

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Рецензент *Малетін Ю. А., докт. хім. наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу наноструктурних вуглецевих матеріалів для акумулювання енергії Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України*

Відповідальний редактор *Бережницька О. С., канд. хім. наук, старший дослідник, старший науковий співробітник Інституту загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України*

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 1 від 16 вересня 2021 р.)
за поданням Вченої ради ХТФ (протокол № 7 від 30 червня 2021 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Укладачі: *Каменська Тетяна Анатоліївна, канд. хім. наук, доц.
Рудницька Ганна Анатоліївна, канд. хім. наук.
Пономарьов Микола Євгенович, канд. хім. наук, доц.*

ФІЗИЧНА ХІМІЯ ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Фізична хімія. Хімічна термодинаміка [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.: Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 2,594 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с.

Електронне мережне навчальне видання з розділу «Хімічна термодинаміка» дисципліни «Фізична хімія» розроблено у відповідності до навчальної програми підготовки бакалаврів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Його структура базується на класичному принципі: розділи кожної глави починаються з розгорнутих теоретичних відомостей, після яких наведено приклади розв'язку типових задач. В кінці кожної глави запропоновано питання для самоконтролю. У посібнику розглядається класична рівноважна термодинаміка, яка досліджує макроскопічні системи, не використовуючи відомості про їх молекулярну будову та механізми процесів, що в них перебігають.

Посібник призначено для студентів хіміко-технологічних спеціальностей. Він може стати в нагоді для самостійного вивчення хімічної термодинаміки.

© Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов, 2021

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	9
ВСТУП	11
Глава 1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА ЯК РОЗДІЛ ЗАГАЛЬНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ	13
1.1. Предмет і задачі хімічної термодинаміки.....	13
1.2. Основні поняття та визначення термодинаміки.....	14
1.2.1. Термодинамічні системи.....	14
1.2.2. Стан системи, його параметри та рівняння стану.....	16
1.2.3. Функції стану. Функції переходу.....	19
1.2.4. Термодинамічні процеси.....	20
1.2.5. Внутрішня енергія системи.....	25
1.2.6. Теплота і робота як форми обміну енергією.....	27
Глава 2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДО ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	30
2.1. Перший закон термодинаміки.....	30
2.1.1. Формулювання та аналітичний вираз першого закону термодинаміки.....	30
2.1.2. Робота та зміна внутрішньої енергії ідеального газу в різних процесах.....	34
2.1.3. Теплоти ізобарних та ізохорних процесів, зв'язок між ними..	37
2.1.4. Теплота та тепловий ефект процесу.....	41
2.2. Застосування першого закону термодинаміки до хімічних систем. Термохімія.....	42
2.2.1. Основні поняття та визначення термохімії.....	42
2.2.2. Зв'язок між ізобарним та ізохорним тепловими ефектами хімічного процесу	44

2.2.3.	Закон Гесса та його наслідки.....	45
2.2.3.1.	Перший наслідок закону Гесса. Розрахунок теплового ефекту реакції за теплотами утворення її учасників.....	48
2.2.3.2.	Другий наслідок закону Гесса. Розрахунок теплового ефекту реакції за теплотами згоряння її учасників.....	54
Глава 3.	ТЕПЛОЄМНІСТЬ. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ ПРОЦЕСУ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ.....	58
3.1.	Основні поняття.....	58
3.2.	Істинні ізохорна та ізобарна теплоємності.....	60
3.3.	Залежність внутрішньої енергії і ентальпії речовини від температури.....	61
3.4.	Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями.....	62
3.5..	Теплоємність газів.....	63
3.6.	Теплоємність твердих речовин.....	68
3.7.	Теплоємність рідин.....	71
3.8.	Залежність теплоємності речовини від температури.....	72
3.9.	Визначення середньої теплоємності в заданому інтервалі температур.....	76
3.10.	Зміна теплоємності системи внаслідок хімічної реакції та фазових переходів, її залежність від температури.....	79
3.11.	Залежність теплового ефекту процесу від температури. Рівняння Кірхгофа.....	82
3.12.	Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за будь-якої температури.....	85
3.13.	Залежність теплових ефектів фазових переходів від температури.....	91
3.14.	Калориметрія.....	92
3.14.1.	Методика калориметричних вимірів.....	92
3.14.2.	Теплота розчинення солі.....	95

