244,3	219,5	8	1300	-97,64	239,8	214,1
4	900	-0,41	244,8	219,9	9	1400	-121,5	237,3	210,7
5	1000	-24,88	244,5	219,6	10	1500	-145,1	234,5	206,7

67. Для реакцій $C_{(тв)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ (1), $C_{(тв)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2(г)}$ (2), $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)}$ (3) відомі такі залежності констант рівноваги від температури:

$$\lg K_p(1) = -8750T^{-1} + 2,475 \lg T - 1,082 \cdot 10^{-3}T + 2,67,$$

$$\lg K_p(2) = -6630T^{-1} + 1,57 \lg T - 0,11 \cdot 10^{-3}T + 2,56,$$

$$\lg K_p(3) = 24900T^{-1} - 2,335 \lg T + 9,65 \cdot 10^{-5}T + 0,16.$$

Обчисліть ΔG° та K_p для наведених нижче реакцій при 1000, 1250 та 1500 К: а) $CO_{2(г)} + H_{2(г)} = CO_{(г)} + H_2O_{(г)}$; б) $C_{(тв)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{(г)}$.

(при 1000 К: а) 0,540; 5,12 кДж; б) $4,03 \cdot 10^9$, -183,9 кДж
(при 1250 К: а) 1,003; -0,03 кДж; б) $2,92 \cdot 10^8$, -202,6 кДж
(при 1500 К: а) 1,296, -3,23 кДж; б) $5,08 \cdot 10^7$, -221,3 кДж)

68. Для реакцій $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)}$ (1) та $H_{2(г)} + Cl_{2(г)} = 2HCl_{(г)}$ (2), відомі такі залежності констант рівноваги від температури:

$$\ln K_C(1) = 57345T^{-1} - 1,335 \ln T + 22,22 \cdot 10^{-5}T - 3,155 \cdot 10^{-7}T^2 + 2,49,$$

$$\ln K_C(2) = 22077T^{-1} - 0,44 \ln T + 4,97 \text{ (м}^3/\text{моль)}. \text{ Розрахуйте } \Delta U^\circ \text{ та}$$

K_C для реакції $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + Cl_{2(г)}$ при 700 (а) та 800 К (б).

(а) $4500 \text{ м}^3/\text{моль}$, -113,2 кДж; б) $387,7 \text{ м}^3/\text{моль}$, -114,2 кДж)

69. При 1035 К тиск CO_2 над $CaCO_3$ складає 13332 Па, а $\Delta H = 167,9 \text{ кДж/моль}$ для реакції $CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$.

Визначте значення K_p , ΔG° та ΔS° для цієї реакції при температурі: а) 1100 К; б) 1300 К; в) 1500 К, якщо

$$\Delta C_p = -10,73 - 8,36 \cdot 10^{-3} T - 41,42 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

- а) $K_p = 0,414$, $\Delta G^\circ = 8,06 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ = 143,9 \text{ Дж/К}$;
 б) $K_p = 6,56$, $\Delta G^\circ = -20,33 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\circ = 140,0 \text{ Дж/К}$;
 в) $K_p = 46,9$, $\Delta G^\circ = -48,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\circ = 136,5 \text{ Дж/К}$

70. Для реакції $C_6H_5Et_{(r)} + 3H_{2(r)} = C_6H_{11}Et_{(r)}$ залежність K_p від температури описується рівнянням $\lg K_p = 9620T^{-1} - 33,058$. Вихідна суміш містить 15 моль C_6H_5Et , 15 моль H_2 і 70 моль $C_6H_{11}Et$. Розрахуйте граничну температуру при якій реакція ще буде перебігати в прямому напрямку, якщо загальний тиск у системі становить: а) 0,5 атм; б) 1 атм; в) 2 атм.

- (а) 259,3 К, б) 265,8 К, в) 272,6 К)

71*. Для реакції $CH_{4(r)} = C_{(тв)} + 2H_{2(r)}$ стандартна енергія Гіббса (Дж) залежить від температури згідно з таким рівнянням:
 $\Delta G_T^\circ = 60309 - 47,18T \ln T + 18,29 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,81 \cdot 10^5 T^{-1} + 231,65T$.

Розрахуйте вміст H_2 в мол. % в рівноважній газовій суміші, що утворилася з метану при 800 К і загальному тиску $P = 1 \text{ атм}$? Розрахуйте ΔS° , ΔH° для цієї реакції при 800 К.

- ($x(H_2) = 48\%$, $\Delta S = 102,1 \text{ Дж/К}$, $\Delta H = 87,06 \text{ кДж}$)

72*. Залежність ΔG° від температури для реакції $C_{(тв)} + CO_{2(r)} = 2CO_{(r)}$ виражена таким рівнянням:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = 167535 - 20,577T \ln T + 20,71 \cdot 10^{-3} T^2 - 51,13T.$$

Визначте ΔG° , ΔH° , ΔS° для цієї реакції при температурі: а) 900 К; б) 1500 К.

- (а) $\Delta G^\circ = 12,32 \text{ кДж}$, $\Delta H^\circ = 169,3 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ = 174,4 \text{ Дж/К}$;
 б) $\Delta G^\circ = -88,27 \text{ кДж}$, $\Delta H^\circ = 151,8 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ = 160,0 \text{ Дж/К}$

73*. Температурна залежність стандартної ентропії (Дж/К) для реакції $2C_3H_{6(r)} = C_2H_{4(r)} + C_4H_{8(r)}$ має вигляд:

$\Delta S^\circ = -8,65 - 12,55 \cdot 10^5 T^{-2}$. Визначте склад рівноважної суміші: а) при 400 К; б) при 600 К, якщо при 298 К ΔG° становить 7,41 кДж.

- (а) $x(C_3H_6) = 0,672$, $x(C_2H_4) = x(C_4H_8) = 0,164$;
 б) $x(C_3H_6) = 0,628$, $x(C_2H_4) = x(C_4H_8) = 0,186$

6. Розчини

6.1. Ідеальний розчин

В попередніх розділах розглядалися хімічні потенціали індивідуальних речовин в газоподібному чи конденсованому станах. В той же час, значна кількість хімічних процесів перебігає в розчинах. Як змінюються фізико-хімічні властивості індивідуальних речовин, наприклад, хімічний потенціал, ентропія, теплоємність тощо, коли вони утворюють між собою розчин? Відповіді на це питання дає термодинамічна теорія розчинів.

Під розчином розуміють однофазну гомогенну систему змінного складу, утворену не менше ніж двома компонентами. Розчини можуть утворюватись в усіх трьох агрегатних станах – твердому, рідкому і газоподібному. В рамках цього посібника увагу зосереджено на рідких розчинах.

Компоненти рідкого розчину поділяють на розчинник, який є в надлишку порівняно з іншими компонентами, та розчинені речовини. В рідких розчинах молекули компонентів взаємодіють між собою, і сили взаємодії мають як фізичну, так і хімічну природу. Саме від сил взаємодії залежать такі властивості розчинів як теплота їх утворення, ентропія, тиск пари компонентів над розчином, хімічні потенціали компонентів, об'єм розчину, його теплоємність тощо. Метою термодинамічної теорії розчинів є дослідження цих властивостей та їх зв'язку із відповідними властивостями чистих компонентів.

Для опису властивостей різноманітних розчинів дуже корисною виявилася модель ідеального розчину. Для теорії розчинів ця модель має таке ж значення як модель ідеального газу для фізичної хімії в цілому. Що ж таке ідеальний розчин? Щоб дати чітке формальне визначення цього поняття розглянемо в загальних рисах процес утворення рідкого розчину з рідких компонентів А і В.

В процесі утворення розчину молекули кожного з компонентів внаслідок теплового руху (або механічного зовнішнього впливу, наприклад, струшування, перемішування) дифундують між молекулами іншого. Нехай компоненти А і В є подібними як за своєю хімічною природою, так і за розмірами. Тоді взаємодія

частинок компонента А із своїм найближчим оточенням буде майже однакою як у випадку чистого компоненту А (оточення А складається лише з молекул А), так і у випадку розчину будь-якої концентрації (оточення А складається з частинок А і В у різних співвідношеннях, див. рис.5). Те саме стосується і компоненту В. Внаслідок однаковості міжмолекулярних взаємодій та розмірів частинок процес

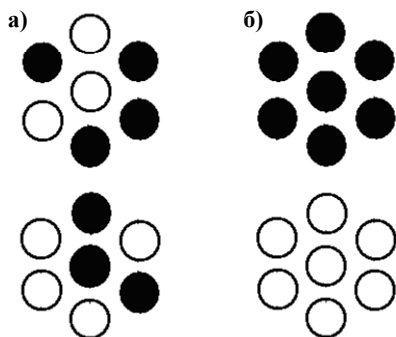


Рис. 5 Варіанти найближчого оточення молекул в розчинах і в чистих компонентах.

утворення розчину з таких подібних компонентів не супроводжується ніякими тепловими ефектами та ефектами зміни об'єму. Утворення такого розчину не супроводжуватиметься також ефектами зміни об'єму (розширенням або стисненням). Тобто мольний об'єм утвореного розчину $V_{\text{розч}}$ буде точно дорівнювати сумі об'ємів чистих компонентів V_i^0 з урахуванням їх мольних часток x_i (іншими словами $V_{\text{розч}}$ **адитивно складається** з V_i^0):

$$V_{\text{розч}} = x_A V_A^0 + x_B V_B^0. \quad (6.1)$$

Частинки різних сортів внаслідок процесу розчинення будуть **рівномірно статистично розподілені по всьому об'єму розчину як результат хаотичного теплового руху і однаковості взаємодій** між будь-якою частинкою і її оточенням. Тому зміну ентропії при змішуванні компонентів ідеального розчину розраховують так само, як зміну ентропії при змішуванні ідеальних газів. Фактично, рушійною силою утворення ідеального розчину **є виключно зростання ентропії самої лише системи** внаслідок процесу перемішування молекул компонентів.

Тепер сформулюємо одне з можливих визначень ідеального рідкого розчину: **ідеальним називається рідкий розчин, утворення якого з рідких компонентів, взятих в будь-яких співвідношеннях,**

не супроводжується тепловим ефектом та зміною об'єму, а зміна ентропії при його утворенні дорівнює ентропії змішування ідеальних газів. Математично це виражається таким чином:

$$\Delta H_{\text{зміш}} = 0; \Delta V_{\text{зміш}} = 0; \Delta S_{\text{зміш}} = -R \sum_i x_i \ln x_i; \quad (6.2)$$

$$\Delta G_{\text{зміш}} = \Delta H_{\text{зміш}} - T \Delta S_{\text{зміш}} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (6.2a)$$

де різні величини $\Delta X_{\text{зміш}}$, що характеризують процес змішування компонентів, визначаються як $\Delta X_{\text{зміш}} = X_{\text{розч}} - \sum_i x_i X_{0i}$, $X_{\text{розч}}$ – певна мольна властивість розчину, X_{0i} – відповідна мольна властивість чистого компонента i , x_i – мольна частка цього компонента.

До визначення поняття ідеального розчину можна підійти і з іншого боку, а саме: як і будь-яка рідина, ідеальний розчин при кожній температурі характеризується певним тиском насиченої пари, яка, природно, складається з тих же компонентів, що і розчин. Внаслідок однаковості взаємодій молекули з її сусідами різних типів, тиск пари компоненту i над ідеальним розчином повинен бути таким самим, як і над чистим компонентом (P_{i0}), але з урахуванням відносної кількості його молекул в розчині, тобто мольної частки компоненту. Це записується таким чином:

$$P_i = P_{i0} x_i. \quad (6.3)$$

Ця формула носить назву **закону Рауля**. Для ідеального розчину він виконується для будь-якого з його компонентів і для будь-якого складу розчину. Тож для **ідеального розчину** часто дають і таке визначення – **це розчин для всіх компонентів якого при будь-якій їх концентрації виконується закон Рауля**. Далі буде показано еквівалентність цих двох формулювань.

В природі розчини, близькі до ідеальних, можуть утворювати між собою однакові речовини різного ізотопного складу, ізомери, сусідні гомологи в рядах органічних сполук тощо. В той же час, переважна більшість розчинів, з якими доводиться мати справу на практиці, відрізняються від ідеальних. Їх утворення супроводжується тепловими ефектами, а тиск насиченої пари над ними відрізняється

від розрахованого за законом Рауля. Взаємодія між частинками різних компонентів, як правило, значно відрізняється від взаємодії між односортними частинками. Внаслідок цього загальний тиск пари над розчином або об'єм розчину вже не складаються адитивно з відповідних властивостей чистих компонентів. Для того, щоб зручним чином пов'язати між собою властивості таких розчинів із властивостями окремих компонентів та виявити, в якій мірі кожен з компонентів впливає на властивості розчину в цілому, в термодинаміці вводяться *парціальні мольні величини*, які розглянуто нижче.

6.2. Парціальні мольні величини

Досить часто ця тема видається дещо незрозумілою студентам, які починають вивчати фізичну хімію, тому розглянемо це питання докладніше на конкретних прикладах. В якості такого наочного прикладу візьмемо таку легко вимірювану характеристику як об'єм розчину. Для ідеальних розчинів він є величиною адитивною, але в реальних розчинах умови взаємодії молекул суттєво відрізняються від тих, що спостерігаються в чистих компонентах. Внаслідок цих змін у міжмолекулярних взаємодіях об'єм розчину, що утворюється, може бути відчутно більшим (чи меншим) ніж сума об'ємів чистих компонентів, які його складають. Тобто спостерігається якась відмінна від нуля величина об'єму змішування ($\Delta V_{\text{зміш}} \neq 0$). Причому кожен склад розчину характеризується своїми, відмінним від інших, значеннями мольних величин $V_{\text{розч}}$ та $\Delta V_{\text{зміш}}$. Саме для того, щоб пов'язати ці величини із відповідними внесками окремих компонентів, і вводиться поняття парціальних мольних величин.

Уявимо собі великий (в граничному випадку – нескінченно великий) об'єм води. Якщо до нього додати ще 1 моль води, то цей великий об'єм збільшиться ще на 18 см^3 , тобто на мольний об'єм чистої води. Тепер візьмемо великий (в граничному випадку – нескінченно великий) об'єм іншої рідини, наприклад, етанолу. Якщо до нього додати 1 моль води, то його об'єм збільшується вже не на 18 см^3 , а лише на 14 см^3 (факт, встановлений експериментально). Молекули води, потрапивши в оточення молекул етанолу, взаємодіють з ними іншим чином, ніж у воді, тож об'єм, який займає 1 моль води, коли кожна молекула H_2O оточена лише молекулами

етанолу, – вже не 18 см^3 , а 14 см^3 . Ця величина і називається *парціальним мольним об'ємом води в рідкому етанолі*.

Якщо 1 моль води додати до нескінченно великого об'єму водно-етанольного розчину з мольною часткою етанолу $x_{\text{ЕтОН}} = 0,8$, то об'єм розчину зростає на 16 см^3 (склад розчину при цьому практично не змінюється). Величина 16 см^3 буде *парціальним мольним об'ємом води в розчині з $x_{\text{ЕтОН}} = 0,8$* .

Узагальнюючи, можна сказати, що *парціальний мольний об'єм* компонента в розчині деякого складу – це *зміна об'єму розчину, яка відбувається при додаванні до нескінченно великої кількості розчину даного складу 1 моль компонента*. Зверніть увагу на те, що нескінченно велика кількість розчину розглядається для того, щоб забезпечити сталість складу розчину, тобто щоб додавання 1 моль компонента не змінювало складу розчину.

Такої ж сталості складу можна досягти і іншим шляхом, а саме: можна взяти кінцеву кількість розчину даного складу і додати до нього нескінченно малу кількість молів компоненту dn_i . Зміну об'єму розчину dV , яка відбудеться внаслідок такого додавання, розділимо на dn_i , отримавши таким чином величину, що відноситься до 1 моль доданого компоненту. Математично це можна записати у вигляді часткової похідної від $V_{\text{розч}}$ за кількістю молів даного компоненту за умови сталих температури, тиску і складу розчину:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_{\text{розч}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}, \quad (6.4)$$

де позначення \bar{V}_i означає парціальний мольний об'єм компоненту i . Зверніть увагу на те, що парціальна мольна величина характеризує *зміну об'єму* при додаванні компонента, і тому може бути як додатною, так і нульовою, і від'ємною величиною (в деяких випадках, при додаванні компонента, який сильно впливає на структуру розчинника, об'єм розчину може зменшуватись), в той час як, наприклад, сам мольний об'єм розчину може бути лише додатним.

Аналогічно можна ввести до розгляду будь-яку іншу парціальну мольну властивість компоненту – ентальпію, ентропію, енергію

Гіббса тощо. Головне, щоб **відповідна властивість розчину була екстенсивною** (тобто залежною від кількості компонентів) **величиною**.

Отже, розглянемо будь-яку **екстенсивну термодинамічну властивість розчину** $X_{\text{розч}}$, яка є функцією стану і залежить від кількості молів компонентів, а також від температури і тиску:

$$X_{\text{розч}} = X(P, T, n_1, n_2, \dots) \quad (6.5)$$

Враховуючи, що ця загальна властивість є функцією стану розчину, можемо записати повний диференціал цього виразу:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots \quad (6.6)$$

Часткові похідні $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$ позначаються як \bar{X}_i і

називаються парціальними мольними функціями (величинами) компоненту i . Наведемо кілька основних властивостей і рівнянь, які стосуються парціальних мольних величин, і якими часто користуються для термодинамічного описання розчинів.

1) Для чистої речовини парціальна мольна властивість дорівнює відповідній мольній властивості чистої речовини.

2) Парціальні мольні величини залежать від складу розчину, тому при наведенні числових значень парціальних мольних величин треба обов'язково вказувати склад, до якого вони відносяться.

3) Загальна властивість розчину $X_{\text{розч}}$ складається з відповідних парціальних величин таким чином:

$$X_{\text{розч}} = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 + \dots = \sum_i n_i \bar{X}_i \quad (6.7)$$

Для того, щоб це довести, запишемо вираз (6.6) для повного диференціала $dX_{\text{розч}}$ за умови сталих температури і тиску ($dP = 0$; $dT = 0$):

$$dX_{\text{розч}} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \dots = \sum_i \bar{X}_i dn_i \quad (6.8)$$

Отриманий вираз проінтегруємо при постійному складі розчину. З фізичної точки зору таке інтегрування означає, що ми будемо по краплинах збільшувати кількість розчину того самого складу.

Внаслідок цього загальна властивість розчину буде сумою відповідних властивостей кожної невеликої порції, а парціальні мольні величини при цьому не змінюються, оскільки склад розчину не змінюється. Як результат інтегрування отримуємо вираз (6.7). (Більш строго це доводиться математично за допомогою так званої теореми Ейлера для однорідних функцій першого порядку.)

4) Для парціальних мольних величин є справедливим так зване **рівняння Гіббса-Дюгема**:

$$\sum_i n_i d\bar{X}_i = 0. \quad (6.9)$$

Дійсно, з виразу (6.7) можна за формальними математичними правилами диференціювання записати, що при сталих температурі і тиску

$$dX_{\text{розч}} = \sum_i n_i d\bar{X}_i + \sum_i \bar{X}_i dn_i. \quad (6.10)$$

З іншого боку, за самим змістом введення парціальних мольних величин при сталих температурі і тиску справедливим є рівняння (6.8). Величина $dX_{\text{розч}}$ в цих двох рівняннях – це та сама величина.

Прирівнюючи (6.10) та (6.8) отримуємо рівняння Гіббса-Дюгема для парціальних мольних величин. Користуючись ним, можна проводити експериментальні дослідження величини \bar{X}_i лише для одного, наприклад, компоненту двокомпонентного розчину, а для іншого розраховувати відповідну величину, інтегруючи вираз (6.9).

5) Дуже важливим для термодинамічного опису розчинів є той факт, що **для парціальних мольних величин зберігаються всі основні термодинамічні співвідношення**, раніше записані для мольних величин чистих речовин, наприклад:

:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (6.11)$$

$$\text{або} \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_i \text{ тощо.} \quad (6.12)$$

6) Однією з найважливіших властивостей компоненту розчину є його **хімічний потенціал, який за визначенням дорівнює парціальній мольній енергії Гіббса** компоненту.

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{розч}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (6.13)$$

Хімічний потенціал компоненту ідеального розчину. Розглянемо який вигляд має хімічний потенціал компоненту ідеального розчину. Ідеальний розчин знаходиться в рівновазі із своєю парою, отже хімічні потенціали його компонентів в розчині і в парі над ним є однаковими.

$$\mu_i^{(\text{пар})} = \mu_i^{(\text{ід. розч})} = \mu_i. \quad (6.14)$$

Ідеальним ми вважаємо розчин, для компонентів якого виконується закон Рауля. Розглядаючи при цьому пару над розчином як ідеальний газ, можемо записати хімічний потенціал компоненту в парі таким чином (використовуючи рівняння для хімічного потенціалу ідеального газу (3.63) та закон Рауля (6.3)):

$$\mu_i^{(\text{пар})} = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_{i0} + RT \ln x_i, \quad (6.15)$$

де μ_i° – стандартний потенціал газоподібного компоненту при тиску його пари 1 атм, P_{i0} – рівноважний тиск пари над чистим рідким компонентом за даної температури, x_i – мольна частка компоненту в розчині.

Два перших доданки в правій частині рівності (6.15) є константами за даної температури, і ми можемо їх об'єднати, ввівши позначення

$$\mu_i^{\circ} + RT \ln P_{i0} = \mu_{i0}^{(\text{пар})}. \quad (6.16)$$

Крім того, враховуючи, що для чистого рідкого компоненту, який перебуває в рівновазі із своєю парою, що має тиск P_{i0} , хімічні потенціали рідини і пари однакові, можемо записати:

$$\mu_{i0}^{(\text{пар})} = \mu_{i0}^{(\text{ч.рід})} = \mu_{i0}, \quad (6.17)$$

де μ_{i0} – фактично хімічний потенціал чистого рідкого компоненту. Остаточню поєднавши записи (6.15) – (6.17) маємо для потенціалу компоненту i в ідеальному розчині:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln x_i. \quad (6.18)$$

Таким чином хімічний потенціал компоненту в ідеальному розчині (за певної температури) залежить виключно від його вмісту в цьому розчині. Останнє рівняння також використовується для визначення ідеального розчину, а саме: ідеальним називається

розчин, в якому хімічний потенціал кожного компонента описується рівнянням (6.18).

Тепер можна продемонструвати формальну еквівалентність двох визначень ідеального розчину. Дійсно, користуючись виразом для хімічного потенціалу компоненту (6.18) та властивістю (6.7) для парціальних мольних величин, можемо записати для мольної енергії Гіббса розчину

$$G_{\text{розч}} = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + \dots = \sum_i x_i\mu_i = \sum_i x_i\mu_{i0} + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (6.19)$$

З іншого боку, з першого наведеного визначення ідеального розчину (рівняння (6.2а)) випливає, що

$$\Delta G_{\text{зміш}} = G_{\text{розч}} - \sum_i x_i G_{0i} = RT \sum_i x_i \ln x_i. \quad (6.20)$$

Враховуючи, що $G_{i0} = \mu_{i0}$, вирази (6.19) та (6.20) є ідентичними.

Відзначимо, що зміна вільної енергії системи $\Delta G_{\text{зміш}}$ внаслідок утворення ідеального розчину завжди менше нуля.

Хімічний потенціал компонента ідеального розчину можна виражати не тільки через його мольну частку, а ще й через молярну або моляльну концентрацію компоненту, що часто буває зручним при розрахунках хімічних рівноваг в розчинах. В цьому випадку рівняння потенціалу має такий же вигляд, тільки за стандартний стан приймається не потенціал чистого рідкого компоненту, а потенціал компоненту μ'_i в одномолярному (або μ''_i в одномоляльному ідеальному розчині):

$$\mu_i = \mu'_i + RT \ln c_i \quad (6.21)$$

$$\text{або } \mu_i = \mu''_i + RT \ln m_i, \quad (6.22)$$

де c_i – молярна концентрація, m_i – моляльна концентрація. Зрозуміло, що числові значення μ_{i0} , μ'_i та μ''_i відрізняються за величиною.