3.14.3.	Теплота утворення кристалогідрату солі.....	96
3.14.4.	Теплота нейтралізації.....	97
Глава 4. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ЙОГО		
ЗАСТОСУВАННЯ ДО ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ		
ПРОЦЕСІВ.....		
4.1.	Загальні положення.....	101
4.2.	Самочинні та несамочинні процеси.....	102
4.3.	Методи визначення можливості, напрямку та межі перебігу самочинних процесів.....	103
4.4.	Формулювання другого закону термодинаміки.....	106
4.5.	Математичне обґрунтування другого закону термодинаміки	107
4.5.1.	Цикл Карно.....	107
4.5.2.	Ентропія. Аналітичний вираз другого закону термодинаміки.....	111
4.5.3.	Принцип Каратеодорі.....	114
4.6.	Зміна ентропії як критерій напрямку перебігу самочинного процесу та стану рівноваги в ізольованій системі.....	116
4.7.	Зміна ентропії в деяких фізичних процесах.....	119
4.7.1.	Зміна ентропії внаслідок нагрівання речовини.....	120
4.7.2.	Зміна ентропії при фазових перетвореннях.....	123
4.7.3.	Зміна ентропії в процесах за участю ідеального газу.....	124
4.8.	Постулат Планка (третій закон термодинаміки).....	129
4.9.	Абсолютна ентропія.....	131
4.10.	Фізичний зміст ентропії.....	134
4.11.	Зміна ентропії в ізотермічному хімічному процесі.....	136
4.11.1.	Ентропія утворення хімічної сполуки.....	137
4.11.2.	Залежність зміни ентропії внаслідок перебігу хімічної реакції від температури.....	138

4.12.	Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки.....	140
4.12.1.	Деякі положення статистичної термодинаміки.....	140
4.12.2.	Ентропія і термодинамічна імовірність.....	143
Глава 5. ЗАСТОСУВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО НЕІЗОЛЬОВАНИХ СИСТЕМ.		147
5.1.	Метод термодинамічних функцій.....	147
5.2.	Критерії напрямку самочинного процесу і рівноваги в закритих системах. Енергія Гіббса і енергія Гельмгольца....	148
5.3.	Термодинамічні потенціали. Корисна робота в різних процесах.....	154
5.4.	Зв'язок між енергіями Гіббса і Гельмгольца та їх змінами внаслідок перебігу процесу.....	157
5.5.	Характеристичні функції.....	158
5.6.	Рівняння Гіббса-Гельмгольца.....	164
5.7.	Залежність енергій Гіббса та Гельмгольца речовини від температури.....	167
5.8.	Використання зміни енергії Гіббса та енергії Гельмгольца для визначення напрямку перебігу хімічних процесів в закритих ізотермічних системах.....	168
5.8.1.	Методи обчислення зміни енергії Гіббса хімічної реакції.....	168
5.8.2.	Визначення зміни енергії Гельмгольца в хімічній реакції.....	172
5.8.3.	Критерії напрямку самочинного хімічного процесу та стану рівноваги в ізотермічних умовах.....	173
5.8.4.	Розрахунок зміни стандартної енергії Гіббса хімічної реакції за будь-якої температури.....	177
5.8.5.	Визначення теплового ефекту та зміни ентропії внаслідок хімічної реакції із температурної залежності зміни енергії Гіббса.....	180

5.9.	Хімічний потенціал.....	182
5.9.1.	Хімічний потенціал ідеального газу.....	184
5.9.2.	Хімічний потенціал реального газу.....	185
Глава 6. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....		190
6.1.	Хімічно оборотні та хімічно необоротні реакції	190
6.2.	Ознаки та властивості хімічної рівноваги.....	192
6.3.	Закон діючих мас для рівноважного стану. Константи рівноваги гомогенних реакцій.....	195
6.3.1.	Кінетичний вивід закону діючих мас для стану рівноваги.....	195
6.3.2.	Термодинамічний вивід закону діючих мас для стану рівноваги.....	198
6.3.3.	Зв'язок між константами рівноваги K_P , K_C та K_N	202
6.3.4.	Залежність величини та розмірності константи рівноваги від форми запису рівняння хімічної реакції.....	205
6.4.	Гетерогенні хімічні рівноваги.....	206
6.5.	Вплив вихідного складу системи на напрямок перебігу хімічного процесу. Рівняння ізотерми хімічної реакції.....	210
6.6.	Вплив зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги. Принцип рухомої рівноваги Ле Шательє – Брауна.....	218
6.6.1.	Вплив тиску на положення рівноваги.....	218
6.6.2.	Вплив інертного газу на хімічну рівновагу.....	221
6.6.3.	Вплив зміни кількості реагентів на рівноважний стан.....	222
6.6.4.	Вплив температури на стан рівноваги.....	223
6.7.	Залежність констант рівноваги K_P і K_C хімічної реакції від температури. Рівняння ізобари та ізохори Вант-Гоффа...	225
6.8.	Методи розрахунку константи рівноваги хімічної реакції за будь-якої температури.....	229

6.8.1.	Розрахунок константи рівноваги K_p за різних температур на основі рівняння ізобари.....	229
6.8.2.	Розрахунок константи рівноваги K_p за величиною зміни енергії Гіббса.....	234
6.8.3.	Метод комбінування рівноваг.....	236
6.8.4.	Визначення константи рівноваги K_p процесу за логарифмами констант рівноваги реакцій утворення його учасників.....	238
6.9.	Визначення теплового ефекту хімічної реакції за температурною залежністю її константи рівноваги.....	240
	ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗЧИК.....	246
	ЛІТЕРАТУРА.....	256

ПЕРЕДМОВА

«Хімічна термодинаміка» є найважливішим розділом курсу фізичної хімії і зазвичай викладається на початку вивчення цієї дуже цікавої і вельми складної дисципліни. Це зумовлене тим, що термодинамічні уявлення, які базуються на законах загальної термодинаміки, та відповідні методи дослідження хімічних систем присутні повною мірою в усіх інших розділах фізичної хімії. Тому без засвоєння основних термодинамічних закономірностей подальше усвідомлене опанування фізичною хімією стає неможливим.

Система подання матеріалу, яку запропоновано в цьому посібнику, є результатом багаторічного досвіду викладання розділу «Хімічна термодинаміка» як складової частини загального курсу фізичної хімії на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». У відповідності до цієї методики основу зазначеного розділу складає класична рівноважна термодинаміка, яка досліджує макроскопічні системи, не використовуючи відомості про їх молекулярну будову та механізми процесів, що в них перебігають.

З урахуванням специфіки підготовки хіміків – технологів, яка зорієнтована першочергово на набуття майбутніми фахівцями навичок керування хімічним процесом та на знання його технологічних особливостей, у посібнику не розглядаються такі суто теоретичні методи дослідження, як статистична термодинаміка (за винятком статистичного характеру її другого закону) і нерівноважна термодинаміка.

Головну задачу автори вбачали у викладенні хімічної термодинаміки в найбільш доступній та зручній для засвоєння формі, за можливістю не відхиляючись від її доволі складної фізичної суті. Тому в посібнику іноді

зустрічаються положення, які раніше вже було розглянуто в курсах фізики, математики, загальної хімії, тощо. Зроблено це з метою нагадати відоме і поєднати його з тим матеріалом, що викладається. Крім того багато уваги в посібнику приділяється прикладам, що розкривають зміст найважливіших понять, аналізу рівнянь, які відображують основні термодинамічні закономірності, та їх практичному застосуванню у вигляді розв'язку задач. На думку авторів тільки поєднання теоретичних знань з можливістю та вмінням їх використовувати на практиці є запорукою успішного оволодіння будь-якою наукою, в тому числі і хімічною термодинамікою. Вихідні дані для наведених у посібнику прикладів запозичено з «Краткого справочника физико-химических величин» под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Ленинградское отделение «Химия», починаючи з 1983 року видання.

Автори сподіваються на те, що цей посібник стане у нагоді не тільки студентам хіміко-технологічних спеціальностей, аспірантам, викладачам, а також всім бажаючим самостійно вивчати хімічну термодинаміку та оцінювати її роль у хімії та в хімічній технології. Слід зазначити, що він розрахований на читачів із середнім рівнем математичної підготовки.

ВСТУП

Термодинаміка – це наука про закони теплового руху матерії (термо) і його перетворення (динаміка) в інші види руху, тобто це наука про так звані «рушійні сили», які виникають під час теплових процесів. Інакше кажучи, термодинаміка вивчає теплову форму руху і відповідні їй види енергії, а також досліджує закономірності їх взаємних перетворень. Вона розглядає явища, що обумовлені сукупною дією великої кількості молекул або інших частинок, які безперервно рухаються. Тобто термодинаміка має справу з макросистемами, якими є всі оточуючі нас тіла. При цьому вона, розглядаючи системи, які перебувають у стані рівноваги або рухаються в напрямку досягнення такого стану, не використовує уявлень про молекулярну будову речовини. В класичній термодинаміці також відсутнє поняття часу, оскільки в її межах питання про швидкість термодинамічного процесу не розглядаються і не вирішуються.