6.3. Нескінченно-розведені розчини. Колігативні властивості

Як вже відзначалося, лише незначна частина розчинів може бути описана наближенням ідеального розчину, але ця модель виявилася дуже корисною при розгляді різних класів реальних розчинів.

В самих загальних рисах реальний розчин відрізняється від

ідеального тим, що взаємодія між різносор্তними частинками або більша, або менша за ту, що спостерігається в чистих компонентах. Тоді у випадку більшої взаємодії, молекули компоненту, наприклад, В у розчині “намагаються” оточити себе молекулами компоненту А, при цьому утримуючи їх в розчині сильніше, ніж вони утримуються в чистому А. Відповідно, тиск пари компоненту А над таким розчином буде менше, ніж це дає закон Рауля. В такому випадку говорять про **від’ємні відхилення від закону Рауля**.

Протилежна ситуація спостерігається, якщо молекули В слабкіше взаємодіють з А, ніж із власними молекулами. В оточенні молекули В вміст молекул В переважає над їх статистичним розподілом, а молекули А нібито “виштовхуються” з розчину молекулами В, і їх тиск над розчином стає більшим, ніж той, що дає закон Рауля. Це так звані **додатні відхилення** від закону Рауля. (В граничному випадку додатних відхилень речовини взагалі не будуть змішуватись між собою і буде спостерігатись розшарування. Тиск пари над такою гетерогенною сумішшю буде просто дорівнювати сумі тисків відповідних чистих компонентів).

Для тих самих компонентів в різних областях концентрацій можуть спостерігатись і додатні, і від’ємні відхилення від закону Рауля. В графічному вигляді закон Рауля і відхилення від нього зображені на **рис.6**.

Звернемо увагу на те, що в області так званих **нескінченно-розведених розчинів**

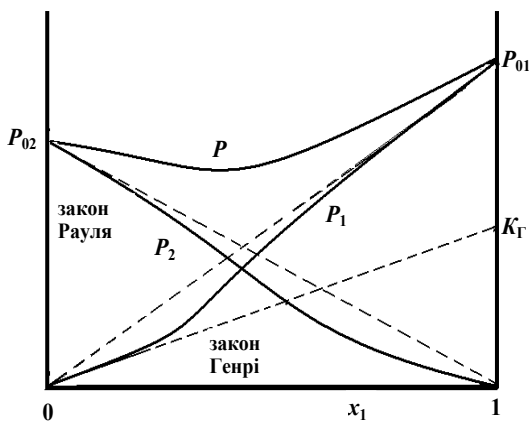


Рис. 6 Відхилення від закону Рауля.

спостерігаються пряmlinійні ділянки залежності тиску пари компоненту від його вмісту. Їх існування пояснюється тим, що оточення молекул розчиненої речовини в деякому концентраційному інтервалі практично не змінюється і складається лише з молекул розчинника. На цих ділянках **для**

розчинника виконується закон Рауля, а для **розчиненої речовини** – так званий **закон Генрі**. Згідно з ним, тиск пари розчиненої речовини також пропорційний її вмісту, але коефіцієнтом пропорційності є вже не тиск пари чистого компоненту P_{i0} , а інша величина, яка носить назву **константи Генрі** K_r :

$$P_i = K_r x_i. \quad (6.23)$$

Розмірність константи Генрі співпадає з розмірністю тиску, і їй можна приписати певний фізичний зміст, а саме: це тиск, який мав би чистий компонент i , якби взаємодія молекул в ньому була такою ж, як у розведеному розчині, тобто коли молекули цього компоненту оточені виключно молекулами розчинника. Кожна розчинена летка речовина в певному розчиннику характеризується своїм значенням константи Генрі. Розчини тієї самої леткої речовини в різних розчинниках матимуть різні константи Генрі. Закон Генрі має велике практичне значення для вивчення розчинності газів в розчинах.

Розчини нелетких речовин. Колігативні властивості. На практиці часто доводиться мати справу з розчинами нелетких речовин. Це, як правило, речовини, які за умов розчинення в чистому вигляді є твердими кристалічними субстанціями, наприклад різні солі, цукор, глюкоза тощо. Тоді не приходиться говорити про тиск їх насиченої пари над розчином. Пара над розчином в такому випадку містить лише молекули розчинника. Для **нескінченно-розведених розчинів** таких речовин для розчинника також **виконується закон Рауля**, тобто такі розчини **розглядаються як ідеальні по відношенню до розчинника**.

Розведені розчини нелетких речовин різної природи мають деякі спільні особливості, а саме: вони закипають при температурах вищих ніж чистий розчинник (явище **ебуліоскопії**), замерзають при температурах нижчих, ніж чистий розчинник (явище **криоскопії**). Причому відповідні підвищення і зниження температури фазового переходу не залежать від природи розчиненої нелеткої речовини, а визначаються виключно концентрацією розчину. Те саме стосується і осмотичного тиску, який створюють такі розчини, – він також залежить лише від концентрації розчиненої речовини, але не від її природи. В силу такої своєї особливості всі ці властивості розчинів

нелетких речовин мають спільну назву – *колігативні* властивості (що означає “залежні від кількості”).

Розглянемо виведення кількісних співвідношень, які характеризують колігативні явища. Всі вони базуються на рівнянні для хімічного потенціалу розчинника:

$$\mu_A = \mu_{A0} + RT \ln x_A, \tag{6.24}$$

де індексом “А” позначатимемо розчинник.

Підвищення температури кипіння розчину. Розчини нелетких речовин киплять при температурі вищій, ніж чистий розчинник. Це явище пояснюється тим, що тиск пари над таким розчином завжди нижче, ніж над чистим розчинником, а кипить розчин за умови, що тиск пари досягає нормального атмосферного тиску. Для розчину це відбувається при температурі, вищій ніж для чистого розчинника (рис.7).

Виведемо рівняння, *яке пов’язує підвищення температури кипіння розчину із його концентрацією.*

При температурі кипіння розчину нелеткої речовини хімічний потенціал розчинника в розчині

$\mu_A^{(розч)} = \mu_{A0} + RT \ln x_A$ дорівнює хімічному потенціалу розчинника в парі $\mu_A^{(пара)} = \mu_A^0 + RT \ln P_A = \mu_A^0$ (тут враховано, що $P_A = 1$ атм при кипінні). Звернемо увагу на те, що доданки μ_{A0} та μ_A^0 залежать лише від температури. Отже можемо записати:

$$\mu_A^{(розч)}(T, x_A) = \mu_A^{(пара)}(T). \tag{6.25}$$

Запишемо повні диференціали лівої та правої частин:

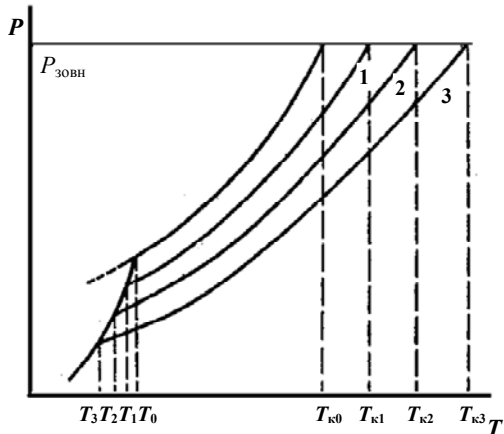


Рис. 7 Схема пояснення явищ ебуліоскопії та криоскопії.

$$\left(\frac{\partial \mu_{\Lambda}^{(\text{розч})}}{\partial T}\right)_{x_{\Lambda}} dT + \left(\frac{\partial \mu_{\Lambda}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\Lambda}}\right)_T dx_{\Lambda} = \left(\frac{\partial \mu_{\Lambda}^{(\text{пара})}}{\partial T}\right)_P dT. \quad (6.26)$$

Звідки

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{\Lambda}^{(\text{пара})}}{\partial T}\right)_P dT - \left(\frac{\partial \mu_{\Lambda}^{(\text{розч})}}{\partial T}\right)_{x_{\Lambda}} dT &= \left(\frac{\partial(\mu_{\Lambda}^{(\text{пара})} - \mu_{\Lambda}^{(\text{розч})})}{\partial T}\right)_{P, x_{\Lambda}} dT = \\ &= \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{\Lambda \text{ вип}}}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_{\Lambda}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\Lambda}}\right)_T dx_{\Lambda}, \end{aligned} \quad (6.27)$$

де $\Delta \bar{G}_{\Lambda \text{ вип}}$ – парціальна мольна енергія Гіббса випаровування розчинника А.

Врахуємо, що

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{\Lambda \text{ вип}}}{\partial T}\right)_P = -\Delta \bar{S}_{\Lambda \text{ вип}} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\Lambda \text{ вип}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T}, \quad (6.28)$$

(для розчину нелеткої речовини парціальна мольна ентальпія випаровування розчинника дорівнює просто ентальпії випаровування чистого розчинника, яку позначили $\Delta H_{\text{вип}}$), а також те, що з (6.24) випливає, що

$$\left(\frac{\partial \mu_{\Lambda}^{(\text{розч})}}{\partial x_{\Lambda}}\right)_T = \frac{RT}{x_{\Lambda}}. \quad (6.29)$$

Тоді, з (6.27) маємо:

$$-\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T} dT = \frac{RT}{x_{\Lambda}} dx_{\Lambda}. \quad (6.30)$$

Розділяємо змінні і інтегруємо отриманий вираз в межах від температури кипіння чистого розчинника $T_{\text{кип}}$ до певної температури T , і відповідно, від складу чистого розчинника $x_{\Lambda} = 1$ до x_{Λ} :

$$-\int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2} dT = \int_{x_{\Lambda}=1}^{x_{\Lambda}} \frac{dx_{\Lambda}}{x_{\Lambda}} \quad (6.31)$$

$$\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кип}}}\right) = \ln x_{\Lambda}. \quad (6.32)$$

Мольну частку розчинника виражаємо через мольну частку розчиненої речовини x_B , і враховуючи, що розчин нескінченно розведений, отримуємо:

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B. \quad (6.33)$$

Тоді, замість (6.32) можемо записати:

$$\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT T_{\text{кип}}} (T_{\text{кип}} - T) = -x_B. \quad (6.34)$$

Останній вираз можна переписати у вигляді:

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{вип}}} x_B, \quad (6.35)$$

приймаючи, що $T \approx T_{\text{кип}}$, а $\Delta T = T - T_{\text{кип}}$. Таким чином, отримано зв'язок між підвищенням температури кипіння розчину ΔT і його концентрацією. Частіше концентрацію розчиненої речовини виражають через її молярність:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B \cdot 1000 \cdot M_A}{n_A \cdot 1000 \cdot M_A} = m_B \frac{M_A}{1000}, \quad (6.36)$$

де m_B – молярність розчину в моль/кг розчинника, M_A – молярна маса розчинника, г/моль. Тоді

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \frac{M_A}{1000} m_B = K_{\text{сб}} m_B, \quad (6.37)$$

де $K_{\text{сб}}$ – *ебуліоскопічна константа* розчинника, яка залежить лише від властивостей розчинника. Рівняння в формі (6.37) підкреслює, що *підвищення температури кипіння розчину визначається лише властивостями самого розчинника, на величину ΔT не впливає природа розчиненої речовини, лише кількість її молів*. Враховуючи зроблені припущення щодо нескінченно малої концентрації розчиненої речовини, рівняння (6.37) повністю справедливе лише для дуже розведених розчинів.

Зниження температури твердіння розчину. Розчини нелетких речовин характеризуються також зниженням температури твердіння розчину порівняно з чистим розчинником. Дійсно, твердіння розчину нелеткої речовини відбувається в той момент, коли потенціали твердого розчинника і розчинника в розчині стають рівними. Тиск пари розчинника над рідкою і твердою фазою в цей

момент стає однаковим. Якщо розчинена речовина не утворює твердих розчинів з розчинником, то тиск пари над рідким розчином завжди зрівнюватиметься з тиском пари над твердим розчинником при більш низьких, порівняно з чистим розчинником, температурах (як це видно з рис.7). Для розведених розчинів це зниження температури також не залежить від природи розчиненої речовини. Щоб довести це запишемо, як і в попередньому випадку, умову рівності потенціалів:

$$\mu_A^{(тв)}(T) = \mu_A^{(розч)}(T, x_A), \quad (6.38)$$

враховуючи, що хімічний потенціал чистого твердого розчинника є функцією лише температури.

Записуємо диференціали лівої і правої частин:

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{(розч)}}{\partial T} \right)_{x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^{(розч)}}{\partial x_A} \right)_T dx_A = \left(\frac{\partial \mu_A^{(тв)}}{\partial T} \right)_P dT \quad (6.39)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{(тв)}}{\partial T} \right)_P dT - \left(\frac{\partial \mu_A^{(розч)}}{\partial T} \right)_{x_A} dT = - \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{A \text{ пл}}}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_A^{(розч)}}{\partial x_A} \right)_T dx_A, \quad (6.40)$$

де $\Delta \bar{G}_{A \text{ пл}}$ – парціальна мольна енергія Гіббса переходу А з твердого стану до рідкого в розчині, тобто фактично парціальна мольна енергія Гіббса плавлення компоненту.

Роблячи перетворення, аналогічні (6.28) – (6.31), запишемо:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T} dT = \frac{RT}{x_A} dx_A; \quad (6.41)$$

$$\int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} dT = \int_{x_A=1}^{x_A} \frac{dx_A}{x_A}. \quad (6.42)$$

З останнього виразу, аналогічно (6.32) – (6.37), отримуємо:

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta H_{\text{пл}}} \frac{M_A}{1000} m_B = K_{\text{кр}} m_B, \quad (6.43)$$

де $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$, $T_{\text{пл}}$ – температура твердіння чистого розчинника, $K_{\text{кр}}$ – **кріоскопічна константа** чистого розчинника, m_B – моляльність розчиненої речовини. Як і в попередньому випадку, можна зробити висновок, що зниження температури твердіння розчину порівняно з чистим розчинником залежить лише від

природи розчинника, і не залежить від природи розчиненої речовини.

Осмотичний тиск. Явище *осмосу* полягає в *проникненні розчинника в розчин, що відділений від нього напівпроникною мембраною* (тобто, проникною для розчинника, але непроникною для розчиненої речовини). Природу цього явища можна охарактеризувати як статистичну, тобто потік молекул йде через мембрану в обох напрямках, але оскільки молекул розчинника в чистому розчиннику більше, ніж у розчині, то й потік їх через поверхню мембрани в напрямку чистий розчинник \rightarrow розчин буде більшим. В результаті процесу осмосу об'єм розчину збільшується, і в залежності від того, як побудований дослід, на розчин починає діяти надлишковий зовнішній тиск. Цей тиск може бути гідростатичним тиском стовпчика рідини в осмометрі (рис.8), або пружним тиском, що діє на розчин з боку мембрани, як наприклад, в живих клітинах. Головне, що цей додатковий зовнішній тиск збільшує потік розчинника в протилежному напрямку, і врешті решт два потоки розчинника

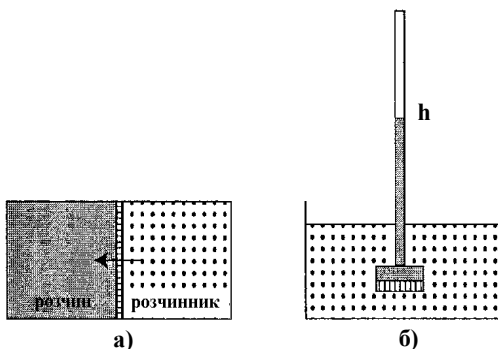


Рис. 8 До пояснення явища осмосу.

вирівнюються, внаслідок чого процес осмосу припиняється. **Додатковий тиск, який потрібен, щоб повністю зупинити потік розчинника через мембрану, називається осмотичним тиском.**

Явище осмосу відіграє надзвичайну роль в процесах життєдіяльності біологічних об'єктів. Тож, наведемо термодинамічний опис цього процесу для найпростішого випадку дуже розведеного розчину, який є ідеальним по відношенню до розчинника.

Рівновага в осмотичному процесі встановлюється за умови рівності хімічних потенціалів чистого розчинника А та потенціалу розчинника в розчині. В даному випадку процес перебігає при сталій

температурі, а зовнішнім чинником, який впливає на хімічний потенціал розчинника в розчині є надлишковий осмотичний тиск π (зауважимо, що спочатку і розчинник, і розчин знаходяться за однакового атмосферного тиску P , який є незмінним). Тож, запишемо:

$$\mu_{A0} = \mu_A^{(\text{розч})}(x_A, \pi_{\text{осм}}) \quad (6.44)$$

Візьмемо диференціали від обох частин рівності, враховуючи, що оскільки температура не змінюється, то $d\mu_{A0} = 0$. Тоді запишемо

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{(\text{розч})}}{\partial \pi} \right)_{x_A, T} d\pi + \left(\frac{\partial \mu_A^{(\text{розч})}}{\partial x_A} \right)_{\pi, T} dx_A = 0. \quad (6.45)$$

Похідна від хімічного потенціалу за тиском дорівнює парціальному мольному об'єму компоненту (незалежно від того, що є джерелом створення тиску), розчин відносно розчинника ідеальний. Для ідеального відносно розчинника розчину $\bar{V}_A = V_{A0}$. Отже маємо:

$$V_{A0} d\pi + \frac{RT}{x_A} dx_A = 0. \quad (6.46)$$

Звідки:

$$\int_0^\pi d\pi = -\frac{RT}{V_{A0}} \int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A}; \quad (6.47)$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_{A0}} \ln x_A = -\frac{RT}{V_{A0}} \ln(1 - x_B) \approx \frac{x_B}{V_{A0}} RT, \quad (6.48)$$

де останнє рівняння отримано для дуже розведених розчинів, для яких x_B набагато менше 1. Для цих розчинів величина $\frac{x_B}{V_{A0}}$

фактично дорівнює молярній концентрації розчиненої величини c_B . Остаточно отримуємо **формулу Вант-Гоффа** для розрахунку осмотичного тиску розведених розчинів:

$$\pi = cRT. \quad (6.49)$$

Слід зауважити, що в рівнянні для осмотичного тиску проглядає аналогія із рівнянням Менделєєва-Клапейрона для ідеального газу, тобто осмотичний тиск розведеного розчину дорівнює тому тиску, який створювала би розчинена речовина на стінки посудини, якби

вона у вигляді ідеального газу при тій же температурі займала об'єм, рівний об'єму розчину.

Ідеальна розчинність. Розглянемо ще питання про ідеальну розчинність твердих речовин в певному розчиннику та її залежність від температури. Розчинність не є колігативною властивістю в строгому значенні цього слова, але оцінити її можна аналогічним методом. Нехай компонент В і розчинник А при температурах, що є вищими від температури плавлення речовини В, утворюють ідеальні розчини за будь-яких співвідношень, тобто необмежено ідеально розчинні один в одному. За цих умов хімічний потенціал В в розчині завжди менше, ніж потенціал чистого рідкого В $\mu_{B0} + RT \ln x_B < \mu_{B0}$, оскільки $\ln x_B$ завжди менше 0. При температурі нижчій за температуру плавлення В, хімічний потенціал твердого В $\mu_B^{(ТВ)}$ буде нижчим за хімічний потенціал чистого рідкого В $\mu_{B0}^{(рід)}$ ($\mu_B^{(ТВ)} < \mu_{B0}^{(рід)}$), як у більш стабільній за даних умов фази. При певній концентрації розчину x_B хімічні потенціали чистого твердого В і компоненту В у розчині стають рівними; розчини з нижчою концентрацією В є стабільними; з розчинів з більшою концентрацією буде виділяється чистий твердий компонент В. Запишемо умову рівності потенціалів:

$$\mu_B^{(ТВ)}(T) = \mu_B^{(розч)}(T, x_B). \quad (6.50)$$

Беремо диференціали лівої і правої частин:

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{(ТВ)}}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial T} \right)_{x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial x_B} \right)_T dx_B; \quad (6.51)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{(ТВ)}}{\partial T} \right)_P dT - \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial T} \right)_{x_A} dT = - \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_B^{розчин}}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_B^{(розч)}}{\partial x_B} \right)_T dx_B, \quad (6.52)$$

де $\Delta \bar{G}_B^{розчин}$ – парціальна мольна енергія Гіббса переходу В з твердого стану до рідкого в розчині, тобто парціальна мольна енергія Гіббса розчинення компонента, яка для ідеального розчину дорівнює енергії Гіббса плавлення компонента В ($\Delta G_{пл В}$). Повторюючи перетворення, аналогічні тим, що розглядалися в попередніх випадках, отримуємо рівняння:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T} dT = \frac{RT}{x_B} dx_B; \quad (6.53)$$

$$\int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} dT = \int_{x_B=1}^{x_B} \frac{dx_B}{x_B}; \quad (6.54)$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (6.55)$$

Отримане рівняння дозволяє оцінити зміну розчинності компонента ідеального розчину із температурою.

6.4. Хімічний потенціал компоненту реального розчину. Активність та методи її визначення

За допомогою моделі ідеального розчину було отримано кілька корисних співвідношень, що описують властивості розведених розчинів. Ця модель може бути корисною ще в багатьох випадках. Але для точного описання реальних розчинів в широкому інтервалі складів треба знати хімічні потенціали їх компонентів. Тож, розглянемо питання про те, як записати хімічний потенціал компоненту реального розчину.

Дійсно, у зв'язку з відхиленнями від закону Рауля (див. рис.6) вигляд рівняння концентраційної залежності хімічного потенціалу компонентів реального розчину повинен бути набагато складнішим, ніж рівняння (6.18) для ідеального розчину. Більше того, у випадку кожного конкретного реального розчину ця концентраційна крива повинна мати свій особливий вигляд в залежності від особливостей взаємодій саме в цьому розчині. Тоді всі рівняння, які включають в себе хімічний потенціал для реальних розчинів довелось би видозмінювати. По-іншому (і кожного разу по-різному) виглядали б рівняння, наприклад, ізотерми або ізобари хімічних реакцій, що перебігають в розчинах. Враховуючи значення, яке мають ці рівняння для хімії, це вкрай небажане розв'язання проблеми знаходження хімічного потенціалу μ_i в реальних розчинах.

Саме для того, щоб уникнути таких складнощів, Льюїсом і Рендаллом було запропоновано поняття **активності** компоненту. **Активність – це величина, яка вводиться замість концентрації в рівняння хімічного потенціалу для ідеального розчину, з тим щоб**

зберегти простий вигляд рівняння для реальних розчинів. Таким чином, за самим визначенням активності, для хімічного потенціалу компоненту в реальному розчині *приймається такий же вигляд*, як для ідеального розчину, але замість мольної частки в цьому рівнянні з'являється активність a_i компоненту:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \quad (6.56)$$

де μ_i^* – хімічний потенціал компоненту в стані, коли його активність прийнята за 1, тобто в *стандартному* стані. За стандартний стан легше за все прийняти стан чистого рідкого компонента i , записавши для нього, що $a_i = x_i = 1$. (Якщо ж компонент за даних умов не може існувати в чистому рідкому стані, то за стандартний приймають гіпотетичний стан чистого компоненту ($x_i = 1$), але за умови, що взаємодія кожної молекули компоненту із її оточенням така ж, як у нескінченно розведеному розчині. Тиск пари компоненту в такому гіпотетичному стані дорівнював би константі Генрі. В рамках даного посібника більш докладно на цьому питанні зупинятися не будемо)

Очевидним плюсом введення поняття активності є те, що всі термодинамічні рівняння, виведені для індивідуальних речовин, зберігають свою звичну форму і для будь-яких процесів у розчинах. Залишається лише питання коректного визначення активностей компонентів.

Активність компоненту є функцією температури та тиску, при яких знаходиться розчин, а також складу розчину. Активність компоненту прийнято вважати пропорційною його концентрації з коефіцієнтом пропорційності γ , який називають *коефіцієнтом активності*:

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (6.57)$$

Зрозуміло, що коефіцієнт активності також є функцією T , P та складу. Перевагою введення поняття про коефіцієнт активності є те, що хімічний потенціал компонента можна записати таким чином:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i = \mu_{i0} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{(\text{ід.розч})} + RT \ln \gamma_i, \quad (6.59)$$

тобто всі відхилення від ідеальності містяться в доданку $RT \ln \gamma_i$, і розрахунки в неідеальних розчинах концентруються саме на цьому доданку.