Рівноважна термодинаміка є першим кроком на шляху дослідження закономірностей енергетичних перетворень у макросистемах. Всебічний розгляд цих закономірностей є предметом статистичної термодинаміки. До того ж, останнім часом почала інтенсивно розвиватися нерівноважна термодинаміка, яка застосовує положення класичної термодинаміки до розгляду процесів у суттєво нерівноважних системах.

Виникла термодинаміка із потреб теплотехніки. Першим науковим дослідженням з термодинаміки можна вважати роботу французького вченого Саді Карно, яка мала назву «Роздуми про рухому силу вогню і про машини, що здатні розвивати цю силу» та побачила світ у 1824 році. Карно довів теореми, за допомогою яких визначається максимальний коефіцієнт корисної дії теплових машин. На основі цих теорем у подальшому було сформульовано другий закон термодинаміки.

У 40-х роках XIX століття за результатами досліджень Майєра та Джоуля було встановлено механічний еквівалент теплоти, на підставі чого було сформульовано перший закон термодинаміки.

Як сформована наукова система термодинаміка з'явилася у 50-х роках XIX століття в працях Клаузіуса і Томсона (Кельвіна), які запропонували сучасні формулювання другого закону термодинаміки, ввели найважливіші поняття термодинаміки – поняття ентропії та абсолютної температури. Суттєве значення для подальшого розвитку термодинаміки мали роботи Гіббса, який у 1875 – 1878 роках створив теорію термодинамічних потенціалів і започаткував відповідний метод дослідження термодинамічних систем.

У 1906 році на основі численних експериментів з вивчення властивостей тіл за наближених до абсолютного нуля температур, було встановлено третій закон термодинаміки.

У XX столітті термодинаміка вийшла за межі, які були визначені для неї теплотехнікою, та стала широко використовуватись в різних галузях науки, в тому числі і в хімії та хімічній технології.

Глава 1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА ЯК РОЗДІЛ ЗАГАЛЬНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1. Предмет і задачі хімічної термодинаміки

Як випливає із самої назви розділу, хімічна термодинаміка – це термодинаміка, об'єктом вивчення якої є фізико-хімічні системи. Інакше кажучи, хімічна термодинаміка застосовує основні закони загальної термодинаміки для встановлення закономірностей перебігу хімічних процесів та фізичних явищ, що їх супроводжують. В хімічній термодинаміці використовують такі самі поняття, терміни, позначення, що й у загальній термодинаміці.

До найважливіших проблем, які вирішує хімічна термодинаміка, належать:

- теоретичне та експериментальне визначення теплових ефектів хімічних і фізико-хімічних процесів;
- встановлення принципової можливості перебігу певної хімічної реакції або фізико-хімічного процесу за заданих умов;
- визначення оптимальних умов для здійснення термодинамічно можливого процесу;
- розкриття закономірностей, які описують рівноважний стан хімічних систем;
- обчислення кількісного виходу продуктів реакції на основі величини її константи рівноваги.

Звісно, хімічна термодинаміка не обмежується тільки вирішенням зазначених проблем. Її задачі є значно ширшими, і в цьому можна переконатися, опанувавши матеріалом даного посібника. Крім того, елементи термодинаміки присутні й в інших розділах фізичної хімії: у

дослідженнях фазових рівноваг та розчинів, при розгляді теоретичних основ хімічної кінетики та при виявленні закономірностей перебігу електрохімічних процесів, при вивченні поверхневих явищ і подалі. Проте у цьому посібнику розглядаються лише фундаментальні питання хімічної термодинаміки.

1.2. Основні поняття та визначення термодинаміки

1.2.1. Термодинамічні системи

Об'єктом дослідження термодинаміки є *термодинамічна система*, під якою розуміють тіло або сукупність тіл, які відокремлено за певними ознаками від довкілля. Розглядаючи ту чи іншу систему та вирішуючи конкретне завдання, ми самі визначаємо її межі. Наприклад, досліджуючи властивості розчину в колбі, за систему ми приймаємо тільки розчин, оскільки характеристики колби нас у даному випадку не цікавлять.

Системи класифікують за різними ознаками. Залежно від складу і властивостей окремих частин системи поділяють на *гомогенні* та *гетерогенні*.

Гомогенними в термодинаміці називають системи, в яких немає поверхонь поділу між частинами з різним хімічним складом та фізичними (термодинамічними) властивостями або тільки фізичними. Наприклад, до гомогенних систем належать і розплави певної речовини, і суміш її кристалів, відокремлених один від одного поверхнями поділу. Тобто поверхні поділу в гомогенній системі можуть існувати, однак частини, які вони відокремлюють, мають однаковий склад і властивості. Такі системи іноді називають *гомогенними уривчастими*. Тверді, рідкі та газоподібні розчини також є прикладами гомогенних систем.

З іншого боку, частини гомогенної системи можуть відрізнятися за складом та властивостями, але між ними не повинно бути поверхонь поділу. Якщо всі частини гомогенної системи мають однаковий хімічний склад та фізичні властивості, то вона є *однорідною*. Якщо ж деякі властивості гомогенної системи плавно змінюються при переході від однієї точки системи до іншої (наприклад, під час нагрівання розчину утворюється градієнт температури, при розведенні розчину розчинником – градієнт концентрації), то гомогенна система буде *неоднорідною*. Рівноважна гомогенна система завжди є однорідною.

Гетерогенні системи мають поверхні поділу між частинами, які відрізняються одна від одної за хімічними та фізичними властивостями (або тільки за фізичними), і ці частини можна механічно відокремити. До гетерогенних систем, наприклад, належать:

а) суміш нерозчинних одна в одній рідин H_2O і CCl_4 . Ця система в рівноважному стані складається з двох частин – двох рідких шарів, які мають різні хімічні та фізичні властивості, а також поверхню поділу;

б) система, в якій випаровується індивідуальна рідина (вода, бензол, ацетон тощо). Незважаючи на те, що хімічний склад обох частин системи – рідини та пари – однаковий, вона є гетерогенною, тому що за густиною, в'язкістю, теплопровідністю та іншими фізичними властивостями рідина та пара відрізняються.

Зрозуміло, що прикладів гетерогенних систем можна навести безліч: суміш кристалів різних речовин, насичений розчин солі і подальші.

За характером взаємодії з довкіллям системи поділяють на *ізолювані, закриті та відкриті*.

Ізолюваною називають таку систему, яка не обмінюється з довкіллям ні речовиною, ні енергією. Додавати до цього визначення, як це іноді робиться, ще сталість об'єму системи не обов'язково, оскільки будь-яка

зміна об'єму пов'язана з виконанням роботи розширення або стиснення, тобто з обміном енергією між системою та навколишнім середовищем. Уявити собі ізольовану систему нескладно. Приміром, це може бути космічний корабель на орбіті Землі, але тільки в тому випадку, коли він захищений від космічного холоду ідеальною теплоізоляційною оболонкою. Інший приклад – щільно закритий термос з такою самою оболонкою. Отже, поняття «ізольована система» є абстрактним, оскільки на практиці не існує матеріалу, який би зовсім не проводив теплоту.

Закрита система – це система, яка здатна обмінюватись зі своїм оточенням тільки енергією. Прикладом закритої системи є запаяна ампула з речовиною. Ампулу можна нагрівати або охолоджувати, тобто здійснювати обмін енергією між нею та довкіллям за рахунок передачі теплоти, однак маса системи, яка зумовлена кількістю речовини в ній, не змінюватиметься.

Закрита система, яка не обмінюється з навколишнім середовищем енергією тільки у формі теплоти, але здатна на енергетичний обмін у вигляді роботи, називається **адіабатно ізольованою** або **адіабатною** системою.

Зрозуміло, що об'єм закритої системи може бути і сталим, і змінним.

Відкрита система має можливість обмінюватись з довкіллям і енергією, і речовиною. Приклади відкритої системи – незакоркована колба, в якій кипить рідина або перебігає реакція з виділенням газу, тощо.