Одним із простих і наочних методів визначення активності є **метод вимірювання тиску насиченої пари компоненту над розчином**. Дійсно, для хімічного потенціалу компоненту, приймаючи за стандартний стан чистий рідкий компонент, можемо записати:

$$\mu_i^{(\text{розч})} = \mu_{i0} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_0 + RT \ln a_i. \quad (6.60)$$

З іншого боку

$$\mu_i^{(\text{розч})} = \mu_i^{(\text{пара})} = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i. \quad (6.61)$$

Порівнюючи рівняння (6.60) та (6.61), отримуємо:

$$a_i = \frac{P_i}{P_0}, \quad (6.62)$$

де P_i – тиск пари над розчином, а P_0 – над чистим розчинником. Для коефіцієнту активності при цьому маємо

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{P_i}{P_0 x_i} = \frac{P_i}{P_{\text{ид}}}, \quad (6.63)$$

де $P_{\text{ид}}$ – тиск, який спостерігався би над розчином даної концентрації, якщо б він був ідеальним.

Для визначення активності та коефіцієнту активності неідеальних розчинів можна застосовувати також і інші методи, зокрема, і метод вимірювання зниження температури твердіння розчину, і метод вимірювання коефіцієнтів розподілу компонента між двома фазами, і метод вимірювання ЕРС гальванічних елементів тощо, тобто будь-які методи, де компонент проявляє себе у відповідності із своєю концентрацією або активністю, і в рівняння для яких входить хімічний потенціал компонента (в явному чи неявному вигляді).

Задачі до підрозділу 6.1 - 6.4

Приклади розв'язку завдань

Приклад 1. Розчин, що містить 0,217 г сірки у 20 г CS_2 , кипить при температурі $46,1^\circ\text{C}$ за зовнішнього тиску 1 атм. Визначте, скільки атомів міститься в молекулі сірки, якщо чистий сірковуглець кипить при температурі 46°C . Ентальпія випаровування CS_2 становить $26,7 \text{ кДж/моль}$.

Розв'язок.

Спочатку розрахуємо ебуліоскопічну сталу сірковуглецю.

$$K_{\text{еб}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кип}}(\text{CS}_2))^2 \cdot M(\text{CS}_2)}{1000 \cdot \Delta H_{\text{вип}}} = \frac{8,314 \cdot (319,2)^2 \cdot 76}{1000 \cdot 26700} = 2,41 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}.$$

У 20 г сірковуглецю розчинено 0,217 г сірки. Відповідно, у 1000 г CS_2 розчинено $1000 \cdot 0,217 / 20 = 10,85$ г. Моляльність розчину тоді становить: $m = 10,85 / 32n$, де n – кількість атомів в одній молекулі розчиненої сірки.

Таким чином, розв'язавши рівняння $\Delta T = K_{\text{еб}} \cdot m$ або $0,1 = 2,41 \cdot 10,85 / 32n$ отримуємо: $n = 8,17 \approx 8$. Отже, в одній молекулі розчиненої сірки міститься 8 атомів.

Приклад 2. Відомо, що тиск пари води над розчином пропантріолу у воді становить 98,88 % від тиску пари над чистою водою при цих же умовах. Розрахуйте зниження температури замерзання та підвищення температури кипіння розчину пропантріолу порівняно із водою. Оцініть, на яку висоту підніметься стовпчик цього розчину в осмометрі при 298 К? Густина розчину прийміть рівною $1005 \text{ кг} / \text{м}^3$.

Розв'язок.

Враховуючи, що пропантріол нелетка сполука, із закону Рауля: $P = P_0 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$, отримуємо: $x(\text{пропантріол}) = 0,0112$, $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,9888$.

Для розрахунку моляльності розчину можна скористатися формулою:

$$m = \frac{1000x}{(1-x)M_{\text{розч}}}, \text{ де } x \text{ – це мольна частка розчиненої речовини, а}$$

$M_{\text{розч}}$ – молекулярна маса розчинника;

$$m = 1000 \cdot 0,0112 / (0,9888 \cdot 18) = 0,629 \text{ моль} / \text{кг}.$$

Для визначення ебуліоскопічної та кріоскопічної констант води скористаємось формулами (6.37) та (6.43) відповідно, необхідні для цього ентальпії випаровування та плавлення можна взяти із додатку 4 (таблиця 1).

$$K_{\text{еб}} = \frac{8,314 \cdot (373,15)^2 \cdot 18}{1000 \cdot 40660} = 0,5125, \quad K_{\text{кр}} = \frac{8,314 \cdot (273,15)^2 \cdot 18}{1000 \cdot 6010} = 1,86$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} \cdot m = 0,5125 \cdot 0,629 = 0,322 \text{ К},$$

$$\Delta T_{\text{пл}} = K_{\text{кр}} \cdot m = 1,86 \cdot 0,629 = 1,170 \text{ К}$$

Для оцінки осмотичного тиску слід розрахувати молярну концентрацію розчину c (моль/л):

$$c = \frac{1000 \cdot m}{(1000 + M_{\text{реч}} \cdot m) \cdot \rho}, \quad \text{де } m - \text{моляльність розчину,}$$

$M_{\text{реч}}$ - молекулярна маса розчиненої речовини (г/моль), а ρ - густина розчину (г/см³).

$$\text{Отже } c = \frac{1000 \cdot 0,629}{(1000 + 92 \cdot 0,629) \cdot 1,005} = 0,592 \text{ моль/л.}$$

Для розрахунку осмотичного тиску за формулою $\pi = cRT$ слід врахувати, що концентрацію потрібно підставляти у тій же розмірності, що і газову сталу.

Якщо користуватися системою СІ то $R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, а концентрація 592 моль/м^3 .

Відповідно, $\pi = 592 \cdot 8,314 \cdot 298 = 1,467 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

$$h = \pi / (\rho \cdot g) = 1,467 \cdot 10^6 \text{ Па} / (9,8 \text{ Н/кг} \cdot 1005 \text{ кг/м}^3) \approx 149 \text{ м.}$$

Приклад 3. При температурі 140°C тиск насичених парів чистого хлорбензолу становить $P_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 939,4 \text{ мм.рт.ст.}$, для бромбензолу $P_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) = 495,8 \text{ мм.рт.ст.}$ Ці речовини утворюють ідеальний розчин. Знайдіть: а) склад розчину, який буде кипіти при 140°C за зовнішнього тиску 1 атм ; б) склад пари за цих умов.

Розв'язок.

Позначимо хлорбензол індексом "1", а бромбензол – "2".

Згідно закону Рауля загальний тиск парів над бінарним розчином складає:

$$P_{\Sigma} = P_{01}x_1 + P_{02}x_2. \quad \text{Таким чином,}$$

$$760 = 939,4 \cdot x_1 + 495,8 \cdot (1 - x_1), \text{ звідки } x_1 = 0,596, \text{ а } x_2 = 0,404.$$

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\Sigma}} = \frac{P_{01} \cdot x_1}{P_{\Sigma}} = \frac{939,4 \cdot 0,596}{760} = 0,736; \quad y_2 = 0,264.$$

Відповідно склад розчину: $x(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 0,596$, а $y(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) = 0,404$;

Склад пари: $y(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 0,736$, а $y(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) = 0,264$.

Пара збагачена більш летким компонентом.

Приклад 4. Величина парціального мольного об'єму K_2SO_4 у водному розчині при $25^\circ C$ описується рівнянням:

$\bar{V}(K_2SO_4) = 32,28 + 18,216 \cdot m^{1/2}$ (см³/моль), де m – моляльність сульфату калію. Знайдіть залежність парціального мольного об'єму води та загального об'єму розчину від моляльності K_2SO_4 , якщо парціальний мольний об'єм чистої води складає $18,079$ см³/моль.

Розв'язок.

Позначимо сульфат індексом “2”, а воду – “1”.

Завдання можна розв'язати двома способами.

I. Використаємо рівняння Гіббса-Дюгема: $n_1 \cdot d\bar{V}_1 + n_2 \cdot d\bar{V}_2 = 0$,

звідки $d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{V}_2$. У випадку, коли розчин містить 1000 г води то

$$n_1 = 1000/18 = 55,56 \text{ моль, а } n_2 = m; \quad d\bar{V}_2 = \frac{1}{2} \cdot 18,216 m^{-1/2} dm$$

$$\text{Тоді: } \int_{\bar{V}_1^0}^{V_1} d\bar{V}_1 = -\int_0^m \frac{m}{55,56} d\bar{V}_2 = -\int_0^m \frac{m}{55,56} \cdot \frac{18,216}{2} m^{-1/2} dm$$

$$\text{Звідки } \bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - 0,1093 m^{3/2} = 18,079 - 0,1093 m^{3/2}$$

$$V_\Sigma = \bar{V}_2 \cdot m + 55,56 \cdot \bar{V}_1 = m(32,28 + 18,216 m^{1/2}) + 55,56(18,079 - 0,1093 m^{3/2}) = 1000,47 + 12,143 m^{3/2} + 32,28 m.$$

II. Використаємо визначення парціального мольного об'єму

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial n_2} \right)_{n_1=const} = \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial m} \right)_{n_1=55,56}; \quad \text{тоді можна записати: } \int_{V_0}^V dV_\Sigma = \int_0^m \bar{V}_2 dm,$$

де V_0 – об'єм чистого розчинника.

Звідки

$$V_\Sigma = V_0 + \int_0^m (32,28 + 18,216 m^{1/2}) dm = \bar{V}_1^0 \cdot n_1 + 32,28 m + 12,143 m^{3/2}$$

$$V_\Sigma = 1000,47 + 32,28 m + 12,143 m^{3/2};$$

$$\bar{V}_1 = \frac{V_\Sigma - m \cdot \bar{V}_2}{55,56} + \frac{1000,47 + 12,143 m^{3/2} + 32,28 m - (32,28 + 18,216 m^{1/2}) \cdot m}{55,56};$$

$$\bar{V}_1 = 18,079 - 0,1093 m^{3/2}$$

Приклад 5. При $57,2^{\circ}\text{C}$ і тиску 1 атм мольна частка ацетону у парі становить $y_{\text{ацетон}} = 0,515$. Пара знаходиться у рівновазі з киплячим бінарним розчином ацетон–метанол з мольною часткою ацетону $x_{\text{ацетон}} = 0,4$. Розрахуйте активності і коефіцієнти активності (γ_x) ацетону та метанолу, якщо тиски над чистими компонентами становлять при $57,2^{\circ}\text{C}$: $P_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 551$ мм рт.ст., $P_0((\text{CH}_3)_2\text{O}) = 786$ мм рт.ст. Густина розчину становить $0,79$ г/см³.

Розв'язок.

Позначимо ацетон індексом “1”, а метанол – “2”.

Парціальні тиски кожного із компонентів над киплячим розчином становлять: $P_1 = P \cdot y_1 = 760 \cdot 0,515 = 391,4$, $P_2 = 368,6$ мм рт.ст.

Розрахуємо активність компонентів у розчині:

$$a_1 = P_1 / P_1^{\circ} = 391,4 / 786 = 0,498, \quad a_2 = 368,6 / 551 = 0,669$$

$$\gamma_x(1) = a_1 / x_1 = 0,498 / 0,4 = 1,245, \quad \gamma_x(2) = 0,669 / 0,6 = 1,115$$

Отже у цьому випадку маємо додатні відхилення від закону Рауля.

Завдання.

1. Розин йодбензену із бенzenом можна вважати ідеальним. Розрахуйте склад розчину, який кипить при температурі 100°C і тиску 101330 Па, якщо при цій температурі тиски чистих компонентів становлять: $P_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{I}) = 50,44$, $P_0(\text{C}_6\text{H}_6) = 180,93$ кПа. Який буде склад пари над розчином при цих умовах?

$$(x(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,39; y(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,67)$$

2. При додаванні 1,53 г невідомої нелеткої речовини до 100 г води утворюється розчин, тиск над яким на 0,276 % менший від тиску над чистою водою. Розрахуйте молекулярну масу невідомої речовини.

$$(100 \text{ г/моль})$$

3. При 100°C тиск насиченої пари бензену складає 1357 мм рт.ст., а насиченої пари толуену – 558 мм рт.ст. Розрахувати склад розчину, який буде кипіти при температурі 100°C при зовнішньому тиску: а) 1 атм; б) 0,8 атм; в) 0,7 атм. Який при цьому буде склад пари? Розчин бензену та толуену можна вважати ідеальним.

$$(а) x(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,253; y(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,452;$$

$$б) x(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,063; y(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,141;$$

$$в) \text{розчин будь-якого складу}.$$

4. Диброметен і дибромпропен утворюють розчини, близькі до ідеальних. Накреслити криві парціального тиску пари диброметену ($P_0 = 172$ мм.рт.ст. при 80°C), дибромпропену ($P_0 = 127$ мм.рт.ст. при 80°C) та загального тиску пари над розчином в залежності від його складу при температурі 80°C . Знайти склад: а) пари, що знаходиться в рівновазі з розчином, з мольною часткою диброметену 0,75; б) рідини, яка буде знаходитись в рівновазі з парою, яка містить однакові кількості диброметену і дибромпропену (тобто, мольна частка диброметену в парі становить 0,5).

$$(a) y(\text{CH}_2\text{Br}_2) = 0,198; y(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,802;$$

$$(b) x(\text{CH}_2\text{Br}_2) = 0,575; x(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,425$$

5. Під тиском 1 атм пропан кипить при температурі ($-42,1^\circ\text{C}$), а н-бутан при ($-0,5^\circ\text{C}$). Відомі такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	$-31,2$	$-16,3$
$P_0(\text{C}_3\text{H}_8)$, мм.рт.ст.	1200	2240
$P_0(\text{C}_4\text{H}_{10})$, мм.рт.ст.	200	400

Приймаючи, що речовини утворюють між собою ідеальні розчини, розрахуйте: а) мольні частки пропану в розчинах, що кипітимуть при $-31,2^\circ\text{C}$ та $-16,3^\circ\text{C}$ при тиску 1 атм; б) мольні частки пропану в рівноважній парі при цих температурах; в) накресліть, користуючись цими даними, діаграму стану “ $t_{\text{кип}}$ – склад” (в мольних частках) бінарної системи при тиску 1 атм.

$$(a) \text{ при } -31,2^\circ\text{C} \quad x(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,56; \text{ при } -16,3^\circ\text{C} \quad x(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,196;$$

$$\text{при } -31,2^\circ\text{C} \quad y(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,88; \text{ при } -16,3^\circ\text{C} \quad y(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,58$$

6. При 25°C 10,5 л азоту, взятого під тиском 1 атм, пропустили через водний розчин нелеткої речовини. При цьому розчин втратив 0,2455 г своєї маси. Визначте тиск пари вихідного розчину та мольну частку розчиненої в ньому речовини, якщо тиск рівноважний пари води при 25°C становить 23,76 мм рт.ст.

$$(23,36 \text{ мм рт.ст.}; 0,017)$$

7. При змішуванні 10 г бензену, 10 г толуену та 10 г нафталіну утворюється розчин, який можна вважати ідеальним. Оцініть масу бензену та толуену, що випарується при пропусканні через розчин 10 л повітря, взятого при нормальному тиску при 30°C ? При цій температурі рівноважний тиск пари бензену становить 118,5, а

толуену – 36,7 мм рт.ст. Тиском пари нафтену можна знехтувати.

(2,17 г бензену та 0,674 г толуену)

8. Температура кипіння суміші вода – нафталін (дві рідини, що не змішуються) становить 98°C при тиску 97,7 кПа. Тиск парів води при цій температурі становить 94,3 кПа. Розрахувати масову частку нафталіну у дистиляті.

(20,4 %)

9. Толуен переганяли із водяною парою (компоненти взаємно нерозчинні) при 83°C і 737 мм рт.ст., дистилят, отриманий внаслідок перегонки містить 53,5 г толуену і 12,75 г води. Тиск насиченої пари води при цій температурі становить 400,9 мм рт.ст. Чому дорівнює молекулярна маса толуену за результатами цього експерименту і яка відносна похибка її визначення при цьому?

(90 г/моль; 2,2 %)

10. Суміш бензену та води кипить при 69°C. Скільки водяної пари потрібно, щоб відігнати 100 г бензену, якщо тиск пари чистого бензену при 69°C дорівнює 560 мм рт.ст., а тиск пари води – 230 мм рт.ст.

(10 г)

11. Тиск пари рідкої суміші діетиламін–вода (рідини між собою не змішуються) становить 760 мм рт.ст. при 99,4°C. Тиск пари води при цій температурі становить 744 мм рт.ст. Скільки грамів води потрібно перетворити у пару для перегонки 100 г діетиламіну при 99,4°C?

(561,7 г)

12. Суміш води і органічної речовини X, що не змішується, переганяють під тиском 731,9 мм рт.ст. Масове співвідношення речовини X до води у дистиляті становить 0,188. Розрахувати молекулярну масу органічної речовини, якщо тиск насичених парів води при цих умовах становить 712,4 мм рт.ст.

(123,8 г/моль)

13. Парціальні мольні об'єми ацетону та трихлорметану у їх бінарному розчині з мольною часткою трихлорметану $x_{\text{CHCl}_3} = 0,4693$ дорівнюють: $\bar{V}_{\text{ацетон}} = 74,166$, $\bar{V}_{\text{CHCl}_3} = 80,235 \text{ см}^3/\text{моль}$. Розрахуйте об'єм розчину, що буде мати масу 1 кг.

(888,6 см³)

14. У бінарному розчині етанол – вода ($x_{\text{етанол}} = 0,6$) парціальний мольний об'єм етанолу складає $\bar{V}_{\text{етанол}} = 57,5$ см³/моль. Знайдіть парціальний мольний об'єм води у цьому розчині, якщо його густина становить 0,8494 г/см³. Яким буде об'єм розчину, якщо для його приготування використати 100 г спирту.

(16,18 см³/моль, 148,5 см³)

15. При 25°C інтегральна мольна теплота розчинення у воді деякої кислоти може бути виражена наступним рівнянням: $\Delta H = 2,0 \cdot n_1^{1/2} + 3,0 \cdot n_1^{3/2} + 4,0 \cdot n_1^{5/2}$, де n_1 – кількість моль води на 1 моль кислоти. Знайти мольні інтегральну та парціальні теплоти розчинення при утворенні розчину, в якому мольна частка кислоти становить $x = 0,1$.

($\Delta H = 1,06$ кДж/моль, $\Delta \bar{H}_{\text{кислота}} = -1,50$ кДж/моль, $\Delta \bar{H}_{\text{вода}} = 0,28$ кДж/моль)

16. При 18°C загальний об'єм бінарного розчину MgSO₄ – вода, що містить 1000 г води описується наступною залежністю: $V = 1001,21 + 34,69m^2 - 4,8566m$ (формулу можна застосовувати для молярностей $m \leq 0,1$). Розрахуйте парціальні мольні об'єми солі та води у розчинах з молярністю MgSO₄: а) 0,05; б) 0,1 моль/кг.

а) $\bar{V}_{\text{сіль}} = -1,388$ см³/моль, $\bar{V}_{\text{вода}} = 18,022$ см³/моль;

б) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 2,081$ см³/моль, $\bar{V}_{\text{вода}} = 18,017$ см³/моль)

17. Бармен вирішив приготувати 100 мл деякого напою, змішуючи 40 мл етанолу та 60 мл води. Який загальний об'єм напою він насправді отримає? Розрахуйте, які об'єми він повинен змішати для того, щоб отримати точно 100 мл суміші відповідної міцності. Густина чистого етанолу прийняти за 0,785 г/см³ парціальні мольний об'єм води $\bar{V}_{\text{води}} = 17,9$ см³/моль, а етанолу $\bar{V}_{\text{етанол}} = 53,4$ см³/моль.

($V_2 = 96,1$, $V_{\text{вода}} = 62,4$ мл, $V_{\text{етанол}} = 41,6$)

18. Було знайдено, що об'єм розчину NaCl при температурі 25°C описується наступним рівнянням $V = 1003 + 16,62m + 1,77m^{3/2} + 0,12m^2$, де m – молярність розчину.

Знайдіть парціальний мольний об'єм води та солі для розчинів із молярностями: а) 0,1, б) 0,2, в) 0,5 моль/кг.

(а) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 17,484$, $\bar{V}_{\text{вода}} = 18,052 \text{ см}^3/\text{моль}$; б) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 17,855$, $\bar{V}_{\text{вода}} = 18,051 \text{ см}^3/\text{моль}$;
в) $\bar{V}_{\text{сіль}} = 18,617$, $\bar{V}_{\text{вода}} = 18,046 \text{ см}^3/\text{моль}$

19. Загальний об'єм розчину етанолу, що містить 1 кг води, при 25°C можна виразити наступним рівнянням:

$$V = 1002,93 + 54,6664m - 0,36394m^2 + 0,028256m^3, \quad \text{де } m - \text{молярність розчину.}$$

Розрахуйте парціальні мольні об'єми води та етанолу в розчині, що складається з 1 кг води і 0,5 кг етанолу.

($\bar{V}_{\text{етанол}} = 56,77 \text{ мл/моль}$, $\bar{V}_{\text{вода}} = 17,52 \text{ мл/моль}$)

20. Використовуючи значення констант Генрі для кисню та азоту ($K_H(\text{N}_2) = 6,51 \cdot 10^7 \text{ мм.рт.ст.}$, $K_H(\text{O}_2) = 3,3 \cdot 10^7 \text{ мм.рт.ст.}$), розрахуйте об'ємний склад повітря, яке розчинене у воді при 25°C. Вода знаходиться у контакті із повітрям при тиску 760 мм рт.ст. Вважайте, що повітря містить 80 % N_2 та 20 % O_2 за об'ємом.

(66,7 об.% N_2 ; 33,3 об.% O_2)

21. Десятилітровий балон з метаном при 25°C містить 1 л води. Загальний тиск в балоні становить 740 мм рт.ст. Тиск пари води при цій температурі становить 23,76 мм рт.ст. Скільки грамів метану розчинені у воді? ($K_H(\text{CH}_4) = 31,4 \cdot 10^6 \text{ мм.рт.ст.}$)

(0,02 г)

22. Тиск пари хлорметану над його розчинами в гексані подано в таблиці.

$x_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	0,005	0,009	0,019	0,024
$P_{\text{CH}_3\text{Cl}}$, мм рт.ст.	205	363	756	949

Чи підлягає цей розчин закону Генрі? Якщо так, то знайдіть константу Генрі.

($3,918 \cdot 10^4 \text{ мм.рт.ст.}$)

23. Обчисліть теплоту розчинення азоту у воді використовуючи значення констант Генрі, які отримані при сталому зовнішньому тиску і різних температурах:

T , К	273	293	303
---------	-----	-----	-----

$K_{\Gamma} \cdot 10^{-7}$ мм.рт.ст.	4,05	5,92	7,02
--------------------------------------	------	------	------

Розрахуйте значення константи Генрі для азоту при температурі 283 К.

$$(\Delta H_{\text{розч}}(\text{N}_2) = -12,75 \text{ кДж/моль}, K_{\Gamma}(\text{N}_2) = 4,91 \cdot 10^7 \text{ мм.рт.ст.})$$

24. Обчисліть вміст кисню та азоту у повітрі, розчиненому у воді при температурі: а) 273 К; б) 308 К. Відомо, що ентальпія розчинення для азоту становить $\Delta H_{\text{розч}}(\text{N}_2) = -12,80 \text{ кДж/моль}$, а для кисню $\Delta H_{\text{розч}}(\text{O}_2) = -15,095 \text{ кДж/моль}$. При температурі 273 К значення констант Генрі для кисню та азоту становлять, відповідно $K_{\Gamma}(\text{N}_2) = 4,05 \cdot 10^7 \text{ мм.рт.ст.}$ та $K_{\Gamma}(\text{O}_2) = 1,91 \cdot 10^7 \text{ мм.рт.ст.}$

$$(a) 65,0 \text{ об. \% N}_2; 35,0 \text{ об. \% O}_2;$$

25. Температура кипіння бензену $t = 80,1^\circ\text{C}$ при зовнішньому тиску 1 атм, $\Delta H_{\text{вип}} = 30,76 \text{ кДж/моль}$. Визначте тиск парів над розчином, який містить бензен і нелетку сполуку, мольна частка якої становить $x = 0,02$, при $80,1^\circ\text{C}$. Яка нормальна температура кипіння цього розчину?

$$(P = 744,8 \text{ мм.рт.ст.}; t_{\text{к}} = 80,77^\circ\text{C})$$

26. При розчиненні 0,6 г деякої речовини (неелектроліту) в 25 г води температура кипіння розчину підвищується на $0,204^\circ\text{C}$ порівняно із чистою водою. При розчиненні 0,3 г цієї ж речовини в 20 г бензену температура кипіння розчину підвищується на $0,668^\circ\text{C}$ порівняно із чистим бензеном. Визначте ебуліоскопічну сталу бензену, якщо ебуліоскопічна стала води дорівнює $0,512 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$.

$$(2,67 \text{ К}\cdot\text{кг/моль})$$

27. Молекулярну маса деякого ліпиду визначають ебуліоскопічним методом. Ліпід можна розчинити у метанолі ($\Delta H_{\text{вип}} = 35,39 \text{ кДж/моль}$, $T_{\text{кип}} = 337,8 \text{ К}$) або у трихлорметані ($\Delta H_{\text{вип}} = 29,50 \text{ кДж/моль}$, $T_{\text{кип}} = 334,6 \text{ К}$). Який розчинник краще використовувати для визначення молекулярної маси з більшою точністю.

$$(\text{хлороформ: } K_{\text{еб}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,858, K_{\text{еб}}(\text{CHCl}_3) = 3,77 \text{ К}\cdot\text{кг/моль})$$

28. Трихлорметан кипить при температурі $60,2^{\circ}\text{C}$. Тиск його пари при 61°C становить 781 мм рт.ст. Визначити: а) тиск пари при $60,2^{\circ}\text{C}$ розчину, що містить 0,3 моля нелеткої речовини на 1000 г трихлорметану; б) температуру кипіння цього розчину.

(а) 734 мм рт.ст.; б) $60,9^{\circ}\text{C}$)

29. Скільки молів нелеткої речовини міститься в 1000 г води, якщо тиск пари цього розчину при $100,42^{\circ}\text{C}$ становить 758,2 мм рт.ст.? Питома ентальпія випаровування води становить 2255 Дж/г.

(0,96 моль)

30. Тиск пари бензену при $60,6^{\circ}\text{C}$ становить 400 мм рт.ст. Коли у 500 г бензену розчинили 19 г нелеткої органічної речовини, тиск пари знизився до 386 мм рт.ст. Знайти молекулярну масу цієї органічної сполуки. На скільки зменшиться температура замерзання розчину порівняно із чистим бензеном, якщо його теплота плавлення становить 9,837 кДж/моль?

(81,7 г/моль, $\Delta T = 2,38\text{ K}$)

31. Визначити молярність, температури кипіння і кристалізації розчину нелеткої речовини у воді, якщо тиск пари цього розчину при 373,57 К дорівнює 758,2 мм рт.ст., питома ентальпія випаровування води при температурі кипіння 373,15 К становить 2255 Дж/г, а питома теплота плавлення – 333,8 Дж/г.

($m = 0,96$; $\Delta T_{\text{кип}} = 0,49\text{ K}$; $\Delta T_{\text{пл}} = 1,79\text{ K}$)

32. Розрахувати: а) тиск пари 5 % розчину цукру ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{11}$) у воді при 100°C ; б) температуру твердіння водного розчину пропантріолу, який має такий же тиск пари при цій температурі, що і розчин цукру. Пропантріол і цукор вважати нелеткими сполуками. Кріоскопічна стала для води становить $1,86\text{ K}\cdot\text{кг/моль}$.

(а) 757,9 мм рт.ст.; б) $-0,286^{\circ}\text{C}$)

33. Бензен кристалізується при температурі $5,42^{\circ}\text{C}$. Розчин, що містить 12,8 г нафталіну в 1000 г бензену, замерзає при температурі $4,908^{\circ}\text{C}$. Визначте молярну теплоту плавлення та кріоскопічну сталу для чистого бензену.

(9,83 кДж/моль; $5,12\text{ K}\cdot\text{кг/моль}$)

34. Розчин, який містить 0,81 г алкану у 190 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ замерзає при температурі $9,47^{\circ}\text{C}$, а чистий $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ при 10°C . Відомо, що

константа криоскопії γ C_2H_5Br становить 12,5 (К·кг)/моль. Встановіть хімічну брутто-формулу розчиненого алкану.

(C_7H_{16})

35. Константи Генрі для розчинення кисню і азоту у воді при температурі $0^\circ C$ становлять, відповідно, $1,91 \cdot 10^7$ мм рт.ст. та $4,05 \cdot 10^7$ мм рт.ст. Розрахувати зниження температури замерзання води, викликане розчиненням в ній повітря при тиску 1 атм. Теплота плавлення льоду становить 6,0 кДж/моль.

(0,0023 К)

36. Відомо, що плазма крові людини замерзає при $-0,56^\circ C$. Визначте осмотичний тиск, який створює плазма крові при температурі $36,6^\circ C$.

($7,748 \cdot 10^5$ Па)

37. При $30^\circ C$ тиск пари водного розчину цукру становить 31,207 мм рт.ст. Тиск пари чистої води при цій температурі становить 31,824 мм рт.ст. Густина розчину $995,64$ кг/м³. Знайти осмотичний тиск цього розчину.

($2,0043 \cdot 10^6$ Па)

38. Білок альбумін має молекулярну вагу 69000 г/моль. Розрахуйте осмотичний тиск розчину 2 г білку у 100 мл води при $25^\circ C$. На яку висоту підніметься стовпчик цього розчину в осмометрі при $25^\circ C$? Густина розчину прийняти рівною 1000 кг/м³.

(718,3 Па, 7,3 см)

39. Десять грам полістиролу розчинено у 1 л бензену. Висота стовпчика цього розчину (з густиною $0,88$ г/см³) в осмометрі при $25^\circ C$ становить 11,6 см. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу. Оцініть середній ступінь полімеризації полістиролу.

(24618 г/моль, ~237)

40. Для визначення молекулярної ваги деякого ферменту вимірювали осмотичний тиск його водних розчинів при температурі $20^\circ C$. Отримані дані наведені у таблиці:

c , мг/см ³	3,211	4,618	5,112	6,772
h , см	5,746	8,238	9,119	11,990

Знайти молекулярну масу ферменту, якщо густина розчинів можна прийняти рівною 1 г/см³.

($\sim 13,94 \cdot 10^3$ г/моль)

41. Молекулярну вагу полістиролу визначали за допомогою розчинення різної його кількості у толуені та вимірювання висоти стовпчика отриманих розчинів в осмометрі при температурі 25°C. Отримані дані наведені у таблиці:

c , мг/см ³	2,042	6,613	9,521	12,602
h , см	0,592	1,910	2,750	3,600

Знайти середню молекулярну масу полістиролу, виходячи із отриманих результатів. Густина розчинів прийняти рівними 1004 кг/м³.

($\sim 86,8 \cdot 10^3$ г/моль)

42. 68,4 г цукру розчинено в 1000 г води. Розрахувати: а) тиск пари розчину при 20°C; б) осмотичний тиск розчину; в) температуру замерзання; г) температуру кипіння розчину. Тиск пари води при температурі 20°C становить 2314,9 Па, ентальпія випаровування води 40,68 кДж/моль, теплота плавлення льоду 6,0 кДж/моль.

(а) 2306 Па; б) $4,872 \cdot 10^5$ Па; в) -0,372°C; г) 100,102°C)

43. Розрахуйте теплоту плавлення антрацену, якщо його розчинність у бензені при 25°C становить $m_{\text{антрацен}} = 0,137$ моль/кг. Температура плавлення антрацену дорівнює 217°C, розчин антрацену у бензені підкоряється закону Рауля.

(28,75 кДж/моль)

44. Розрахуйте розчинність нафталіну у бензені при температурі 25°C, враховуючи, що утвориться ідеальний розчин. Відомо, що ентальпія плавлення нафталіну при $t_{\text{пл}} = 80$ °C становить 19,29 кДж/моль і не залежить від температури.

($x = 0,297$)

45. Розрахуйте температуру, за якої чистий кадмій буде знаходитися в рівновазі із розплавом Cd – Pb ($x_{\text{Cd}} = 0,846$). Ентальпія плавлення кадмію при $t_{\text{пл}} = 321,1$ °C становить 6,4 кДж/моль. Врахуйте, що розплав Cd – Pb можна вважати ідеальним розчином, а ентальпія плавлення Cd не залежить від температури.

(253 °C)

46. Розрахуйте розчинність Ві у Cd при температурі: а) 150°C; б) 250 °C. Ентальпія плавлення вісмуту при $t_{пл} = 271,3^\circ\text{C}$ становить 10,9 кДж/моль. Врахуйте, що розплав Ві–Cd можна вважати ідеальним розчином, а ентальпія плавлення Ві не залежить від температури.

(а) $x = 0,501$, б) $x = 0,907$)

47. При 57,2 °C і тиску пари 1 атм мольна частка ацетону у парі над розчином ацетон – метанол (з мольною часткою $x_{\text{ацетон}} = 0,4$) становить $y_{\text{ацетон}} = 0,516$. Розрахуйте активності і коефіцієнти активності обох компонентів в цьому розчині на основі закону Рауля. Тиск пари чистих ацетону та метанолу становить при цій температурі 796 і 551 мм рт.ст., відповідно.

($a_{\text{ацетон}} = 0,498$, $\gamma_{\text{ацетон}} = 1,25$; $a_{\text{метанол}} = 0,668$, $\gamma_{\text{метанол}} = 1,112$)

48. На основі даних залежності тиску насиченої пари над бінарним розчином $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_6$ при 50 °C розрахуйте активність та коефіцієнт активності його компонентів у всьому концентраційному інтервалі, якщо тиск пари над чистими C_6H_6 і $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ при цій температурі становить 267 і 55 мм.рт.ст, відповідно.

$x_{\text{к-та}}$	0,016	0,0439	0,0835	0,1138	0,1714	0,2973	0,3696	0,5834
$P_{\text{к-та}}$	3,63	7,25	11,51	14,2	18,4	24,85	28,7	36,3
$P_{\text{бензен}}$	262,9	257,2	249,6	244,8	231,8	211,2	195,6	153,2
$x_{\text{к-та}}$	0,6604	0,8437	0,9931					
$P_{\text{к-та}}$	40,2	48,7	54,7					
$P_{\text{бензен}}$	135,1	75,3	3,5					

Розрахуйте надлишкову енергію Гіббса змішування бензену та етанової кислоти (надлишкова величина в теорії розчинів – це різниця між певною властивістю реального розчину і відповідною їй властивістю ідеального розчину такого самого складу). Побудуйте криву залежності загального та парціальних тисків пари над розчином при 50 °C, укажіть області, де виконуються закони Рауля та Генрі.

Надлишкова енергія Гіббса змішування (Дж/моль)

$x_{\text{к-та}}$	0,016	0,0439	0,0835	0,1138	0,1714	0,2973	0,3696	0,5834
$\Delta G^{\text{надл}}$	60	150	255	330	410	555	595	550
$x_{\text{к-та}}$	0,6604	0,8437	0,9931					
$\Delta G^{\text{надл}}$	545	360	15					

49. Надлишкова енергія Гіббса змішування (див. пояснення до задачі 48) розплавів Ga – As описується виразом:
 $\Delta G^{\text{надл}} = R \cdot x_{\text{As}} \cdot (1 - x_{\text{As}}) \cdot (2597 - 4,61T)$.
 Розрахуйте: а) значення коефіцієнтів активності Ga і As при 1300 К для розплаву із $x_{\text{As}} = 0,3$; б) при якій температурі $\gamma_{\text{Ga}} = 0,333$, а $\gamma_{\text{As}} = 0,134$.

$$(\gamma_{\text{Ga}} = 0,715, \text{ а } \gamma_{\text{As}} = 0,014; 1600 \text{ К})$$

50. Надлишкова енергія Гіббса (див. пояснення до задачі 48) бінарного розчину метилциклогексан – тетрагідрофуран (МЦГ – ТГФ) при 30°C апроксимується наступним виразом
 $G^{\text{надл}} = RT \cdot x \cdot (1 - x) \cdot (0,4857 - 0,1077 \cdot (2x - 1) + 0,019 \cdot (2x - 1)^2)$.

Розрахуйте зміну енергії Гіббса при утворенні розчину із: а) 1 моль МЦГ і 3 моль ТГФ, б) 2 моль МЦГ і 2 моль ТГФ, в) 3 моль МЦГ і 1 моль ТГФ.

$$(\text{а) } -1,16 \text{ кДж; б) } -1,44 \text{ кДж; в) } -1,21 \text{ кДж})$$

7. Основи статистичної термодинаміки

Властивості речовин можна розглядати з двох точок зору: *макро- і мікроскопічної*.

Макроскопічний підхід реалізується в класичній термодинаміці, тобто стан системи (так званий *макростан*) характеризується невеликою кількістю *макроскопічних параметрів*, таких як тиск, температура, об'єм, кількість речовини. За допомогою цих параметрів можна характеризувати стан системи та способи обміну її енергією з іншими системами, для чого в класичній термодинаміці вводиться кілька основних термодинамічних функцій. Основні термодинамічні співвідношення носять загальний характер і не пов'язані безпосередньо із особливостями будови атомів і молекул, які складають систему.

В той же час для описання стану системи можна використати і мікроскопічний підхід, а саме: спробувати докладно охарактеризувати *мікростан* системи, тобто координати, імпульси, енергію кожної частинки, яка входить до складу системи і простежити як ці параметри змінюються в кожний момент часу. Це можна зробити на основі розв'язання квантовомеханічних або класичних рівнянь руху та взаємодії частинок, враховуючи *мікроскопічні параметри*, такі як маси частинок, міжатомні відстані та розташування атомів в молекулах, взаємне розташування молекул, їх енергетичні рівні, частоти коливань тощо. Але система таких рівнянь містить величезну кількість змінних. Крім того, при такому підході такі поняття як, наприклад, температура, ентропія, необоротний процес взагалі не з'являються.

Статистична термодинаміка встановлює зв'язок між цими двома різними підходами. Основну ідею цього зв'язку можна стисло пояснити таким чином. Якщо взяти ізольовану систему, то з часом вона приходить у стан *термодинамічної рівноваги*, при якому її макроскопічні параметри не змінюються, і без дії зовнішніх чинників система сама із стану термодинамічної рівноваги вийти не може. В той же час стан окремих частинок, які утворюють систему, внаслідок їх руху і взаємодії безперервно змінюється. Отже, одному й тому ж макростану відповідає деяка кількість (насправді нескінченно велика) мікростанів системи. І кожен такий мікростан

дає свій внесок в загальний макростан системи. Тоді макроскопічні термодинамічні властивості системи можна розрахувати як *середнє за всіма мікростанами*, тобто сумуючи їх внески з урахуванням статистичної ваги (імовірності появи) даного мікростану.

Для найпростіших систем типу ідеальних газів такі розрахунки не надто складні, а значення отриманих таким шляхом термодинамічних величин часто навіть більш точні, ніж безпосередньо визначені експериментальними методами.

7.1 Статистичний метод Больцмана

Основні положення методу Больцмана. Історично першим статистичним методом, який не втратив надзвичайно важливого методичного значення і використовується з певними уточненнями для розрахунку термодинамічних властивостей ідеальних газів був метод Больцмана. В методі Больцмана розглядається ідеальний газ, який містить N молекул, що рухаються в об'ємі V . Внутрішня енергія газу постійна і дорівнює U . Таким чином, газ являє собою ізольовану систему.

Рух кожної молекули можна описати задавши її координати і імпульси в кожен момент часу. Для цього в статистичній термодинаміці використовується поняття *фазового простору* – уявного багатовимірного простору координат та імпульсів. Наприклад, для молекул ідеального одноатомного газу, щоб повністю описати їх рух, потрібно задати три просторові координати x, y, z та три відповідних компоненти імпульсу p_x, p_y, p_z . Тобто, отримуємо 6-вимірний фазовий простір. Стан всього газу в кожен момент часу можна описати сукупністю N точок в цьому фазовому просторі.

Весь фазовий простір Больцман запропонував розділити на окремі *комірки* певного однакового об'єму (інша назва методу Больцмана – *метод комірок*). Який саме цей об'єм – це питання уточнюється потім для окремих об'єктів в залежності від того, квантові вони чи класичні. Суттєво те, що при кінцевому об'ємі комірки, *кількість таких комірок обмежена*, бо значення координат обмежені розмірами об'єму, в якому рухаються частинки, а значення імпульсів обмежені умовою, що енергія однієї частинки не може перевищувати енергію газу в цілому. Енергії молекул, які

потрапляють в одну комірку, однакові; енергії молекул, які знаходяться в різних комірках, різні.

За Больцманом, **задати макростан** системи – це значить вказати, яка кількість молекул знаходиться в певній комірці фазового простору. Тобто, N_1 – це число молекул в першій комірці, N_2 – в другій, ..., N_k – в k -й комірці. **Задати мікростан** – це означає сказати, які саме молекули знаходяться в якій комірці (за Больцманом частинки вважаються розрізняваними, їх можна перенумерувати і простежити за їх рухом). Обмін місцями двох молекул, які знаходяться в різних комірках не дає нового макростану, але дає новий мікростан.

Знайдемо кількість способів, якими може бути реалізований певний макростан. Ця величина називається **термодинамічною імовірністю** системи, W . Для її розрахунку необхідно знайти кількість різних мікростанів, які відповідають одному й тому ж макростану. Для цього розглянемо перестановки частинок у комірках фазового простору. Повна кількість всіх можливих перестановок частинок дорівнює $N!$ Серед цих перестановок є такі, що дають нові мікростани (перестановки частинок між різними комірками) і такі, що нових мікростанів не дають (перестановки всередині однієї й тієї ж комірки). Кількість перестановок у першій комірці становить $N_1!$, у другій $N_2!$ тощо. Кожному розташуванню молекул у першій комірці може відповідати будь-яке розташування у другій, третій і т. д. комірках. Тому повна кількість перестановок, що дають той самий мікростан, це добуток $N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_k!$.

Поділивши загальну кількість перестановок на кількість перестановок, що дають однакові мікростани, отримаємо термодинамічну імовірність W даного макростану

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} \quad (7.1)$$

Класична термодинаміка постулює, що більшу частину часу ізольована система знаходиться у стані **термодинамічної рівноваги**. Отже, цей стан найбільш імовірний. Таким чином, із статистичної точки зору **рівноважному стану відповідає найбільша термодинамічна імовірність**.

Основна задача статистики Больцмана і полягає у відшуканні

рівноважного розподілу молекул в ізольованому об'ємі ідеального газу по енергіях (рівноважного, тобто найбільш термодинамічно імовірного). Тобто, треба знайти числа N_1, N_2, \dots, N_k молекул, які дають максимальне значення W , при двох додаткових умовах, а саме:

$$\sum_i N_i = N = \text{const}, \quad (7.2)$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U = \text{const}. \quad (7.3)$$

Замість того, щоб шукати максимум W , можна шукати максимум $\ln W$, який спостерігається при тих же значеннях N_i . З формули (7.1) маємо:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_{i=1}^k (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum_{i=1}^k N_i \ln N_i \quad (7.4)$$

(Тут використано формулу Стірлінга $\ln N! = \frac{1}{2} \ln 2\pi N + N \ln N - N$, яка для великих N дає: $\ln N! \approx N \ln N - N$).

Будемо змінювати кількість молекул (N_i), що потрапляють в різні комірки, невелику зміну N_i позначимо dN_i . Умова максимуму:

$$d \ln W = \sum_i \left(N_i \frac{1}{N_i} + \ln N_i \right) dN_i = 0. \quad (7.5)$$

Цей вираз дорівнює 0, якщо кожний з виразів в дужках під знаком суми дорівнює 0 і всі зміни dN_i незалежні одна від одної. Насправді, вони не є незалежними, тому що є додаткові умови (7.2), (7.3). В диференціальному вигляді ці умови можна записати:

$$\sum_i dN_i = 0, \quad (7.6)$$

$$\sum_i \varepsilon_i dN_i = 0. \quad (7.7)$$

Так що розв'язувана задача відноситься до задач на "умовний екстремум", які розв'язуються методом невизначених множників Лагранжа. Завдяки двом додатковим умовам, можна виразити дві з величин dN_i через всі інші. Тому незалежними можна вважати всі

значення dN_i , крім двох. Помножимо (7.6) на деяку константу α , а (7.7) - на деяку константу β , незалежні від N_i , і просумуємо з (7.5):

$$d \ln W' = \sum_i (1 + \ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0. \quad (7.8)$$

Значення α і β завжди можна підібрати таким чином, щоб два вирази в дужках при двох залежних dN_i перетворились на нуль. Тоді всі інші dN_i – незалежні, а значить, рівність (7.8) дійсна, коли всі вирази в дужках $(1 + \ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) = 0$. Фактично, ми шукаємо максимум допоміжної функції $\ln W'$:

$$\ln W' = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i + \alpha \sum_i N_i + \beta \sum_i \varepsilon_i N_i. \quad (7.9)$$

Максимуми W і W' співпадають (спостерігаються при тих самих значеннях N_i), оскільки ні α , ні $\beta \varepsilon_i$ від N_i не залежать. З формули (7.8) маємо:

$$\begin{aligned} \ln N_i &= -1 - \alpha - \beta \varepsilon_i; \\ N_i &= \exp(-1 - \alpha) \cdot \exp(-\beta \varepsilon_i) \\ N_i &= A \exp(-\beta \varepsilon_i). \end{aligned} \quad (7.10)$$

Вираз (7.10) – це записаний в загальному вигляді **закон розподілу молекул за енергіями** в класичній статистиці Больцмана, який **пов'язує кількість молекул з певною енергією ε_i із самим значенням цієї енергії**. Для того, щоб визначити, як саме кількісно пов'язані ці значення, треба знайти константи A і β .

Константу A можна визначити, використовуючи умову (7.2).

$$\begin{aligned} \sum_i N_i &= N = A \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i); \\ A &= \frac{N}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Отримуємо такий вираз для розподілу Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}. \quad (7.12)$$

Для того, щоб знайти значення β , яке задовольняло б властивостям молекулярної системи, що розглядається, скористаємось **формулою Больцмана**, яка пов'язує ентропію ідеального газу з термодинамічною імовірністю:

$$S = k \ln W. \quad (7.13)$$

Наведемо спосіб виведення цієї формули, запропонований Планком. Рівноважний стан ізольованої системи має **максимальну термодинамічну імовірність**; в той же час, згідно другого начала термодинаміки він характеризується **максимальною ентропією**. Отже, можна припустити, що ентропія пов'язана якимось чином з імовірністю, тобто записати: $S = f(W)$. Візьмемо дві незалежні системи, що мають термодинамічну імовірність W_1 та W_2 . Складемо з них нову систему. Ентропія нової системи, згідно з класичною термодинамікою, буде: $S = S_1 + S_2$. Термодинамічна імовірність нової системи становитиме $W = W_1 W_2$ (тому що кожен з мікростанів системи 1 може сполучатися з будь-яким мікростаном системи 2). Такі співвідношення між S_i та W_i можливі за умови, коли функція S має вигляд (7.13).

Значення коефіцієнта k в рівнянні (7.13) бажано вибрати так, щоб ентропія з формули (7.13) співпадала із розрахованою з класичної термодинаміки. Для цього розглянемо процес розширення ідеального газу від об'єму V_1 до V_2 . Із статистичної точки зору:

$$\Delta S_{\text{розшир}} = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (7.14)$$

Для однієї молекули імовірності знаходяться в об'ємах V_2 і V_1 відносяться як самі ці об'єми $\left(\frac{W_2}{W_1}\right)_1 = \frac{V_2}{V_1}$. Для двох молекул

$$\left(\frac{W_2}{W_1}\right)_2 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2. \text{ Для } N_A \text{ молекул } \left(\frac{W_2}{W_1}\right)_{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}.$$

Тобто, для 1 моль ідеального газу:

$$\Delta S_{\text{розшир}} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.15)$$

Із класичної термодинаміки вираз для $\Delta S_{\text{розшир}}$ має вигляд:

$$\Delta S_{\text{розшир}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.16)$$

Порівнюючи вирази (7.15) та (7.16) отримуємо:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (7.17)$$

Отже, коефіцієнт пропорційності в формулі (7.13) – **стала Больцмана**.