1.2.2. Стан системи, його параметри та рівняння стану

Стан системи – це сукупність всіх її фізичних та хімічних властивостей. Для повного опису стану системи буває достатньо знати тільки деяке найменше число властивостей, які є **внутрішніми** параметрами і називаються **термодинамічними параметрами** або

параметрами стану. Зазвичай як параметри стану системи вибирають такі її властивості, які легко визначаються експериментально. До основних параметрів стану належать:

1) температура, яка є мірою інтенсивності теплового руху частинок системи. В міжнародній стоградусній шкалі вона вимірюється в градусах Цельсія ($^{\circ}\text{C}$) і позначається літерою t . В термодинамічній шкалі температура позначається T і має розмірність Кельвін (К). Величини одного градуса Цельсія і Кельвіна однакові. Зв'язок між цими температурними шкалами має вигляд:

$$T = t + 273,15.$$

Температура $T = 0 \text{ К}$ ($t = -273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$) називається абсолютним нулем;

2) тиск P – фізична величина, яка чисельно дорівнює силі, що діє на одиницю площі поверхні перпендикулярно до цієї поверхні. Найпоширенішими одиницями виміру тиску є: Паскаль ($\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$), фізична атмосфера (атм), міліметр ртутного стовпчика (мм рт. ст.). Вони пов'язані співвідношенням:

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.};$$

3) об'єм V – кількісна характеристика простору, який займає система. Об'єм зазвичай вимірюють у м^3 , дм^3 (л), см^3 (мл);

4) кількість певної речовини i у системі (ν_i або n_i), яка виражається у молях (моль), або концентрація цієї речовини, яка в молярній шкалі концентрацій (c_i) має розмірність моль/ м^3 або моль/ дм^3 .

Решта термодинамічних властивостей системи залежать від її параметрів стану і можуть бути однозначно виражені через певні функції температури, тиску (об'єму) та кількості речовини у системі. До термодинамічних властивостей належать внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, теплоємність тощо.

Параметри стану системи пов'язані між собою виразом, який називається *рівнянням стану*. Якщо гомогенна система містить 1 моль однієї речовини, то рівняння стану в загальному вигляді записується як

$$f(P, V, T) = 0.$$

Найпростішою термодинамічною системою є ідеальний газ, який являє собою фізичну абстракцію, оскільки вважається, що його молекули не мають власних розмірів та не взаємодіють між собою на відстані. Рівнянням стану для ідеального газу є рівняння Клапейрона, яке поєднує параметри ідеального газу і має вигляд:

$$PV = \nu RT, \quad (1.1)$$

де R – універсальна газова стала, яка чисельно дорівнює роботі розширення 1 моля ідеального газу внаслідок його нагрівання на 1 К за сталого тиску. Значення та розмірність R залежать від одиниць виміру тиску та об'єму. Якщо в рівнянні (1.1) $\nu = 1$ моль, то

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

де $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ – об'єм 1 моля ідеального газу за нормальних умов. Таким чином, в міжнародній системі одиниць СІ $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Раніше в термодинаміці як одиницю енергії використовували термохімічну калорію (кал). Враховуючи те, що $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$, $R \approx 2 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Використовують також інші значення універсальної газової константи, такі як $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ та $62400 \text{ см}^3 \cdot \text{мм рт. ст.}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

В термодинаміці рівняння стану системи встановлюють експериментально, а в статистичній фізиці воно виводиться теоретично.

Якщо термодинамічні параметри системи не змінюються з часом, то система перебуває у рівноважному (стаціонарному) стані, який називають *станом рівноваги*. Розрізняють *нормальні* та *стандартні* умови існування рівноважних систем. Нормальним умовам відповідають такі значення параметрів стану: $P = 1$ атм, $T = 273,15$ К ($t = 0$ °С); стандартним – $P = 1$ атм, $T = 298,15$ К ($t = 25$ °С).

Навколишнє середовище, як і сама система, має певні властивості та відповідні параметри. Відносно досліджуваної системи ці параметри є *зовнішніми*. У термодинамічних дослідженнях головними з них вважаються тиск (P) та температура (T).

1.2.3. Функції стану. Функції переходу

Параметри системи (P, V, T, ν) характеризують її певний рівноважний стан і не залежать від способу досягнення цього стану, тобто не пов'язані з характером процесу, внаслідок якого система набула цього стану. Наприклад, не має значення, яким саме чином змінюється температура системи від T_1 до T_2 – швидко чи повільно, за сталого об'єму чи за сталого тиску, миттєво чи з перервами – зміна температури буде однаковою в усіх цих випадках і залежатиме тільки від її значення до та після нагрівання або охолодження системи.