Повертаємось до змісту константи β в математичному виразі для розподілу Больцмана.

$$\begin{aligned} \left[\frac{S}{k} \right] &= \ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)} = \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln N - \sum_i N_i \ln \exp(-\beta \varepsilon_i) + N \ln \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) = \quad (7.18) \\ &= \beta \sum_i N_i \varepsilon_i + N \ln \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) = \left[\beta U + N \ln \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right]. \end{aligned}$$

Продиференціюємо ліву і праву частини рівності (7.18) по S при сталому V . Враховуючи, що другий доданок правої частини – це константа, що не залежить від S , отримуємо:

$$\frac{1}{k} = \beta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (7.19)$$

З класичної термодинаміки $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$. Остаточно отримуємо:

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (7.20)$$

З урахуванням (7.20) рівняння (7.12) приймає вигляд:

$$N_i = N \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}. \quad (7.21)$$

Ця формула і є виразом закону розподілу Больцмана, який можна сформулювати таким чином: **для молекулярної системи, що**

знаходиться в стані рівноваги, кількість молекул, що мають енергію ε_i , пропорційна фактору Больцмана $\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})$.

Іноді цей розподіл записують в іншому вигляді: якщо існує кілька рівнів з однаковою енергією ε_i , то їх об'єднують в одну групу шляхом сумування Больцманівських факторів (множників). Тоді запис розподілу має вигляд:

$$N_i = N \frac{g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{\sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}, \quad (7.22)$$

де g_i – *виродженість, або статистична вага* рівня (кількість станів з однаковою енергією ε_i).

Величина $\sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})$ позначається літерою Q і називається *молекулярною сумою станів* системи, або *молекулярною статистичною сумою*.

$$Q = \sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) \quad (7.23)$$

За допомогою розподілу Больцмана можна розрахувати численні макроскопічні параметри системи, яка знаходиться в тепловій рівновазі із своїм оточенням. Зокрема, середня внутрішня енергія ідеального газу може бути розрахована як сума енергій молекул системи, з урахуванням середньої заселеності кожного енергетичного рівня:

$$U = \sum_i \varepsilon_i N_i = N \frac{\sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}{\sum_i g_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})}. \quad (7.24)$$

Властивості молекулярної суми станів і розподілу Больцмана. Молекулярна сума станів – величина *безрозмірна*. Вона *залежить від будови молекул* (будовою визначається певний набір енергетичних рівнів молекул), від *температури* (в явному вигляді) та від *об'єму* ідеального газу (від об'єму залежать енергетичні рівні

поступального руху молекул (див. розділ 7.2; поступальна сума станів)).

Головна властивість суми станів полягає в тому, що *вона містить в собі всю термодинамічну інформацію про систему (ідеальний газ)*; через неї та її похідні можна виразити будь-яку термодинамічну властивість ідеального газу, а також рівняння стану ідеального газу (див. розділ 7.2).

Величина факторів Больцмана і суми станів *залежить від вибору рівня відліку енергії*. Як правило, за рівень відліку приймають найнижчий енергетичний рівень молекули ідеального газу при температурі 0 К, тобто приймають $\epsilon_0 = 0$.

Розглянемо вплив температури на величину фактору Больцмана, статистичної суми і на заселеність енергетичних рівнів системи.

1) Низькі температури

- Коли температури дуже низькі, всі Больцманівські фактори, за виключенням того, що відповідає рівню ϵ_0 , прямують до 0

Справді, коли $T \rightarrow 0$, тоді $\frac{\epsilon_i}{kT} \rightarrow \infty$, а $\exp(-\frac{\epsilon_i}{kT}) = e^{-\infty} \rightarrow 0$.

- Фактор Больцмана для основного енергетичного рівня при 0 К дорівнює 1.

Дійсно, для $\epsilon_0 = 0$,
$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\epsilon_0}{kT} = \left(\frac{0}{0} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{(\epsilon_0)'}{(kT)'} = \frac{0}{k} = 0$$

(невизначеність типу 0/0 розкриваємо за правилом Лопітала). Відповідний фактор Больцмана

$$\exp(-\frac{\epsilon_i}{kT}) = \exp(0) = 1$$

- Молекулярна статистична сума при 0 К дорівнює g_0 , тому що всі внески в неї, крім основного дорівнюють 0. При низьких температурах внесок в суму станів дають лише рівні з невеликою енергією ($\epsilon \leq kT$).

Отже, при 0 К заселений лише нижній (основний) енергетичний рівень (заселеність основного рівня становитиме $N_0/N = g_0/g = 1$). Заселеність всіх інших енергетичних рівнів молекул прямує до нуля.

2) Високі температури

- Больцманівські фактори для всіх рівнів однакові і дорівнюють 1.

Дійсно, для $T \rightarrow \infty$, $\frac{\varepsilon_i}{kT} \rightarrow 0$, а $\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) \rightarrow 1$.

- Сума станів прямує до суми статистичної ваги всіх рівнів.

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Q = \sum_i g_i$$

Отже, при дуже високих температурах заселеність всіх рівнів однакова.

3) При проміжних температурах рівень заселений тим більше, чим нижче значення енергії він має.

Підсумовуючи, можна сказати, що *статистична сума дає вказання на кількість станів*, доступних молекулі за певної температури.

Молекулярна сума станів є *монотонно зростаючою функцією температури*, тому що її похідна по температурі є додатною величиною при будь-яких температурах.

Якщо рівні енергії молекул можна представити як суму деяких незалежних внесків (наприклад, енергію молекули ідеального газу представити як суму енергії поступального руху та енергії внутрішньомолекулярних рухів):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

то *молекулярну суму можна розкласти на незалежні множники (факторизувати)*, сумування в яких проводиться окремо по різних внескам:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i \exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT}) = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \exp(-\frac{\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2}}{kT}) = \\ &= \sum_{i_1} \exp(-\frac{\varepsilon_{i_1}}{kT}) \sum_{i_2} \exp(-\frac{\varepsilon_{i_2}}{kT}) = Q_1 \cdot Q_2. \end{aligned} \quad (7.25)$$

Задачі до підрозділу 7.1.

Приклади розв'язку завдань.

Приклад 1. Молекула може знаходитись на двох енергетичних

рівнях 0 та 300 см^{-1} . Знайдіть імовірність того, що молекула буде знаходитись на верхньому енергетичному рівні при температурі $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Розв'язок. Для знаходження імовірності застосовуємо розподіл Больцмана. Енергію молекули слід перевести із спектроскопічних одиниць енергії (см^{-1}) в Джоулі, використовуючи співвідношення $\varepsilon = hc\omega$, де h – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$), c – швидкість світла ($3,0 \cdot 10^{10} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$), ω – спектроскопічна частота рівня. Таким чином, величині 300 см^{-1} відповідають

$$300 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5,97 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

Записуємо формулу розподілу Больцмана і отримуємо, що ймовірність знаходження молекули на верхньому рівні при 573 K ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) становить

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 573}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 573}\right)} = 0,354 \cdot$$

Приклад 2. В деякій молекулі є чотири електронних енергетичних рівні: 0, 1000, 1500, 2000 см^{-1} . Нижній рівень не вироджений, рівні 1000 см^{-1} та 1500 см^{-1} трикратно вироджені, а верхній рівень п'ятикратно вироджений. Знайдіть середню електронну енергію молекули (у см^{-1}), а також заселеність усіх рівнів при температурі 2000 K.

Розв'язок. Спочатку розраховуємо заселеність рівнів, використовуючи розподіл Больцмана. Відносна кількість молекул на основному рівні:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3 \cdot \exp\left(-\frac{hc\omega_1}{kT}\right) + 3 \cdot \exp\left(-\frac{hc\omega_2}{kT}\right) + 5 \cdot \exp\left(-\frac{hc\omega_3}{kT}\right)}.$$

Враховуючи, що $\frac{hc}{k} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 1,44 \text{ (см}\cdot\text{K)}$, отримуємо:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3 \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1000}{2000}\right) + 3 \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1500}{2000}\right) + 5 \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 2000}{2000}\right)} = 0,214.$$

Для вищих енергетичних рівнів:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{3 \cdot \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1000}{2000}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1000}{2000}\right) + 3 \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 1500}{2000}\right) + 5 \exp\left(\frac{-1,44 \cdot 2000}{2000}\right)} = 0,313;$$

$$\frac{N_2}{N} = 0,219; \quad \frac{N_3}{N} = 0,254.$$

Середню енергію молекули знаходять за формулою:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{i=0}^3 \varepsilon_i \frac{N_i}{N} = 0 + 1000 \cdot 0,214 + 1500 \cdot 0,313 + 2000 \cdot 0,254 = 1191,5 \text{ (см}^{-1}\text{)}$$

Завдання.

1. Знайдіть найбільш імовірний розподіл 6 молекул по 3 коміркам та термодинамічну імовірність цього розподілу.

$$(W = 90)$$

2. Десять молекул можуть знаходитись на енергетичних рівнях з відносними значеннями енергії ε , 2ε , 3ε та 4ε . Повна енергія системи становить 20ε . Знайдіть можливі розподіли молекул по енергетичних рівнях в такій системі та підрахуйте їх термодинамічні імовірності. (Всього можливо 14 таких розподілів)

3. Молекула може знаходитись на одному з двох рівнів з енергіями 0 і 100 см^{-1} . Яка імовірність того, що молекула буде знаходитись на нижньому рівні при 25°C ?

$$(0,619)$$

4. Молекула може знаходитись на одному з двох рівнів з енергіями 0 і 600 см^{-1} . При якій температурі на верхньому рівні буде вдвічі менше молекул, ніж на нижньому?

$$(1248 \text{ K})$$

5. Розрахувати температуру, при якій 10 % молекул в системі будуть знаходитись в першому збудженому електронному стані, якщо він характеризується енергією на 40 кДж/моль вищою за енергію основного стану.

$$(2190 \text{ K})$$

6. Розрахуйте температуру, при якій 30 % частинок будуть знаходитись в першому збудженому електронному стані, якщо

різниця між цим збудженим станом і основним станом становить 0,025 еВ ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

(342,5 К)

7. В рівноважній суміші α - та β -глюкози вміст ізомеру β -глюкози складає 64 % при температурі 25 °С. Оцініть енергію, необхідну для переходу одного ізомеру в інший.

(1425 Дж/моль)

8. Розрахуйте співвідношення між заселеностями неvirоджених основного та першого збудженого рівня при 500 К, якщо при температурі 298 К воно складає 0,1.

(0,254)

9. Розрахуйте співвідношення між заселеностями неvirоджених основного та збудженого електронних рівнів молекули а) при 25 °С; б) при 1000 °С, якщо різниця між ними становить 1 еВ.

(а) $1,1849 \cdot 10^{-17}$; б) $1,0906 \cdot 10^{-4}$)

10. Молекула може знаходитись на основному рівні з нульовою енергією або на virодженому трикратно рівні з енергією ε . При якій температурі

а) всі молекули будуть знаходитись на нижньому рівні;

б) кількість молекул на нижньому рівні буде дорівнювати кількості молекул на верхніх рівнях?

(а) 0 К; б) $\varepsilon / (k \ln 3)$ К)

11. Молекула може знаходитись на основному рівні з нульовою енергією або на virодженому трикратно рівні з енергією ε . Знайти середню енергію молекули при а) дуже низьких температурах; б) дуже високих температурах.

(а) 0; б) $3\varepsilon / 4$)

12. Молекула може знаходитись на трьох енергетичних рівнях: не virодженому, трикратно та п'ятикратно virодженому. При деякій температурі (T) на всіх цих рівнях буде знаходитись однакове число молекул. Обчисліть енергії цих рівнів, якщо енергію нижнього рівня прийняти за 0.

($\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = kT \ln 3$, $\varepsilon_2 = kT \ln 5$)

13. Розрахуйте імовірність знаходження атомарної сірки в основному і збудженому електронних станах при температурі 1000 К, використовуючи дані, що наведені у таблиці:

Електронний терм	Енергія (см ⁻¹)	Виродженість
³ P ₂	0	5
³ P ₁	396,1	3
³ P ₀	573,7	1
¹ D ₂	9238,6	5

(0,701; 0,238)

14. Обчисліть середнє значення електронної енергії атомарної сірки при температурах 1000 та 1500 К, використовуючи дані, наведені в задачі 13.

(129,4 см⁻¹; 161,16 см⁻¹)

7.2. Молекулярні суми станів ідеального газу.

Енергія молекул ідеального газу складається із поступальної та внутрішньомолекулярної енергії. Остання, в свою чергу, складається із енергій обертального, коливального рухів, а також ядерної та електронної енергій молекули.

В першому наближенні можна записати вираз:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вн.мол}} = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{оберт}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{ел}} + \varepsilon_{\text{яд}}$$

Ми говоримо про наближення, тому що насправді різні моди руху не зовсім незалежні одна від одної. Наприклад, і обертальні, і особливо коливальні рухи молекули досить сильно залежать від того, в якому електронному стані вона знаходиться. Але для багатьох практичних цілей (для розрахунків в системах, що знаходяться при низьких та середніх температурах і складаються із стабільних молекул) таке наближення дає добрі результати.

Тоді можемо записати, що:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{оберт}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{ел}} \cdot Q_{\text{яд}} \quad (7.26)$$

Енергії, що відповідають різним видам руху, помітно відрізняються між собою за порядком величини, різними також є енергії переходу між сусідніми рівнями.

Наприклад, для поступального руху різниця між сусідніми енергетичними рівнями становить $\sim 10^{-28}$ Дж і енергетичний спектр поступального руху є квазібезперервним. В таблиці 1 наведено основні енергетичні характеристики переходів між сусідніми рівнями для різних видів внутрішньомолекулярного руху і вказано діапазон електромагнітного випромінювання, яке відповідає таким переходам.

Таблиця 1. Властивості різних видів енергії

Вид енергії	Ядерна	Електронна	Коливальна	Обертальна
Енергія переходу, см^{-1}	10^{10}	$10^4 \div 10^5$	$10^3 \div 10^4$	$10^0 \div 10^1$
Енергія переходу, Дж/моль	10^{11}	$10^5 \div 10^6$	$10^4 \div 10^5$	$10^1 \div 10^2$
Довжина хвилі	10^{-3} нм	$10^2 \div 10^3$ нм	$10^3 \div 10^4$ нм	$10^0 \div 10^1$ мм
Діапазон випромінювання	γ -промені	УФ, видиме	ІЧ	мікрохвилі

Відповідно відрізняються і внески окремих видів енергії в статистичну суму системи. Розглянемо способи розрахунку окремих сум станів для різних видів руху.

Поступальна сума станів.

Знайдемо поступальну суму станів для молекули ідеального одноатомного газу, що знаходиться в контейнері об'ємом V , лінійні розміри контейнера L_X, L_Y, L_Z .

Будемо розглядати поступальний рух молекули в квантово-механічному наближенні. Тоді, енергетичні рівні частинки, яка рухається поступально вздовж осі X , задаються виразом:

$$\varepsilon_{i(X)} = i^2 (h^2 / 8mL_X^2), \quad (7.27)$$

де h – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), m – маса частинки, i – квантове число поступального рівня енергії, яке набуває значення 1, 2, 3 і т.д.

Вираз (7.27) є розв'язком рівняння Шредінгера для випадку “нескінченої прямокутної ями” (тобто, потенціальна енергія частинки дорівнює 0, коли вона рухається в межах від 0 до L_X , і потенціальна енергія зростає до нескінченості, коли частинка стикається із стінкою). В нашому випадку стінкою потенціальної ями є стінки контейнеру.

Підставимо вираз (7.27) в формулу (7.23) для розрахунку статистичної суми. Враховуючи, що для рівнів поступальної енергії $g_i = 1$, для молекулярної статистичної суми поступального руху вздовж осі X отримуємо :

$$Q_X = \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-i^2 h^2 / 8kTmL_X^2). \quad (7.28)$$

В контейнері розміру звичайної лабораторної посудини енергетичні рівні розташовані дуже щільно, тому навіть за найнижчих експериментально доступних температур величина $\Delta \varepsilon \ll kT$ і суму (7.28) можна замінити інтегралом:

$$Q_X = \int_0^{\infty} \exp(-i^2 h^2 / 8kTmL_X^2) di. \quad (7.29)$$

Розширення межі інтегрування до $j = 0$ вносить похибку, якою можна знехтувати, але при цьому переводить інтеграл в стандартну форму. Табличний інтеграл $\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = (\sqrt{\pi}/2) a^{-1/2}$. Отже, з (7.29) отримуємо:

$$Q_X = \left(\sqrt{\pi}/2\right) \left(h^2/8mL_X^2 kT\right)^{-1/2} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} L_X. \quad (7.30)$$

Оскільки поступальна енергія молекули є сумою незалежних складових кінетичної енергії в трьох вимірах ($\varepsilon_i = \varepsilon_{i(X)} + \varepsilon_{i(Y)} + \varepsilon_{i(Z)}$), то для загальної статистичної суми поступального руху $Q_{\text{пост}}$ можемо записати:

$$Q_{\text{пост}} = Q_X Q_Y Q_Z, \quad (7.31)$$

де вирази для Q_Y та Q_Z будуть аналогічними (7.30), але замість L_X вони міститимуть L_Y та L_Z , відповідно. Остаточно для $Q_{\text{пост}}$ матимемо:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} L_X L_Y L_Z = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V. \quad (7.32)$$

Зверніть увагу, що молекулярна статистична сума поступального руху залежить від об'єму контейнера V . Величина поступальної статистичної суми із підвищенням температури зростає майже до нескінченості, оскільки для молекули стає доступною надзвичайно велика кількість квантових станів. Так, для молекули кисню в посудині об'ємом 100 см^3 вже при кімнатній температурі $Q_{\text{пост}} \approx 2 \cdot 10^{28}$.

Значимо, що в ряді практично важливих застосувань статистичного підходу, наприклад, для описання елементарних актів хімічної реакції в теорії перехідного стану, для розрахунку поступальної суми частинки використовується дещо інша модель. В ній простір, в якому рухаються частинки, вважається поділеним на окремі комірки (так званий *комірчастий* простір). В моделі комірчастого простору приймається, що кожна частинка рухається у своїй обмеженій області простору (комірці) об'ємом ν , що є коректним відображенням реалій існування активного комплексу. Статистична сума поступального руху $q_{\text{пост}}$ для такої моделі розраховується, відповідно, за формулою:

$$q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \nu. \quad (7.33)$$

Якщо прийняти, що об'єм, який припадає на одну частинку, становить $\nu = V/N$, то статистична сума $q_{\text{пост}} = Q_{\text{пост}}/N$. Так, для

молекули кисню, яка рухається в межах лише “своїї” області простору і знаходиться за нормального тиску і кімнатної температури в тій самій посудині об’ємом 100 см^3 , статистична сума $q_{\text{пост}}$ становитиме приблизно $2 \cdot 10^{28} / 2,5 \cdot 10^{21} = 8 \cdot 10^6$.

Обертальна сума станів

Обертальну суму станів для двохатомної молекули в найпростішому наближенні можна розрахувати, якщо молекули описувати моделлю жорсткого ротатора. В цій моделі, яка описує лінійні молекули з постійними між’ядерними відстанями, рівні енергії задаються виразом:

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (7.34)$$

де I – момент інерції молекули, J – обертальне квантове число. Величину $h/8\pi^2 Ic$ (де c – швидкість світла, $3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$) часто позначають літерою ***B*** і називають ***обертальною сталою*** молекули (її розмірність – см^{-1}). Тоді формула (7.34) набуває вигляду:

$$\varepsilon_J = hcBJ(J+1). \quad (7.35)$$

Енергія того чи іншого обертального рівня залежить від квантового числа J . Для кожної величини $J \in (2J+1)$ станів з однаковою енергією, інакше кажучи, ступінь виродженості кожного рівня $g_J = 2J+1$. Тоді для молекулярної статистичної суми обертального руху отримуємо:

$$Q_{\text{об}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{hcB}{kT} J(J+1)\right). \quad (7.36)$$

При дуже низьких температурах статистичну суму можна знаходити безпосереднім сумуванням для тих рівнів, які виявляються заселеними. Але, враховуючи, що обертальні рівні молекул розташовані достатньо близько один від одного, при кімнатній і більш високих температурах сумування можна замінити інтегруванням, оскільки виявляються заселеними досить багато рівнів, розташованих на невеликій відстані один від одного. Так, для молекул HCl , N_2 , J_2 обертальні сталі становлять, відповідно, 10, 6; 2,00 та $0,04 \text{ см}^{-1}$, а величина $kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$ при кімнатній температурі. В цьому випадку заміна сумування інтегруванням не вносить помітної похибки в кінцевий результат для обертальної статистичної суми.

За умовну межу, до якої статистичну суму знаходять безпосереднім сумуванням, можна прийняти *характеристичну температуру* обертального руху $\theta_{об}$, яка розраховується за формулою:

$$\theta_{об} = \frac{hcB}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2Ik}. \quad (7.37)$$

Найвищу характеристичну температуру має молекула водню, яка є найлегшою і має найменший момент інерції порівняно з іншими двохатомними молекулами. Для неї $\theta_{об}$ становить приблизно 85 К. Для порівняння: молекули HCl та HI мають характеристичні температури 15 К і 9 К, відповідно.

Отже, для достатньо високих температур ($T \gg \theta_{об}$) можемо записати :

$$Q_{об} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{hcB}{kT} J(J+1)\right) dJ. \quad (7.38)$$

Вводячи заміну $y = J(J+1)$, дістаємо $dy = (2J+1)dJ$. Тоді

$$Q_{об} = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{hcB}{kT} y\right) dy = -\frac{kT}{hcB} \exp\left(-\frac{hcB}{kT} y\right) \Big|_0^{\infty} = \frac{kT}{hcB}. \quad (7.39)$$

На цьому етапі слід прийняти до уваги той факт, що не всі значення квантового числа J можуть бути реалізовані для будь-якої молекули. Так, гомоядерні двохатомні молекули можуть перебувати в станах або тільки з парними значеннями J , або тільки з непарними. Це зменшує загальну кількість станів, в яких може перебувати молекула. Щоб врахувати це, в формулу для статистичної суми в високотемпературному наближенні вводять *число симетрії* σ , яке дорівнює 1 у випадку гетероядерних молекул, або 2 – для гомоядерних. Остаточоно маємо:

$$Q_{об} = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2}. \quad (7.40)$$

Для багатоатомних молекул формули для розрахунку коливальної статистичної суми складніші і відрізняються для молекул з різною геометрією. Загальна формула для жорсткої молекули, що має три різні моменти інерції I_x, I_y, I_z відносно трьох взаємно перпендикулярних осей може бути записана таким чином:

$$Q_{06} = (\sqrt{\pi}/\sigma) \left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2} \right)^{1/2} \text{ або,} \quad (7.41)$$

$$Q_{06} = (\sqrt{\pi}/\sigma) \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}. \quad (7.42)$$

В даному випадку число симетрії σ підраховується як кількість нерозрізнюваних орієнтацій молекули, які можуть бути отримані при обертальних операціях симетрії. Воно становить 12 у випадку бензолу і метану, 4 для етену, 3 для аміаку і трихлорметану.

Наведемо числові значення Q_{06} для деяких молекул при кімнатній температурі: 19,6 (HCl); 43,1 (H₂O); 36,3 (CH₄); 424 (Cl₂); 660,8 (C₂H₄). Отже, чим більша молекула і чим більший момент інерції вона має, тим більше обертальних рівнів енергії заселено, а отже тим більша і обертальна статистична сума. Зауважимо, що типові значення для обертальної суми на багато порядків менші, ніж для поступальної.

Коливальна сума станів

Коливальна сума станів у випадку двохатомної молекули може бути досить просто розрахована в першому наближенні, якщо вважати, що коливальне збудження не надто велике і коливання можна описати моделлю простого гармонійного осцилятора. Тоді коливальні рівні енергії задаються виразом:

$$\varepsilon_{\text{кол}} = nh\nu = nhc\omega, \quad (7.43)$$

де ν – частота коливань (в с⁻¹) гармонійного осцилятора, ω – спектроскопічна частота коливань (в см⁻¹), n – коливальне квантове число, енергія коливання з $n=0$ прийнята за рівень відліку. Коливальні рівні енергії не вироджені, їх статистична вага рівна 1.

$$Q_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/kT) = 1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + \dots = \quad (7.44)$$

$$= 1 + x + x^2 + \dots$$

Цей ряд являє собою геометричну прогресію, знаменник якої менше одиниці. Отже, цей ряд сходиться до величини $1/(1-x)$. Значить, для коливальної суми можемо записати:

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \quad (7.45)$$

Багатоатомні молекули мають кілька мод нормальних коливань ($3n - 6$ для нелінійної або $3n - 5$ для лінійної n -атомної молекули). Для них наближений розрахунок молекулярної статистичної суми можна проводити в припущенні, що ці моди незалежні одна від одної. Тоді загальна енергія коливань молекули може бути представлена у вигляді суми енергій окремих коливальних рухів, і, відповідно, статистична сума буде являти собою добуток внесків кожного окремого коливання:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{j=1}^{3n-6} Q_j = \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_j/kT)}. \quad (7.46)$$

Коливання в молекулі прийнято описувати або частотою ν (ω) цих коливань, або *характеристичною температурою* коливань $\theta_{\text{кол}}$, яка визначається формулою $\theta_{\text{кол}} = h\nu/k$. В багатьох молекулах коливальні частоти (а значить і характеристичні температури) досить високі, і при температурах порядку кімнатної $Q_{\text{кол}}$ майже дорівнює 1. Це означає, що коливальний рух практично не збуджений, і всі молекули перебувають в основному коливальному стані.

Проаналізуємо, які значення може приймати $Q_{\text{кол}}$ при різних температурах.

1) $\theta_{\text{кол}} \gg T$. Тоді $\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \ll 1$, а $Q_{\text{кол}} \approx 1$.

Тобто, коливання, яке характеризується високою частотою при низьких температурах не збуджене.

2) $\theta_{\text{кол}} \ll T$. Тоді $\exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \approx 1 - \theta_{\text{кол}}/T$, а

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - 1 + \theta_{\text{кол}}/T} = \frac{T}{\theta_{\text{кол}}} = \frac{kT}{h\nu}. \quad (7.47)$$

Практично, враховуючи типові значення частот коливань в газоподібних молекулах, цей випадок при температурах нижче 1000 К зустрічається досить рідко.

3) $\theta_{\text{кол}} \approx T$. У випадку середніх температур розрахунки проводять за формулою (7.45).

Розрахуємо, наприклад, $Q_{\text{кол}}$ для молекули J_2 , для якої $\omega = 214 \text{ см}^{-1}$. Для неї $\theta_{\text{кол}} = hc\omega/k$ становитиме 308 К. Розрахунок за формулою (7.46) дає: при температурі 298 К $Q_{\text{кол}} = 1,6$; при 1000 К

$Q_{\text{кол}} = 3,77$. Розрахунок у високотемпературному наближенні за рівнянням (7.46) в останньому випадку дає $Q_{\text{кол}} = 3,25$. Різниця між точним і наближеним розрахунком становить більше, ніж 14 %. Тобто, при цій температурі для розрахунків ще не бажано використовувати високотемпературне наближення. Для молекул J_2 при 1000 К заселені перші 3–4 коливальних рівні.

Електронна сума станів

Відстань між електронними енергетичними рівнями зазвичай досить велика, тому всі експоненти $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ у виразі для статсуми майже не відрізняються від 0, крім основного стану, енергія якого приймається звичайно за нуль відліку. Отже, маємо:

$$Q_{\text{ел}} = g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) = g_0 \quad (7.48)$$

Як правило виродженість основного електронного стану для більшості атомів і молекул дорівнює 1. Але основний стан може бути і виродженим, як це має місце, наприклад, для атомів лужних металів. Для них основний стан дублетний, і за відсутності магнітного поля $g_0 = 2$.

Деякі молекули, що мають неспарені електрони, також можуть мати вироджені основні стани. Наприклад для NO $g_0 = 2$, для O_2 $g_0 = 3$.

Деякі молекули мають також збуджені електронні рівні, які розташовані досить низько. Наприклад, в молекулі NO, перший збуджений електронний рівень лежить лише на 121 см^{-1} вище основного, і також є двічі виродженим. В таких випадках електронна статистична сума розраховується безпосереднім сумуванням за формулою (7.23).

Що стосується рівнів ядерної енергії, то для статистичної суми можемо записати $Q_{\text{яд}} = g_{\text{яд}}$, як правило ця величина дорівнює 1. За звичайних умов переходи між рівнями ядерної енергії молекул не відбуваються.

7.3. Зв'язок термодинамічних функцій ідеального газу із молекулярною статистичною сумою

Як вже відмічалось в другому розділі, через молекулярну статистичну суму можна виразити всі термодинамічні властивості ідеального газу. Продемонструємо, як це можна зробити.

Почнемо із внутрішньої енергії ідеального газу. Скористаємось виразом (7.24), провівши попередньо одну математичну операцію, а саме: візьмемо похідну по температурі від молекулярної статистичної суми:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT) (-\varepsilon_i/k) (-1/T^2) = \frac{\sum_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{kT^2} \quad (7.49)$$

Тепер можна записати вираз (7.24) у вигляді:

$$U = \frac{N}{Q} \sum_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i/kT) = \frac{N}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V kT^2 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (7.50)$$

Це і є формула, яка пов'язує внутрішню енергію ідеального газу з кількістю станів, які доступні для молекули цього газу за даних умов.

Для ентропії ідеального газу з формули (7.18), враховуючи, що $\beta = 1/kT$ отримуємо такий вираз:

$$S = \frac{U}{T} + kN \ln Q = NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + kN \ln Q. \quad (7.51)$$

Тоді для вільної енергії Гельмгольца маємо:

$$A = U - TS = -kNT \ln Q. \quad (7.52)$$

Для тиску можемо записати:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kNT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T. \quad (7.53)$$

Також можна вивести вирази для інших термодинамічних функцій, таких як теплоємності при сталому тиску і об'ємі, ентальпія, вільна енергія Гіббса тощо. Про деякі з цих функцій ми ще будемо згадувати в наступному розділі, присвяченому внескам окремих видів руху в термодинамічні функції системи.

Всі ці формули пов'язують відповідні термодинамічні функції із *молекулярною сумою станів*, яка *вказує на кількість станів, доступну для молекули* системи за певних умов. Але їх можна переписати і дещо в іншому вигляді, вносячи множник N під знак логарифму і враховуючи, що $N \ln Q = \ln Q^N$, а

$N(\partial \ln Q / \partial x)_y = (\partial \ln Q^N / \partial x)_y$. Тоді формули, скажімо, для внутрішньої енергії або ентропії ідеального газу матимуть, відповідно, такий вигляд:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q^N}{\partial T} \right)_V \quad (7.54)$$

$$\text{та } S = kT \left(\frac{\partial \ln Q^N}{\partial T} \right)_V + k \ln Q^N. \quad (7.55)$$

Вирази, записані в такій формі, підкреслюють **зв'язок термодинамічних функцій** ідеального газу із **загальною кількістю станів, доступною для системи в цілому**. Справді, якщо для однієї молекули доступно Q станів, а кожний стан однієї молекули може сполучатись із будь-яким станом іншої молекули, то загальна кількість станів всіх молекул системи, або системи в цілому, становитиме Q^N .

Наведені вище формули дозволяють розраховувати термодинамічні властивості ідеального газу, виходячи лише з відомостей про будову молекул (тобто мас атомів, порядку їх сполучення в молекулі, міжатомних відстаней, валентних кутів, частот коливань тощо). Крім того, оскільки статистичну суму можна факторизувати на окремі множники у відповідності із різними видами руху (7.27), то і формули (7.50) – (7.53) можна розписати для окремих видів руху із урахуванням відповідних статистичних сум. Загальні термодинамічні функції ідеального газу після цього знаходять як суму окремих внесків.

Слід відзначити, що наведені формули були б повністю коректними, якби ми розглядали систему локалізованих частинок, кожна з яких рухається лише в межах своєї частки простору. Тоді ці молекули були б розрізняваними (як, наприклад, в кристалі, всі частинки якого фіксовані в вузлах кристалічної решітки). Однак, молекули ідеального газу рухаються насправді в одній і тій самій області простору V , і в той же час вони є нерозрізняваними. Перестановки між нерозрізняваними частинками (їх кількість дорівнює $N!$) нових станів не дають. Отже загальну кількість станів системи Q^N треба зменшити в стільки разів, скільки буде зустрічатися один і той же стан, тобто в $N!$ разів.

Якщо послідовно дотримуватись методу Больцмана, в якому молекули вважаються розрізнюваними, то відповідне зменшення можна було б обґрунтувати таким чином: молекули, які рухаються в тій самій області простору потрапляють в одну “просторову комірку”, перестановки частинок в межах якої, за Больцманом, нових станів не дають.

Слід підкреслити також, що таке зменшення загальної кількості станів системи відбувається за рахунок поступального руху молекул. Саме поступальний рух в межах однієї області простору забезпечує нерозрізнюваність частинок. І саме поступальна сума станів молекули залежить від об’єму V , в якому рухаються частинки. Оскільки молекулярна статистична сума має властивість факторизації на окремі внески (7.27), то зменшення в $N!$ разів величини Q^N для загальної суми відбувається за рахунок внеску $Q_{\text{пост}}^N$. Всі інші внески в статичну суму залишаються незмінними, тому що вони не пов’язані з перестановками частинок між собою. Отже, **формули (7.50) – (7.53)** використовуються в незмінному вигляді для **розрахунку обертого, коливального та електронного внесків** в термодинамічні функції.

Для того, щоб отримати вирази для термодинамічних функцій поступального руху, знайдемо спочатку деякі допоміжні величини, а саме:

$$\ln \frac{Q_{\text{пост}}^N}{N!} = N \ln Q_{\text{пост}} - N \ln N + N = N \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N}, \quad (7.56)$$

$$\left(\frac{\partial \ln(Q_{\text{пост}}^N / N!)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln(N \ln Q_{\text{пост}} - N \ln N + N)}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V \quad (7.57)$$

(Тут було використано наближену формулу $\ln N! \approx N \ln N - N$). Ділення на $N!$ не впливає на ті внески, які містять похідні від логарифму статистичної суми по температурі (або об’єму). Змінюються лише ті, які містять просто $\ln Q_{\text{пост}}$ – в них з’являється множник e/N під логарифмом.

Отже, **формули для термодинамічних функцій поступального руху** матимуть вигляд:

$$U_{\text{пост}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V, \quad (7.58)$$

$$S_{\text{пост}} = NkT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V + kN \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N}, \quad (7.59)$$

$$A_{\text{пост}} = -kNT \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N}, \quad (7.60)$$

$$P = - \left(\frac{\partial A_{\text{пост}}}{\partial V} \right)_T = kNT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial V} \right)_T. \quad (7.61)$$

Зауважимо, що формули (7.58) та (7.61) збігаються із формулами (7.50) та (7.53), відповідно. **Рівняння (7.58) – (7.61)** також застосовуються **для визначення сумарних термодинамічних функцій через повну статистичну суму молекули Q** . В останньому випадку $Q_{\text{пост}}$ в цих формулах слід замінити на Q .

Крім того, формули (7.58) – (7.61) можна також представити в іншому вигляді через молекулярну суму станів $q_{\text{пост}}$ (формула 7.33) для частинки, яка рухається в комірчастому просторі (при цьому враховуємо, що $q_{\text{пост}} = Q_{\text{пост}}/N$):

$$U_{\text{пост}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V, \quad (7.62)$$

$$S_{\text{пост}} = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V + kN \ln q_{\text{пост}} e, \quad (7.63)$$

$$A_{\text{пост}} = -kNT \ln q_{\text{пост}} e. \quad (7.64)$$

За якими формулами вести розрахунки термодинамічних властивостей речовин, (7.58) – (7.60) чи (7.62) – (7.64), – це питання власних вподобань та зручності прийняття моделі неперервного або комірчастого простору в тому чи іншому випадку. Зауважимо лише, що в окремих випадках, як, наприклад, при розрахунках за теорією перехідного стану, слід користуватись виключно величиною $q_{\text{пост}}$. При цьому в формулах (7.63) і (7.64) множення її на e скасовується, оскільки частинки розглядаються як такі, що рухаються кожна в межах своєї просторової комірки, і перестановки між ними не враховуються.

Нагадаємо ще раз, що від об'єму залежить лише поступальна частина загальної молекулярної статистичної суми. Отже, часткова похідна від загальної статистичної суми по об'єму $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$ дорівнює $\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial V}\right)_T$. Якщо в виразі (7.61) для тиску взяти похідну в явному вигляді $\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$, ми отримаємо рівняння стану ідеального газу:

$$PV = NkT \quad (7.65)$$

Внески різних видів руху в термодинамічні властивості ідеального газу

Будь-яку мольну термодинамічну властивість ідеального газу можна представити у вигляді суми внесків, кожен з яких відповідає окремому виду руху: поступальному, обертальному і т.д.

Наприклад для мольної внутрішньої енергії ідеального газу можемо записати:

$$U_M - U_{M0} = U_{M \text{ пост}} + U_{M \text{ кол}} + U_{M \text{ об}} + U_{M \text{ ел}}, \quad (7.66)$$

де U_{M0} – внутрішня енергія 1 молю ідеального газу при температурі 0 К; це той рівень, який приймається за нульовий, і від якого ведеться відлік енергії. Можна показати, що величина U_{M0} входить в рівняння для визначення таких термодинамічних функцій як внутрішня енергія, ентальпія, вільні енергії Гіббса і Гельмгольца. Так, для вільної енергії Гельмгольца вираз матиме вигляд:

$$A_M - U_{M0} = A_{M \text{ пост}} + A_{M \text{ кол}} + A_{M \text{ об}} + A_{M \text{ ел}}. \quad (7.67)$$

А такі величини як ентропія і теплємність від вибору значення U_{M0} не залежать, тобто при розрахунку за відповідними формулами ми отримуємо абсолютне значення цих функцій. Для ентропії, наприклад, вираз матиме вигляд:

$$S_M = S_{M \text{ пост}} + S_{M \text{ кол}} + S_{M \text{ об}} + S_{M \text{ ел}}. \quad (7.68)$$

Загальна процедура розрахунку внеску певного руху в мольну термодинамічну функцію ідеального газу полягає в тому, щоб взяти формулу для відповідної властивості з попереднього розділу, і замінити в ній kN на R , а N під логарифмом на N_A .

Розглянемо, наприклад, ентропію ідеального одноатомного газу. Внески в неї дають лише поступальний та електронний рухи. Користуючись формулами (7.51) та (7.59) для обчислення ентропії, а також враховуючи вирази (7.32) та (7.48) для поступальної і електронної молекулярних статистичних сум, можемо записати:

$$S_{M \text{ пост}} = R \ln \frac{Q_{\text{пост}} e}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V =$$

$$= R \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} + R + RT \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{1}{T} \right) = R \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} + \frac{5}{2} R, \quad (7.69)$$

$$S_{M \text{ ел}} = R \ln Q_{\text{ел}} = R \ln g_0, \quad (7.70)$$

$$S_M = S_{M \text{ пост}} + S_{M \text{ ел}} = R \ln \left(\frac{g_0 (2\pi mkT)^{3/2}}{N_A h^3} \frac{RT}{P} \right) + \frac{5}{2} R =$$

$$= R \ln g_0 + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \text{const}, \quad (7.71)$$

де M – молярна маса газу, а $\text{const} = -9,67 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, якщо M виражено в $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, а P – в атмосферах.

Рівняння (7.71) – це **формула Закура-Тетроде**, яка дозволяє з великою точністю розраховувати ентропії одноатомних газів за відсутності електронного збудження, тобто при температурах, що не є надто високими. За цією ж формулою розраховуються поступальні внески в ентропію багатоатомних газів.

Тепер розглянемо внески різних видів руху у внутрішню енергію та теплоємність C_V ідеального газу. При розгляді окремих видів руху було показано, що за певних умов, а саме за умови можливості застосування до того чи іншого руху високотемпературного наближення, статистичну суму для поступального, обертального або коливального рухів можна виразити у вигляді

$$Q_i = \text{const} \cdot T^\alpha. \quad (7.72)$$

Тоді внесок певного виду руху у мольну внутрішню енергію ідеального газу можна записати як

$$U_{M i} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln T^\alpha}{\partial T} \right)_V = \alpha RT^2 \cdot \frac{1}{T} = \alpha RT, \quad (7.73)$$

а у теплоємність, відповідно, як

$$C_{V,i} = \left(\frac{\partial U_{Mi}}{\partial T} \right)_V = \alpha R. \quad (7.74)$$

Формули (7.73) та (7.74) фактично виражають **принцип рівного розподілу енергії по ступенях вільності**. Дійсно, застосуємо ці формули до конкретних видів руху.

а) Поступальний рух. У випадку одновимірного поступального руху, як було показано у розділі 4.1, $Q_{\text{пост},i} \propto T^{1/2}$ ($\alpha=1/2$), а отже середня мольна внутрішня енергія, що припадає на кожний ступінь вільності поступального руху становить $\frac{1}{2}RT$ (або $\frac{1}{2}kT$ в розрахунку на одну молекулу).

Для тривимірного поступального руху $\alpha=3/2$, як це випливає з (7.32). Отже, $U_{M \text{ пост}} = \frac{3}{2}RT$, а $C_{V M \text{ пост}} = \frac{3}{2}R$.

б) Обертальний рух. Для двохатомної молекули, яка має 2 обертальні ступені вільності, $Q_{\text{об}} \propto T$, і відповідно, $U_{M \text{ об}} = RT$ (по $\frac{1}{2}RT$ на кожен ступінь вільності), а $C_{V, \text{пост}} = R$.

Для багатоатомної нелінійної молекули, яка має три обертальних ступеня вільності, $Q_{\text{об}} \propto T^{3/2}$ ($\alpha=3/2$), $U_{M \text{ об}} = \frac{3}{2}RT$ і $C_{V, \text{пост}} = \frac{3}{2}R$.

в) Коливальний рух. Раніше було показано (7.46), що якщо для певного коливання виконується високотемпературне наближення, то $Q_{\text{кол}} \propto T$. Відповідно, на одне повністю збуджене коливання молекули припадає мольна енергія $U_{M \text{ кол}} = RT$ (або kT на одну молекулу) і $C_{V, \text{кол}} = R$. Справа в тому, що енергія коливання складається з кінетичної енергії осцилятора та з його потенціальної енергії, і кожен з цих двох внесків дорівнює в середньому $(1/2)kT$. В цьому відмінність коливального руху від обертального та поступального, які мають лише кінетичні складові.

Ще раз наголосимо, що принцип рівного розподілу можна використовувати для того чи іншого руху лише у випадку, коли

$\varepsilon_{\text{руху}} \ll kT$ і квантові ефекти можна не враховувати (тобто вважати енергетичний спектр квазібезперервним).

Останній умові найрідше задовольняє коливальний рух. Мольна внутрішня енергія коливального руху для дискретного спектра матиме вигляд:

$$\begin{aligned}
 U_{M \text{ кол}} &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)} = \\
 &= RT^2 \cdot (1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)) \cdot \frac{(-1)}{(1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T))^2} \cdot (-1) \cdot \exp(-\theta_{\text{кол}}/T) \cdot \frac{(-1)(-\theta_{\text{кол}})}{T^2} = \\
 &= \frac{R\theta_{\text{кол}} \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)}{1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)} = \frac{R\theta_{\text{кол}}}{\exp(\theta_{\text{кол}}/T) - 1}. \quad (7.75)
 \end{aligned}$$

А для теплоємності можемо записати

$$C_{V, \text{кол}} = \left(\frac{\partial U_{M \text{ кол}}}{\partial T} \right)_V = R \frac{(\theta_{\text{кол}}/T)^2 \exp(\theta_{\text{кол}}/T)}{(\exp(\theta_{\text{кол}}/T) - 1)^2} \quad (7.80)$$

Зазначимо, що коли $\theta_{\text{кол}} \ll T$, тоді $\exp(\theta_{\text{кол}}/T) \approx 1 + \theta_{\text{кол}}/T$, і з (7.75) та (7.76) ми отримуємо $U_{M \text{ кол}} = RT$ і $C_{V, \text{кол}} = R$, що повністю узгоджується із принципом рівномірного розподілу.

Загальну теплоємність газу можна розрахувати сумуванням внесків поступального руху, обертань та коливань. В деяких випадках існує також електронний внесок в теплоємність, але їм зазвичай нехтують, оскільки електронні рівні розташовані далеко один від одного. При дуже низьких температурах теплоємність газів становить $3/2R$, що означає, що внесок в накопичення енергії дає лише поступальний рух, а для коливань і обертань зайнятий лише найнижчий стан. По мірі підвищення температури від $T \ll \theta_{\text{об}}$ до $T \approx \theta_{\text{об}}$ збуджується все більше обертальних рівнів, і внесок обертального руху в теплоємність зростає від 0 до максимальної величини $1/2R \cdot f_{\text{об}}$, де $f_{\text{об}}$ – кількість обертальних ступенів вільності. Молекулярні коливання починають вносити помітний внесок в теплоємність тільки при температурах, достатньо високих для їх збудження.

Оцінімо, наприклад, теплоємність водяної пари при температурі 100 °С. При цій температурі є активними поступальні і обертальні моди руху молекул H₂O. Молекули води мають три поступальні і три обертальні ступені вільності. Хвильові числа коливань лежать в межах 1500–3500 см⁻¹, що значно більше kT ($kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$). Отже, внеском коливань в теплоємність можна фактично знехтувати. Остаточоно для теплоємності маємо: $C_V = 1/2 R(f_{\text{пост}} + f_{\text{об}} + 0) = 1/2 R(3 + 3) = 3R = 24,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Експериментальне значення становить 26,1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, що є непоганим узгодженням, враховуючи наближений характер оцінки.

Задачі до підрозділів 7.2 і 7.3.

Приклади розв'язку завдань.

Приклад 1. Визначити молекулярну поступальну суму станів CO, якщо 1 моль газу міститься в контейнері при тиску $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температурі 500 К.

Розв'язок. Поступальна сума станів обчислюється згідно формули (7.32).

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{RT}{P}$$

Зручніше переписати цей вираз, помноживши чисельник і знаменник на $N_A^{3/2}$, з тим, щоб в формулу підставляти молярну масу в кг·моль⁻¹. Константи зручно об'єднати і розрахувати всі разом. Крім того, для проведення подальших статистичних розрахунків (див. Розділ 5) буває зручно порахувати $\ln Q_{\text{пост}}$, а вже з нього, якщо потрібно, розрахувати $Q_{\text{пост}}$.

$$\ln Q_{\text{пост}} = \ln \left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_A^{3/2}} \cdot (M)^{3/2} \cdot \frac{T^{5/2}}{P} \right) =$$

$$\ln \left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_A^{3/2}} \right) + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P.$$

Якщо підставити у перший доданок цієї формули відповідні

константи, отримуємо такий вираз для розрахунку поступальної суми станів:

$$\ln Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P + 72,9775$$

Таким чином:

$$\ln Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \ln(0,028) + \frac{5}{2} \ln(500) - \ln(1,0133 \cdot 10^5) + 72,9775 = 71,6239,$$

звідки $Q_{\text{пост}} = 1,276 \cdot 10^{31}$.

Також можна порахувати молекулярну статистичну суму $q_{\text{пост}}$, для молекули, яка рухається в межах “своїї” комірки простору:

$$q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{V}{N_A} = \frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} = 2,120 \cdot 10^7.$$

Подальший розрахунок термодинамічних властивостей можна проводити, користуючись будь-якою з цих статистичних сум (див. Розділ 5).

Приклад 2. В оберальному спектрі комбінаційного розсіювання молекули CO присутні лінії з такими хвильовими числами:

J	6	7	8	9	10	11	12
ω , см^{-1}	27,00	30,98	34,80	38,65	42,50	46,40	50,25

(J – оберальне квантове число). Визначте момент інерції для молекули CO.