Аналогічно поводяться так звані *функції стану*, до яких належить більшість термодинамічних властивостей. Отже, *функцією стану* є така термодинамічна властивість, зміна якої в результаті переходу системи від одного рівноважного стану до іншого не залежить від характеру процесу, а визначається тільки початковим та кінцевим станами системи.

Поняття «функція стану» є вкрай важливим, оскільки в термодинаміці зазвичай розглядають ефекти, що зумовлені переходом системи з початкового стану до кінцевого. Зміною будь-якої властивості системи (y) вважають різницю (Δy) між значеннями властивостей у кінцевому (y_2) та початковому (y_1) станах:

$$\Delta y = y_2 - y_1.$$

Якщо y – функція стану, то її зміна Δy не залежить від того, яким чином перебігає процес, із скількох і яких проміжних стадій він складається. Зміна функції стану, ще раз підкреслимо, залежатиме тільки від її значень у вихідному та кінцевому станах системи.

До функцій стану крім зазначених вище параметрів стану належать також внутрішня енергія, ентальпія, ентропія тощо.

Значення *функцій переходу* залежить від шляху перебігу процесу (наприклад, теплота, робота, теплоємність тощо).

1.2.4. Термодинамічні процеси

Зміна будь-якого параметра системи призводить до зміни її стану і називається *термодинамічним процесом*. Якщо внаслідок перебігу процесу хімічний склад системи стає іншим, то процес являє собою хімічну реакцію.

Процес, внаслідок якого система повертається у вихідний стан, називається *круговим процесом* або *циклом*. У круговому процесі кінцевий стан системи збігається з початковим, тому в результаті такого процесу будь-яка функція стану набуває початкового значення, а її зміна дорівнює нулю. З математичної точки зору зміна функції стану в циклі описується рівнянням:

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

У математиці стверджується: якщо інтеграл по замкненому контуру дорівнює нулю, то підінтегральний вираз є повним диференціалом певної функції. Звідси випливає, що функція стану має повний диференціал, а інші термодинамічні властивості, зміна яких залежить від шляху або характеру перебігу процесу, його позбавлені. Тому, на відміну від нескінченно малої зміни функції стану, яку позначають du , відповідну зміну іншої властивості, яка не є функцією стану, записують як δu .

Якщо внаслідок перебігу процесу відбувається нескінченно мала зміна стану системи, тобто всі її властивості змінюються на нескінченно малу величину, то він називається *елементарним*. У випадку, коли зміна стану системи є суттєвою і її властивості на початку процесу та після його завершення значно відрізняються, процес називається *скінченим*.

Залежно від умов проведення процесу поділяють на: ізотермічні ($T = const$), ізобарні ($P = const$), ізохорні ($V = const$), адіабатні (перебігають без теплообміну з довкіллям, тобто $Q = 0$, де Q – теплота), ізобарно-ізотермічні ($P = const, T = const$), ізохорно-ізотермічні ($V = const, T = const$) та інші.

Надзвичайно важливими в хімічній термодинаміці є поняття *рівноважних* та *оборотних* процесів.

Рівноважним називається процес, під час якого система нескінченно повільно проходить через безперервний ряд станів, що максимально наближені до рівноважних. Може виникнути відчуття, що в наведеному визначенні присутня внутрішня суперечність: з одного боку в системі відбувається процес, з іншого – вона в будь-який момент часу перебуває фактично у рівноважному стані. Щоб зрозуміти це, потрібно уявити собі процес, який перебігає настільки повільно, що параметри стану системи не змінюються, принаймні впродовж звичайних за тривалістю спостережень

за ними, і система весь час нібито перебуває у рівноважному стані. Поняття рівноважного процесу є абстрактним, тому що в дійсності таких процесів не існує. Всі реальні процеси мають певну кінцеву швидкість та час перебігу, тому вони є *нерівноважними*. Однак, чим менша швидкість процесу, тим більше він наближається до рівноважного. Гранично сповільнений процес називають також *квазістатичним*.