Розв’язок. Знайдемо різницю енергій між $(J+1)$ та J оберальними рівнями, використавши вираз (7.35):

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = hcB(J+1)(J+2) - hcBJ(J+1) = 2hcB(J+1).$$

З іншого боку, $\Delta \varepsilon = hc\omega_{KP}$,

де ω_{KP} – зсув частоти комбінаційного розсіювання. Звідси маємо:

$$\Delta \omega_{KP} = \omega_{J+1} - \omega_J = 2B(J+1 - J) = 2B$$

Різниця між сусідніми хвильовими числами становить: 3,98; 3,82; 3,85; 3,85; 3,9; 3,85 см^{-1} . Середнє значення $\overline{\Delta \omega_{KP}} = 3,875 \text{ см}^{-1}$.

Отже, $B = 1,9375 \text{ см}^{-1}$. $I = h/8\pi^2 Bc = 1,4438 \cdot 10^{-46} \text{ (кг} \cdot \text{м}^2)$.

Приклад 3. Визначити обертальну суму станів для CO при 500 К, якщо табличне значення моменту інерції для CO рівне $I = 14,49 \cdot 10^{-47}$ кг·м².

Розв'язок: Сума станів для двохатомної молекули при достатньо високій температурі обчислюється згідно формули (7.40).

$$Q_{об} = \frac{8\pi^2 kIT}{\sigma \cdot h^2}.$$

В логарифмічній формі:

$$\ln Q_{об} = \ln \left(\frac{8\pi^2 k}{h^2} \right) + \ln I + \ln T - \ln \sigma = 104,408 + \ln I + \ln T - \ln \sigma$$

Молекула гетероядерна, тому для неї $\sigma = 1$.

$$\ln Q_{об} = 104,525 + \ln (14,49 \cdot 10^{-47}) + \ln 500 - \ln 1 = 5,192$$

звідки $Q_{об} = 179,83$

Приклад 4. Вивести формулу для ентальпії ідеального газу. Чи будуть відрізнятися формули, виражені через відповідні статистичні суми, для розрахунку поступального та внутрішньомолекулярних внесків в ентальпію ідеального газу?

Розв'язок. З класичної термодинаміки маємо $H = U + PV$. Підставляємо вирази для U і PV через статистичну суму (формули (7.50) та (7.65)), отримуємо:

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + kNT.$$

Формули для розрахунку внесків в ентальпію не відрізняються для поступального та внутрішньомолекулярних рухів, тому що вираз містить лише похідні від $\ln Q$.

Приклад 5. Вивести формулу для визначення вільної енергії Гіббса ідеального газу через повну молекулярну статистичну суму. Чи відрізняються в цьому випадку вирази для розрахунку відповідних внесків поступального та внутрішньомолекулярних рухів?

Розв'язок. Для вільної енергії Гіббса маємо $G = A + PV$. Вираз для A через статистичну суму містить просто $\ln Q$. Отже, в цьому

випадку вираз для G через повну статистичну суму молекули матиме вигляд (використовуємо формули виду (7.60) та (7.65)):

$$G = -kNT \ln \frac{Q_e}{N} + kNT = -kNT \ln \frac{Q}{N}.$$

Вираз для поступального внеску у вільну енергію:

$$G = -kNT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N}.$$

Вираз для внутрішньомолекулярних внесків у вільну енергію:

$$G = -kNT \ln Q_{\text{вн.мол}} + kNT.$$

Приклад 6. Розрахувати поступальний, обертальний, коливальний та електронний внески у мольну ентропію CO при нормальному тиску і температурі 500 К. Момент інерції молекули CO становить $14,49 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, число симетрії $\sigma = 1$, а характеристична температура коливань дорівнює 3122 К.

Розв'язок. Внесок поступального і електронного рухів в ентропію CO визначаємо за формулою Закура-Тетроде:

$$S_{\text{пост}} = R \ln g_0 + 3/2 R \ln M + 5/2 R \ln T - R \ln P - 9,67 =$$

$$= 0 + 3/2 \cdot 8,314 \cdot \ln 28 + 5/2 \cdot 8,314 \cdot \ln 500 - 9,67 = 161,06 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Внесок обертального руху знаходимо за формулою (7.51), враховуючи, що шукаємо мольну властивість:

$$S_{\text{об}} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{об}}}{\partial T} \right)_V + R \ln Q_{\text{об}} =$$

$$= R \left(T \cdot 1/T + \ln(8\pi^2 k/h^2) + \ln I + \ln T - \ln \sigma \right) =$$

$$= 8,314 \cdot (1 + 104,525 + \ln 14,49^{-47} + \ln 500 - 0) = 51,48 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Знаходячи внесок коливального руху, враховуємо, що $Q_{\text{кол}} = 1/(1 - \exp(-\theta_{\text{кол}}/T)) = 1,002$, а також знайдену в (7.75) похідну $(\partial \ln Q_{\text{кол}}/\partial T)_V$, і отримуємо:

$$S_{\text{кол}} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_V + R \ln Q_{\text{кол}} = \frac{R \theta_{\text{кол}}/T}{\exp(\theta_{\text{кол}}/T) - 1} + R \ln Q_{\text{кол}} =$$

$$= R \cdot \left(\frac{3122/500}{\exp(3122/500) - 1} + \ln 1,002 \right) = 0,118 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Основний внесок в ентропію СО дають поступальний і обертальний рухи.

Приклад 7. Розрахувати мольну теплоємність C_V парів води при температурі 1000 К, якщо відомі частоти трьох коливань молекули води – 1595, 3657 та 3756 см^{-1} . Молекули води перебувають при цій температурі в основному електронному стані.

Розв'язок. Внески поступального і обертального рухів в теплоємність парів води при цій температурі можна оцінити за принципом рівномірного розподілу енергії по ступенях вільності, і вони становитимуть:

$C_{V, \text{пост}} = 3/2R$ і $C_{V, \text{об}} = 3/2R$ (молекули води мають 3 обертальні ступені вільності).

Для розрахунку коливального внеску в теплоємність спочатку знайдемо характеристичні температури коливань для молекули H_2O :

$$\theta_{1\text{кол}} = \frac{hc\omega_1}{k} = 2297 \text{ К}; \quad \theta_{2\text{кол}} = 5268 \text{ К}; \quad \theta_{3\text{кол}} = 5410 \text{ К}.$$

Колівальну складову теплоємності знаходимо за допомогою формули (7.76):

$$\begin{aligned} C_{V, \text{кол}} &= \sum_i R \frac{(\theta_{i \text{ кол}}/T)^2 \exp(\theta_{i \text{ кол}}/T)}{(\exp(\theta_{i \text{ кол}}/T) - 1)^2} = \\ &= R \cdot \left(\frac{2,297^2 \exp 2,297}{(\exp 2,297 - 1)^2} + \frac{5,268^2 \exp 5,268}{(\exp 5,268 - 1)^2} + \frac{5,410^2 \exp 5,410}{(\exp 5,410 - 1)^2} \right) = \\ &= 8,314 \cdot (0,656 + 0,145 + 0,132) = 7,757 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Повна теплоємність води становить:

$$C_V = 3/2R + 3/2R + 7,757 = 32,70 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Приклад 8. Визначте мольні енергії Гіббса і Гельмгольца газоподібного азоту при температурі 500 К і тиску 1 атм, якщо обертальна стала для азоту $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, а частота коливання становить 2360 см^{-1} .

Розв'язок. Знаходимо молекулярні поступальну, обертальну і коливальну статистичні суми N_2 :

$$\ln Q_{\text{пост}} = \ln \left(\frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 N_a^{3/2}} \right) + 3/2 \ln M + 5/2 \ln T - \ln P =$$

$$= 72,9775 + 3/2 \ln 0,028 + 5/2 \ln 500 - \ln(1,0133 \cdot 10^5) = 71,624;$$

$$\ln Q_{\text{об}} = \ln(k/hc) + \ln T - \ln B - \ln \sigma = -0,365 + \ln 500 - \ln 2,00 - \ln 2 = 4,463;$$

$$\ln Q_{\text{кол}} = \ln \left[1 / (1 - \exp(-hc\omega/kT)) \right] \approx \ln 1.$$

Для повної молекулярної статистичної суми отримуємо:

$$\ln Q = \ln Q_{\text{пост}} + \ln Q_{\text{об}} = 76,087.$$

Тепер розраховуємо вільну енергію Гельмгольца

$$A_M - U_{M0} = -RT \ln \frac{Q \cdot e}{N_A} = -8,314 \cdot 500 \cdot (76,087 + 1 - \ln 6,02 \cdot 10^{23}) = -92834 \text{ Дж/моль}$$

і також вільну енергію Гіббса

$$G_M - U_{M0} = -RT \ln \frac{Q}{N_A} = -8,314 \cdot 500 \cdot (76,087 - \ln 6,02 \cdot 10^{23}) = -88677 \text{ кДж/моль}$$

Завдання.

1. Визначити молекулярну поступальну суму станів для CH_3OH при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па та температурі 500 К.

$$(1,56 \cdot 10^{31})$$

2. Визначити поступальну суму станів I_2 при тиску 5 атм та температурі 350 К. Як вона зміниться а) при збільшенні температури у 2 рази; б) при збільшенні тиску у 2 рази?

$$(2,857 \cdot 10^{31}; \text{ а) збільшиться в } \sim 5,66 \text{ раз;}$$

$$\text{ б) зменшиться в 2 рази})$$

3. Розрахуйте молекулярну поступальну суму для O_2 при температурі 100°C і нормальному тиску, якщо відомо, що поступальна сума станів He при 0°C і такому ж тиску становить $1,52 \cdot 10^{29}$.

$$(7,51 \cdot 10^{30})$$

4. Оцініть “характеристичну температуру” поступального руху для азоту, який знаходиться в контейнері об’ємом $3 \cdot 3 \cdot 3 \text{ м}^3$ (це поняття вводиться аналогічно характеристичним температурам обертального і коливального рухів).

$$(9,5 \cdot 10^{-21} \text{ К})$$

5. Розрахуйте обертальну суму станів HCl при кімнатній температурі методом безпосереднього сумування за формулою (7.36) і у високотемпературному наближенні. Який висновок можна зробити? Обертальна стала HCl становить $10,59 \text{ см}^{-1}$.

$$(19,9; 19,6)$$

6. Розрахуйте молекулярну обертальну суму для F_2 при температурі 0°C , якщо відомо, що обертальна сума для Cl_2 при температурі 298 К дорівнює 424. Між’ядерна відстань в молекулі F_2 в 1,4 рази менша, ніж для хлору.

$$(108)$$

7. Визначити обертальну суму станів I_2 при температурі 350 К , якщо момент інерції для молекули йоду дорівнює $7,49 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Як вона зміниться при збільшенні температури у 2 рази?

$$(3,252 \cdot 10^3; \text{ збільшиться у 2 рази})$$

8. Визначте заселеність обертального енергетичного рівня із квантовим числом $J = 2$ молекули водню при температурі 600 К , якщо міжатомна відстань у ній дорівнює $7,41 \cdot 10^{-11} \text{ м}$. (Момент інерції жорсткої двохатомної молекули визначається як $I = m_1 m_2 r^2 / (m_1 + m_2)$, де m_1 та m_2 – маси атомів, що складають молекулу, r – міжатомна відстань).

$$(0,609)$$

9. Розгляньте заселеність J обертального рівня молекули з відомою обертальною сталою B як функцію температури. При якій температурі ця заселеність максимальна?

$$(T = hcBJ(J+1)/k)$$

10. При якому значенні обертального квантового числа J заселеність обертального рівня є максимальною серед усіх обертальних рівнів молекули CO при температурі 300 К ? Момент інерції молекули CO становить $14,49 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Молекула перебуває в основному електронному та коливальному стані.

$$(7)$$

11. Розрахувати коливальну суму станів для CO при температурі 500 K, якщо частота коливань в молекулі CO становить 2168 см^{-1} .
(1,0095)

12. Хвильові числа трьох нормальних коливань молекули води становлять $3656,7$; $1594,8$ та $3755,8 \text{ см}^{-1}$. Знайдіть коливальну статистичну суму молекули води при 298 K та при 1500 K.
(1,005; 1,353)

13. Розрахуйте імовірність знаходження молекули водню ($\omega = 4400 \text{ см}^{-1}$) в основному коливальному рівні при 1700 K.
(0,976)

14. Починаючи з якого коливального рівня в молекулі Cl_2 його заселеність при температурі 1000 K буде менше а) 1 %; б) 10 %? Молекула хлору характеризується частотою коливань 560 см^{-1} .
(5;3)

15. Молекула NO має двічі вироджений основний електронний стан і двічі вироджений збуджений стан, що розташований вище основного на 121 см^{-1} . Розрахуйте електронну суму станів при 50 K і 500 K.
(2,06; 3,41)

16. Розрахуйте заселеність першого збудженого електронного рівня молекули NO при 298 K та при 1000 K. Для розрахунку скористайтесь даними в умові попереднього завдання №15.
(0,358; 0,457)

17. Виведіть формулу для розрахунку C_V через повну молекулярну статистичну суму.

18. Обчисліть поступальний внесок в мольну ентропію аміаку при температурі 500 K і тиску 1 атм. Як зміниться цей внесок при збільшенні в два рази а) температури; б) тиску?
(154,82 Дж·моль⁻¹·K⁻¹; 169,24 Дж·моль⁻¹·K⁻¹; 149,07 Дж·моль⁻¹·K⁻¹)

19. Обчисліть обертальний внесок в мольну ентропію аміаку при температурі 500 K, якщо добуток моментів інерції відносно трьох осей координат становить $I_X I_Y I_Z = 3,587 \cdot 10^{-140} (\text{кг} \cdot \text{м}^2)^3$, а число симетрії $\sigma = 3$. Як зміниться цей внесок при збільшенні температури в 2 рази?
(54,4 Дж·моль⁻¹·K⁻¹; 63,05 Дж·моль⁻¹·K⁻¹)

20. Обчисліть коливальний внесок в мольну ентропію аміаку при 500 К, якщо молекула має такі характеристичні температури коливань: 1366,8; 2340,6 (двічі вироджене); 4954,3 (двічі вироджене) та 4781,2 К. Як зміниться цей внесок при збільшенні температури в два рази?

$$(3,04 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; 13,02 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$$

21. У якого з газів – кисню чи водню – більша ентропія за однакових умов і чому?

$$(\text{O}_2)$$

22. Обчисліть, за якого тиску мольна ентропія атомарного йоду при температурі 2000 К становитиме $208,7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Вважайте, що атоми знаходяться в основному електронному стані ($g_0 = 4$).

$$(4 \text{ атм})$$

23. Обертальний внесок в ентропію деякого газу, молекули якого лінійні, становить $33,7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 300 К. Чому дорівнює цей внесок при 450 К?

$$(37,07 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$$

24. Обертальний внесок в мольну ентропію CO становить 56,37, а поступальний – $164,12 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Знайдіть при яких температурі і тиску знаходиться цей газ. Знайдіть мольну ентропію газу в цих умовах.

$$(900 \text{ К}; 3 \text{ атм}; 221,7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$$

25. Розрахуйте, при якій температурі внесок коливального руху в мольну внутрішню енергію молекули $U - U_0$ становитиме RT , якщо характеристична частота коливань становить 2360 см^{-1} .

$$(T > 3399 \text{ К})$$

26. Розрахуйте відсотковий внесок коливального руху в мольну ізохорну теплоємність CO при температурах 500 К та 1000 К, якщо характеристична температура коливання становить 3122 К.

$$(3\%; 15,8\%)$$

27. Порівняйте мольні ізохорні теплоємності води та CO_2 при температурі 298 К, припускаючи можливість знехтувати внесками коливального та електронного рухів. Поясніть різницю.

$$(3R; 5/2 R)$$

28. Порівняйте мольну ізобарну теплоємність Kr , F_2 та C_2H_4 при температурі 298 К, якщо електронними і коливальними внесками в теплоємність при цій температурі можна знехтувати.

(5/2 R; 7/2 R; 4R)

29. Зробіть висновок про структуру CO_2 та SO_2 , ґрунтуючись на таких даних. При 300 К коливальна складова мольної теплоємності CO_2 на $1,47 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ більша, ніж у SO_2 ; $C_p(CO_2) = 37,15 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а $C_p(SO_2) = 39,84 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

(CO_2 – лінійна молекула, а SO_2 – нелінійна)

30. Розрахуйте внески поступального, обертального та коливального рухів у мольну ізохорну теплоємність CO_2 при температурі 298 К, якщо молекула CO_2 є лінійною (обертальна стала $B = 0,39 \text{ см}^{-1}$) та має коливання з частотами 667; 1334 та 2350 см^{-1} . Як зміняться ці величини, якщо підвищити температуру на 200 К?

(при 298 К - 3/2 R; R; 7,69 Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

(при 498 К - 3/2 R; R; 13,58 Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

31. Для деяких молекул різниця між основним та першим збудженим електронними рівнями є величиною меншою kT , тому слід враховувати електронні внески у термодинамічні функції таких молекул. Покажіть, що електронний внесок в теплоємність в цьому випадку можна обчислювати за формулою

$$C_{V \text{ ел}} = Rg_0g_1 \left(\frac{\varepsilon_i}{kT} \right)^2 \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{(g_0 + g_1 \exp(-\varepsilon_i/kT))^2}.$$

32. Молекула NO має двічі вироджений основний і двічі вироджений електронно-збуджений стани, різниця між якими становить 121 см^{-1} . Розрахуйте електронний внесок в теплоємність цієї молекули при 50 К, 298 К і 500 К.

(2,94; 0,654 та 0,244 Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

33. Обчисліть повну суму станів, мольну внутрішню енергію, ентропію та мольну ізохорну теплоємність O_2 при 500 К та тиску 1 атм, якщо обертальна стала $B = 1,45 \text{ см}^{-1}$, а характеристична частота коливань $\omega = 1580 \text{ см}^{-1}$. Молекули кисню знаходяться в основному електронному стані ($g_0 = 3$).

($Q_{\text{пост}} = 1,56 \cdot 10^{31}$; $Q_{\text{об}} = 119,73$; $Q_{\text{кол}} \approx 1$; $Q_{\text{ел}} = 3$;
10,393 кДж; 171,87 Дж·моль⁻¹·К⁻¹; 20,785 Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

34. Розрахуйте мольні ентропію, внутрішню енергію, ентальпію та вільні енергії Гіббса і Гельмгольца для парів молекулярного йоду при температурі 500 К і тиску 5 атм. Обертальна стала $B = 0,0374 \text{ см}^{-1}$; характеристична частота коливань $\omega = 214 \text{ см}^{-1}$.

$$(271,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; 13,4 \text{ кДж/моль}; \\ 17,6 \text{ кДж/моль}; -118,0 \text{ кДж/моль}; -122,2 \text{ кДж/моль}).$$

35. Поступальний внесок в мольну величину $G - U_0$ для кисню становить $(-111,844) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а обертальний дорівнює $(-23,258) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Вкажіть, при яких зовнішніх умовах знаходиться газ. Розрахуйте його мольні ентропію та вільну енергію Гіббса за цих умов.

$$(700 \text{ К}; 2 \text{ атм}; 225,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; -136,65 \text{ кДж/моль})$$

7.4. Розрахунок констант рівноваги для реакцій ідеальних газів

Розглянемо хімічну реакцію загального вигляду $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, де продукти і реагенти є ідеальними газами. Константа рівноваги K_p для цієї реакції може бути виражена через відоме співвідношення:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (7.81)$$

В свою чергу ΔG° для даної хімічної реакції дорівнює

$$\Delta G^\circ = \gamma G_C^\circ + \delta G_D^\circ - \alpha G_A^\circ - \beta G_B^\circ. \quad (7.82)$$

Запишемо вираз для стандартної мольної вільної енергії компонента i (див. приклад 5, розділ 7.2) із урахуванням рівня нульової енергії:

$$G_i^\circ = U_{i0}^\circ - RT \ln \frac{Q_i^\circ}{N_A}. \quad (7.83)$$

Позначка $^\circ$ біля U_i та Q_i означає, що ці величини відносяться до стандартного тиску $P = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$. Тобто, при розрахунках молекулярної статистичної суми при обчисленні її поступальної частини (лише вона залежить від тиску) треба підставити мольний об'єм газу при тиску 101325 Па. Таким чином, для наведеної реакції

$$\Delta G^\circ = \Delta U_0^\circ - RT \ln \frac{Q_C^{\circ\gamma} Q_D^{\circ\delta}}{Q_A^{\circ\alpha} Q_B^{\circ\beta}} - RT \ln N_A^{-(\gamma+\delta-\alpha-\beta)}, \quad (7.84)$$

де $\Delta U^{\circ}_0 = \gamma U^{\circ}_{C0} + \delta U^{\circ}_{D0} - \alpha U^{\circ}_{A0} - \beta U^{\circ}_{B0}$. Тепер для константи рівноваги K_p можемо записати:

$$K_p = \frac{Q_C^{\gamma} Q_D^{\delta}}{Q_A^{\alpha} Q_B^{\beta}} \cdot N_A^{-\Delta \nu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^{\circ}_0}{RT}\right), \quad (7.85)$$

де $\Delta \nu = \gamma + \delta - \alpha - \beta$.

За допомогою рівняння (7.82) можна розрахувати константи рівноваги для реакцій ідеальних газів, якщо для реагентів і продуктів реакції відомі такі величини: маси молекул, їх моменти інерції, частоти коливань, енергії електронних рівнів та їх ступені виродження, а також зміна ΔU°_0 в реакції при абсолютному нулі.

Можна також показати, що якщо бажано методом статистичної термодинаміки розрахувати концентраційну константу рівноваги K_c , то слід користуватися виразом:

$$K_c = \frac{Q_C^{\gamma} Q_D^{\delta}}{Q_A^{\alpha} Q_B^{\beta}} \cdot \left(\frac{1}{N_A V}\right)^{\gamma + \delta - \alpha - \beta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^{\circ}_0}{RT}\right), \quad (7.86)$$

де $Q_i^{v_i}$ – статистичні суми компонентів розраховані для об'єму V ідеального газу. При розрахунках за останнім рівнянням об'єм обчислювальної роботи можна скоротити, якщо звернути увагу на те, що величини V в знаменнику (7.86) і у виразі для кожної $Q_{\text{пост}}$ скорочуються.

Задачі до підрозділу 7.4.

Приклади розв'язку завдань.

Приклад 1. Розрахувати константу рівноваги K_p для реакції $J_2 = 2J$ при температурі 1274 К, якщо відомі такі дані: молекулярні сталі J_2 ($\omega = 214,5 \text{ см}^{-1}$; $B = 0,037 \text{ см}^{-1}$; $g_0 = 1$); енергія дисоціації J_2 при 0 К ($D_0 = 148,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$); виродженість основного електронного рівня атому J ($g_0 = 4$). Збудженими електронними станами знехтувати.

Розв'язок. Розраховуємо молекулярні статистичні функції молекули J_2 та атому J (див. приклад 1, розділ 7.2).

$$Q_{\text{пост}}^{\circ}(J_2) = \frac{(2\pi \cdot (0,254/6,02 \cdot 10^{23}) \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274)^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34})^3} \cdot \frac{8,314 \cdot 1274}{1,013 \cdot 10^5} = 3,615 \cdot 10^{33}$$

$$Q_{\text{об}}(J_2) = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274}{2 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0,037} = 11952;$$

$$Q_{\text{кол}}(J_2) = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{hc\omega}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 214,5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274}\right)} = 4,65;$$

$$Q_{\text{ел}}(J_2) = g_0(J_2) = 1;$$

$$Q_{\text{пост}}^{\circ}(J) = Q_{\text{пост}}^{\circ}(J_2) \cdot \left(\frac{m(J)}{m(J_2)}\right)^{3/2} = 1,278 \cdot 10^{33};$$

$$Q_{\text{ел}}(J) = g_0(J) = 4.$$

Для даної реакції $\Delta U^{\circ}_0 = D_0$. Підставляємо отримані величини в рівняння (7.85):

$$K_p = \frac{(Q_{\text{пост}}^{\circ}(J) \cdot Q_{\text{ел}}(J))^2}{Q_{\text{пост}}^{\circ}(J_2) \cdot Q_{\text{об}}(J_2) \cdot Q_{\text{кол}}(J_2) Q_{\text{ел}}(J_2)} \cdot N_A^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right) =$$

$$= \frac{(4 \cdot 1,278 \cdot 10^{33})^2}{3,615 \cdot 10^{33} \cdot 11952 \cdot 4,65} \cdot (6,02 \cdot 10^{23})^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{148800}{8,314 \cdot 1274}\right) = 0,171.$$

Експериментальне дослідження рівноваги при цій температурі дало значення $K_p = 0,167$, отже експеримент і розрахунок узгоджуються між собою.

Завдання

1. Визначте константу рівноваги K_p для реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температурі а) 300 К та б) 700 К, якщо тепловий ефект даної реакції при 0 К $\Delta U^{\circ}_0 = -8,2$ кДж/моль.

Молекулярні сталі речовин наведені в таблиці. Молекули за цих умов знаходяться в основному невірдженому електронному стані.

	$I \cdot 10^{48}$, кг·м ²	$\theta_{\text{кол}}$, К
H ₂	4,60	6331
J ₂	7490	308,6
HI	43,1	3324,5

(680,3; 58,7)

2. Обчисліть K_p для реакції $N_2 + O_2 = 2NO$ при температурах 600 К та 1200 К. Обертальні сталі B азоту, кисню та NO і характеристичні температури коливань наведені в таблиці. Тепловий ефект реакції при 0 К $\Delta U_0^\circ = 180,3$ кДж/моль. Молекула NO має двічі вироджений основний і двічі вироджений перший збуджений електронні рівні, різниця між якими становить 1,4 кДж/моль. Молекула O_2 має тричі вироджений основний і невироджений перший збуджений електронні рівні, різниця між ними становить 94,1 кДж/моль. Молекули азоту знаходяться в основному електронному стані. Чи можна нехтувати електронним збудженням молекул?

	$B, \text{см}^{-1}$	$\theta_{\text{кол}}, \text{К}$
N_2	2,0	3400
O_2	1,447	2278,2
NO	1,705	2759,5

($3,3 \cdot 10^{-15}$; $2,6 \cdot 10^{-7}$)

3. Розрахуйте K_p та K_c для реакції $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ при температурі 500 К та 800 К. Молекулярні сталі наведені в таблиці. Молекули знаходяться в основному невиродженому електронному стані. Ентальпія утворення аміаку при 0 К становить $-38,95$ кДж/моль.

	$I \cdot 10^{48}, \text{кг} \cdot \text{м}^2$	$\theta_{\text{кол}}, \text{К}$
H_2	4,60	6331
N_2	140,2	3392,70
NH_3	33,0 ($I = \sqrt[3]{I_x I_y I_z}$), ($\sigma = 3$)	1367,0 (1); 2340,6 (2); 4781,2 (1); 4954,3 (2)

($K_p(\text{атм}^{-2})$: 0,142 ; $1,19 \cdot 10^{-5}$; K_c ($[\text{моль}/\text{м}^3]^{-2}$): $2,39 \cdot 10^{-4}$; $5,1 \cdot 10^{-8}$)

4. Розрахуйте константу рівноваги K_p для реакції дисоціації $AlCl = Al + Cl$ при температурах 2000 та 3000 К. Молекулярні сталі для AlCl: $B = 0,24 \text{см}^{-1}$, $\omega = 479 \text{см}^{-1}$, $g_0 = 1$; для атому Al $g_0 = 2$, а для атому Cl $g_0 = 4$. Енергія дисоціації AlCl при абсолютному нулі $\Delta U_0^\circ = 497,9$ кДж/моль. Враховуйте тільки основні електронні стани молекули.

($1,1 \cdot 10^{-8}$; $3,0 \cdot 10^{-4}$)

5. Визначте K_p для реакції $H_2 + Cl = HCl + H$ при температурі 250 та 500 К, якщо виродження основного електронного стану для атому H рівне 2, а для Cl - 4. Тепловий ефект реакції

	$\omega_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$
H_2	4405	60,86
HCl	2991	10,59

при абсолютному нулі $\Delta U_0^\circ = 4,8$ кДж/моль. Молекулярні сталі наведені в таблиці. Збудженими електронними станами можна знехтувати.

(0,2104; 0,6675)

6. Визначте константу рівноваги K_C для реакції $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ при температурі 300 та 500 К. Відповідні дані наведені в таблиці.

Тепловий ефект реакції при абсолютному нулі

$\Delta U_0^\circ = -184,2$ кДж/моль. Молекули за цих умов знаходяться в основному невиродженому електронному стані.

	$I \cdot 10^{48}$, кг·м ²	$\theta_{кол}$, К
H ₂	4,6	6331
Cl ₂	1250	806
HCl	26,0	4303

(1,50·10³³; 1,90·10²⁰)

7. Розрахуйте константи рівноваги K_p і K_C для реакції $Cl + Cl = Cl_2$ при 273 К та 573 К. Молекулярні сталі для Cl₂: $B = 0,224$ см⁻¹, $\theta_{кол} = 806$ К, $g_0 = 1$, для атома Cl $g_0 = 4$. Збудженими електронними станами знехтуйте. Енергія дисоціації Cl₂ при 0 К становить 239,2 кДж/моль.

(K_p (атм⁻¹): 6,979·10⁴⁰; 3,138·10¹⁶; K_C ([моль/м³]⁻²): 1,563·10³⁹; 1,475·10¹⁵)

8. Розрахуйте константу рівноваги K_p для реакції $H_2 + J_2 = 2HJ$ при температурі 700 К. Молекулярні сталі наведені в таблиці. Теплота реакції при абсолютному нулі становить (-8,2) кДж/моль.

Збудженими електронними станами знехтуйте.

	$I \cdot 10^{47}$, кг·м ²	$\omega_{кол}$, см ⁻¹
H ₂	0,46	4405
J ₂	749	214
HJ	4,31	2309

(58,7)

Список використаної літератури.

1. **Даниэльс Ф., Олберти Р.А.** Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 646 с.
2. **Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А.** и др. Задачи по физической химии. – М.: Экзамен, 2003. – 318 с.
3. **Еремин Е.Н.** Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1978. – 387 с.
4. **Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.** Физическая химия. – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.
5. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 576 с.
6. **Кудряшов И.В., Киселева Е.В., Каретников Г.С.** Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1985. – 456 с.
7. Курс физической химии /под ред. **Я.И. Герасимова**, в 2 т. – М.: Химия, т. I – 1970. – 592с.; т. II – 1973. – 623с.
8. **Лебідь В.І.** Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
9. **Пригожин И., Кондепуди Д.** Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. – 462 с.
10. **Смирнова Н.А.** Методы статистической термодинамики в физической химии. – М., Высшая школа, 1982. – 456 с.
11. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. – М., Высшая школа, 1999. – 527 с.
12. **Товбин М.В.** Физическая химия. – К.: Вища школа, 1975. – 488 с.
13. Физическая химия /под ред. **К.С. Краснова**, в 2 т. – М., Высшая школа, 2001. – т. 1 – 512 с.; т. 2 – 319 с.
14. **Эткинс П.** Физическая химия в 2 т. – М.: Мир, 1980. – т. 1 – 580 с.; т. 2 – 584 с.
15. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія. – К.: Перун, 2007. – 512с.

ДОДАТКИ

Додаток 1. Одиниці виміру фізичних величин.

Величина	Одиниця виміру в системі СІ	Зв'язок з іншими одиницями
Кількість речовини	моль (моль)	$1 \text{ моль} = 10^{-3} \text{ кмоль} = 10^3 \text{ ммоль}$
Довжина	метр (м)	$1 \text{ м} = 100 \text{ см} = 10^6 \text{ мк} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Об'єм	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Маса	кілограм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Тиск	паскаль (Па)	$1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм.рт.ст} = 133,32 \text{ Па}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ мПа} = 10^3 \text{ кПа} = 10^6 \text{ Па}$
Температура	кельвін (К)	$1 \text{ C}^\circ = 273,16 + 1 \text{ К}$
Енергія	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$

Додаток 2. Фундаментальні фізичні постійні.

Величина	Символ	Значення	Розмірність (СІ)
Число Авогадро	N_A	$6,02214 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Константа Больцмана	k	$1,38066 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹
Газова постійна	R	8,31451 1,98722 0,082058	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ кал·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ л·атм·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Стандартне прискорення вільного падіння	g	9,80665	м·с ⁻²

Додаток 3. Математичний мінімум.

Натуральний логарифм та показникова функція e^x

- | | |
|--|--|
| 1. $\ln(xy) = \ln x + \ln y$; | 1. $e^{x+y} = e^x \cdot e^y$; |
| 2. $\ln(x/y) = \ln x - \ln y$; | 2. $e^{x-y} = e^x / e^y$; |
| 3. $\ln(x)^y = y \cdot \ln x$; | 3. $(e^x)^y = e^{xy}$; |
| 4. $\ln(1) = 0$; | 4. $e^0 = 1$; |
| 5. $\ln(1/x) = -\ln(x)$; | 5. $e^{-x} = 1/e^x$; |
| 6. $\ln(e) = 1$; | 6. $e^{\ln x} = x$; |
| 7. $\ln(x) = \ln(10) \cdot \lg(x) = 2,303 \cdot \lg x$; | 7. $e^x = 10^{x \cdot \lg e} = 10^{0,4343x}$; |

Властивості похідної, похідні простих функцій

1. $f'(x) \equiv \frac{d}{dx} f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$;
 2. $(\int f(x) dx)' = f(x)$
 3. $(a \cdot f(x))' = a \cdot f'(x)$;
 4. $(f(x) + g(x))' = f'(x) + g'(x)$;
 5. $(f(x) \cdot g(x))' = g(x) \cdot f'(x) + f(x) \cdot g'(x)$;
 6. $(f(x)/g(x))' = \frac{g(x) \cdot f'(x) - f(x) \cdot g'(x)}{(g(x))^2}$;
 7. $(f(g(x)))' = f'(g) \cdot g'(x)$;
 8. $(x^n)' = nx^{n-1}$;
 9. $(e^x)' = e^x$;
- $(\ln x)' = 1/x$;

Властивості невизначеного інтегралу, прості невизначені інтеграли

1. $\int f(x) dx = F(x) + C$, де $F(x)$ – це первісна для функції $f(x)$

2. $\int f'(x) dx = f(x) + C$
3. $\int a \cdot f(x) dx = a \cdot \int f(x) dx + C$;
4. $\int (f(x) + g(x)) dx = \int f(x) dx + \int g(x) dx + C$;
5. $\int f(x) \cdot g'(x) dx = f(x) \cdot g(x) + \int f'(x) \cdot g(x) dx + C$;
6. $\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$ при $n \neq -1$;
7. $\int \frac{1}{(x+a)} dx = \ln|x+a| + C$;
8. $\int e^x dx = e^x + C$;
9. $\int \ln x dx = x \cdot \ln x - x + C$;

Визначений інтеграл та його властивості.

1. $\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a)$
2. $\int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx$
3. $\int_a^b f(x) dx = \int_a^c f(x) dx + \int_c^b f(x) dx$
4. $\int_a^b (a \cdot f(x) + b \cdot g(x)) dx = a \int_a^b f(x) dx + b \int_a^b g(x) dx$
5. $\int_a^b f(x) dx = \int_{u(a)}^{u(b)} f[x(u)] (dx/du) du$

Додаток 4. Таблиці термодинамічних даних.

Таблиця 1. Стандартні ($P_{\text{зовн}} = 1 \text{ атм}$) ентальпії плавлення та випаровування при температурі фазового переходу для деяких простих речовин та сполук.

<i>Прості речовини</i>	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}, \text{ Кдж/моль}$	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}, \text{ Кдж/моль}$
Ag	1234	11,27	2485	254,0
Bi	544,5	10,9	1832	151,5
Br ₂	265,9	10,58	331,4	30,0
Cd	594,2	6,4	1038	99,87
Cl ₂	172	6,406	239	20,41
Cu	1356	13,01	2868	304
Fe	1808	15,5		
H ₂ (<i>n</i> - H ₂)	13,9	0,117	20,3	0,900
Hg	234,3	2,295	629,9	59,11
N ₂	63,2	0,721	77,3	5,577
O ₂	54,3	0,444	90,2	6,819
Pb	600,5	4,772	2024	179,5
Sn	505,1	7,07	2960	290,4
Zn	692,7	7,28	1180	114,7
<i>Неорганічні сполуки</i>	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}, \text{ Кдж/моль}$	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}, \text{ Кдж/моль}$
CCl ₄	250,3	2,47	349,9	30,0
CO ₂	216,6*	7,95		
CS ₂	161,2	4,39	319,2	26,7
H ₂ O	273,15	6,01	373,15	40,66
NH ₃	195,4	5,65	239,7	23,35
SnBr ₄	304	11,9	478	43,5
<i>Органічні сполуки</i>	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}, \text{ Кдж/моль}$	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}, \text{ Кдж/моль}$
CH ₄	90,6	0,938	111,6	8,289
C ₃ H ₆ (пропен)	86,9	3,002	225,4	18,42
C ₆ H ₆	278,7	9,837	353,3	30,76
CH ₃ OH	175,3	3,17	337,8	35,39

C ₂ H ₅ OH	158,5	5,02	351,6	38,74
C ₂ H ₄ (OH) ₂ (етандіол)	260,8	11,6	470,6	57,03
(C ₂ H ₅) ₂ O	157	6,90	307,8	26,90
CHCl ₃	209,7	8,80	334,6	29,5

* - при зовнішньому тиску 5,28 атм.

Таблиця 2. Стандартні значення ентальпії, енергії Гіббса та ентропії утворення при 298,14 К. Значення теплоємності при 298,14 К та тиску 1 атм.

<i>Прості речовини</i>	$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{утв}}^{\circ}$, кДж/моль	$S_{\text{утв}}^{\circ}$, Дж/(К·моль)	C_p , Дж/(К·моль)
Ag _(т)	0	0	42,55	25,4
Al _(т)	0	0	28,30	24,4
Ar _(т)	0	0	154,846	20,79
Bi _(т)	0	0	56,7	25,5
Br _{2(р)}	0	0	152,21	75,67
Br _{2(г)}	30,91	0	245,468	36,02
C _(т) (графіт)	0	0	5,74	8,517
C _(т) (алмаз)	1,897	2,900	2,377	6,116
Cd _(т)	0	0	68,07	37,03
Cl _{2(г)}	0	0	233,08	33,95
Cu _(т)	0	0	33,15	24,44
Fe _(т)	0	0	27,32	25,09
H _{2(г)}	0	0	130,68	28,84
He _(т)	0	0	126,153	20,786
Hg _(р)	0	0	75,9	28,0
N _{2(г)}	0	0	191,609	29,124
Na _(т)	0	0	51,3	28,15
O _{2(г)}	0	0	205,152	29,4
Pb _(т)	0	0	64,8	26,84
Sn _(т)	0	0	51,08	26,99
S _(т) (ромбічна)	0	0	32,054	22,6
S _(т) (моноклінна)	0,36	-0,07	33,03	23,23
Zn _(т)	0	0	41,63	25,4

**Неорганічні
сполуки**

	$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{утв}}^{\circ}$, кДж/моль	$S_{\text{утв}}^{\circ}$, Дж/(К·моль)	C_p , Дж/(К·моль)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	-1675,7	-1582,3	50,92	79,15
$\text{CCl}_4(\text{р})$	-128,2	-62,6	216,2	130,7
$\text{CO}(\text{г})$	-110,53	-137,16	197,66	29,14
$\text{CO}_2(\text{г})$	-393,51	394,39	213,785	37,13
$\text{CaCO}_3(\text{т})$ (кальцит)	-1207,6	-1129,1	91,7	83,5
$\text{CaCO}_3(\text{т})$ (арагоніт)	-1207,8	-1128,2	88	82,3
$\text{CaO}(\text{т})$	-634,9	-603,3	38,1	42,0
$\text{CdSO}_4(\text{т})$	-933,4	-822,7	123,0	99,6
$\text{CuCl}_2(\text{т})$	-220,1	-175,7	108,09	71,88
$\text{CuO}(\text{т})$	-157,3	-129,7	42,6	42,2
$\text{CuSO}_4(\text{т})$	-771,4	-662,2	109,2	98,87
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	-2279,65	-1880,04	300,4	280
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т})$	-824,2	-742,2	87,4	103,9
$\text{HCl}(\text{г})$	-92,31	-95,3	186,902	29,12
$\text{HJ}(\text{г})$	26,5	1,7	206,59	29,16
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-292,72			37,11
$\text{H}_2\text{O}(\text{р})$	-285,83	-237,14	69,95	75,35
$\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	-241,826	-228,61	188,835	33,6
$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	-20,6	-33,4	205,81	34,19
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{р-н})$	-909,27	-744,63	20,1	293
$\text{MgO}(\text{т})$	-601,6	-569,3	26,95	37,2
$\text{MgCO}_3(\text{т})$	-1095,8	-1012,1	65,7	75,51
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	-2817,5			
$\text{NH}_3(\text{г})$	-45,94	-16,4	192,776	35,65
$\text{NO}(\text{г})$	91,29	87,6	210,76	29,85
$\text{NO}_2(\text{г})$	33,1	51,3	240,1	37,2
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	11,3	117,1	355,7	95,3
$\text{Na}_2\text{O}(\text{т})$	-414,2	-375,5	75,04	69,1
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{т})$	-1387,1	-1270,2	149,6	128,2
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	-4327,6	-3647,4	592,0	
$\text{SnBr}_4(\text{т})$	-377,4	-350,2	264,4	136,44
$\text{SO}_2(\text{г})$	-296,81	-300,13	248,223	39,88

SO _{3(p)}	-395,7	-371,02	256,77	50,66
ZnO _(т)	-350,46	-320,52	43,65	40,25
ZnS _(т) (сфалерит)	-205,98	-201,29	57,7	46,02
ZnSO _{4(т)}	-982,84	-871,5	110,5	99,2

**Органічні
сполуки**

	$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{утв}}^{\circ}$, кДж/моль	$S_{\text{утв}}^{\circ}$, Дж/(К·моль)	C_p , Дж/(К·моль)
CH _{4(г)}	-74,6	-50,5	186,3	35,7
CH ₃ Br _(г)	-35,4	-26,3	246,4	42,5
CH ₃ OH _(г)	-201,0	-162,3	239,9	44,1
CH ₃ OH _(р)	-239,1	-166,6	126,8	81,2
C ₂ H _{2(г)}	227,4	209,0	201,0	44,1
C ₂ H ₅ OH _(р)	-277,6	-174,8	161,0	112,3
C ₂ H ₅ OH _(г)	-234,8	-167,9	281,6	65,6
(C ₂ H ₅) ₂ O _(г)	-252,1	-122,3	342,7	119,5
C ₃ H _{6(г)} (пропен)	20	62,8	266,6	64,3
C ₃ H _{6(г)} (циклопропан)	53,3	104,4	237,4	55,6
C ₃ H _{8(г)}	-103,8	-23,4	270,2	73,6
C ₃ H ₆ O _{3(т)}	-694,1	-522,9	142,3	
(α -оксіпропіонова к-та)				
C ₆ H _{6(р)}	49,0	124,4	173,4	136,0
C ₆ H _{6(г)}	82,6	129,7	269,2	82,4
C ₆ H ₁₂ O _{6(т)}	-1274,45	-910,56	212,13	218,87
(α -D-глюкоза)				
C ₁₀ H _{8(т)} (нафталін)	77,9	201,6	167,4	165,7

Предметний покажчик

адиабатичне розширення (стиснення)

ідеального газу 29

оборотне 29

необоротне 30

активність компонента 175

внутрішня енергія 15

залежність від об'єму і температури 10

залежність від об'єму і ентропії 93

ідеального газу 12, 21, 215

внески різних видів руху 218, 221

Гіббса енергія 90

залежність від температури і тиску 94

зміна в хімічній реакції 124

утворення стандартна 100

діаграма стану однокомпонентної системи 112

криві фазової рівноваги 112

потрійна точка 113

ебуліоскопія 166

ебуліоскопічна стала 169

енергія

вільна 92

внутрішня 15

Гельмгольца 91

Гіббса 90

зв'язана 92

ентальпія 23

стандартна утворення 43

стандартна згоряння 43

ентропія 60

абсолютні значення 69

зміни в різних процесах 65

формула Больцмана 197

закон

Генрі 165

Гесса 42

Рауля 157

розподілу Больцмана 197

зміна ентропії 63

системи 63, 89

оточення 70, 89

загальна системи і оточення 70, 89

при змішуванні ідеальних газів 67

в хімічній реакції 70

ідеальний газ 12

внутрішня енергія 12

рівняння стану 12

ізобарно-ізотермічний потенціал 94

ізохорно-ізотермічний потенціал 94

ізотермічне розширення (стиснення)

ідеального газу 25

оборотне 27

необоротне 26

коефіцієнт

активності 133, 176

ізотермічний стисливості 13

термічного розширення 13

колігативні властивості розчинів 166

ебуліоскопія 166, 167

кріоскопія 166, 169

осмос 171

константа рівноваги хімічної реакції 126, 234

вираз через активності 133

вираз через концентрації 131

вираз через мольні частки 128

вираз через тиски 126

кріоскопія 166

кріоскопічна стала 171

критерії самочинного перебігу процесів 89

в ізольованій системі 65

при сталих температурі і об'ємі 91

при сталих температурі і тиску 90

макроскопічні властивості 7

макростан системи 193

мікро стан 192

молекулярна статистична сума (молекулярна

сума станів) 199

електронна 214

коливальна 212

обертальна 209

поступальна 207

начала термодинаміки

перше 15

для відкритих систем 19

для закритих систем 18

друге 58

формулювання 65

математичний запис 64

третє (формулювання Планка) 69

нерівність Клаузіуса 64

осмос 171

осмотичний тиск 171

формула Вант-Гоффа 173

парціальні мольні величини 159

основні властивості 160

постулат Планка 69

принцип Ле-Шательє 131, 135

процес

адиабатичного розширення (стиснення)

ідеального газу

ізобарний 23

ізотермічного розширення (стиснення)

ідеального газу 25

- ізохорний 20
- необоротний 26, 63
- оборотний ознаки 27
- самочинний 58, 89
- реальний газ 13
 - рівняння Ван-дер-Ваальса 13
- рівномірний розподіл енергії по ступенях свободи 21
- рівняння
 - Ван-дер-Ваальса 13
 - Гіббса – Гельмгольца 98
 - Гіббса – Дюгема 161
 - ізобари хімічної реакції 134
 - ізотерми хімічної реакції 126
 - ізохори хімічної реакції 134
 - Кірхгофа 44
 - Клапейрона 111
 - Клапейрона – Клаузіуса 112
 - оборотного адиабатичного процесу стану 30
 - ідеального газу 12
 - реального газу 13
 - конденсованої фази 14
 - фундаментальне
 - для відкритих систем 95
 - для закритих систем 93
- робота
 - корисна робота 92
 - максимально можлива робота 28, 60, 92
 - різні види 18
- розподіл Больцмана 197
- розчин
 - ідеальний 156
 - колігативні властивості 166
 - нескінченно-розведений 165
 - неідеальний (реальний) 174
 - хімічний потенціал компонента 163, 176
- розчинність ідеальна 173
- співвідношення Максвелла 96
- співвідношення між частинними похідними 11
- статистична вага рівня 199
- статистичний метод Больцмана 193
- теплота 16
 - термодинамічна система 7
 - відкрита 7
 - закрита 7
 - ізольована 8
 - гомогенна 8
 - гетерогенна 8
- теплоємність 18
 - електронний внесок 222, 233
 - внесок коливального руху 222
 - внесок обертового руху 221
 - внесок поступального руху 221
 - при сталому об'ємі 20
 - при сталому тиску 23
- термодинамічна імовірність 95
- термодинамічні властивості 8
 - інтенсивні 8
 - екстенсивні 8
- стандартні умови 42
- стан системи 8
 - рівноважний 8
 - нерівноважний 8
 - стаціонарний 9
- ступені свободи 221
 - поступальні 221
 - обертові 221
 - коливальні 221
- фактор Больцмана 199
- формула
 - Больцмана 197
 - Закура-Тетроде 220
 - Кірхгофа 44
- фундаментальні рівняння
 - для відкритих систем 95
 - для закритих систем 93
- функції стану 9
- функції переходу 9
- характеристична температура 210
- хімічна змінна 123
- хімічний потенціал 98, 162
 - ідеального газу 99
 - індивідуальної речовини 98
 - компонента ідеального розчину 162
 - компонента реального розчину 174
 - стандартний 99
- цикл Карно 60
 - коефіцієнт корисної дії 61