Прикладом рівноважного процесу може бути ізотермічне розширення ідеального газу, схематичне зображення якого наведено на рис. 1.1. Уявіть собі, що газ міститься в циліндрі під рухомим невагомим поршнем, що переміщується без тертя, та на якому зверху знаходяться декілька однакових важків. Їх маса створює зовнішній тиск (на рис. 1.1 вихідне рівноважне положення газу позначено точкою 1). Якщо прибрати один важок, то тиск газу в системі внаслідок цього стрибкоподібно зменшиться, а об'єм, навпаки, так само стрибкоподібно збільшиться, і система перейде до нового рівноважного стану. Цей стан відповідає точці на ізотермі – кривій, яка з'єднує точки 1 та 2 на рис. 1.1. Потім знімемо другий важок і так далі, поки не приберемо передостанній. Внаслідок таких дій система із початкового рівноважного стану 1 рухатиметься до кінцевого рівноважного стану 2. Робота розширення $A_{розш.}$, яку виконує при цьому газ, дорівнює площі між нижньою ламаною лінією та віссю абсцис.

Для того, щоб повернути газ у вихідний стан, проведемо зворотній процес, поступово навантажуючи поршень важками (верхня ламана лінія на рис. 1.1). Площа під верхньою ламаною відповідає роботі, що витрачається на стиснення газу $A_{стис.}$. З рисунку видно, що $A_{стис.} > A_{розш.}$.

Таким чином, циклічний процес, який відображено на рис. 1.1 двома ламаними лініями, не є рівноважним, оскільки проміжні рівноважні стани між точками 1 і 2 суттєво відрізняються один від одного за параметрами.

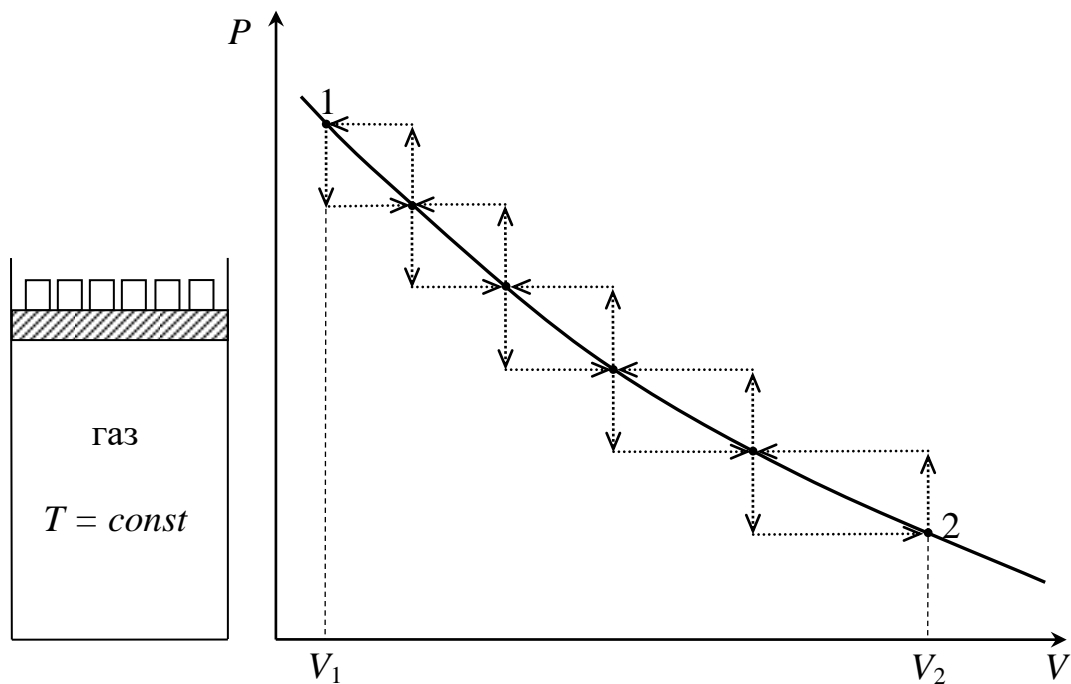


Рис. 1.1. Схематичне зображення нерівноважного (ламані лінії) та рівноважного (крива) процесів при ізотермічному розширенні і стисненні ідеального газу

Здійсимо процес розширення та стиснення газу інакше: масу кожного важка зменшимо, а їх кількість збільшимо настільки, щоб загальний тиск кожного разу залишався майже таким самим, як у попередньому випадку. Це призведе до зростання кількості сусідніх рівноважних станів і, відповідно, до збільшення точок на ламаних, а самі ламані наблизяться одна до одної і до ізотерми, внаслідок чого зменшиться різниця між $A_{розш.}$ та $A_{стис.}$.

Зрозуміло, якщо зовнішній тиск змінювати кожного разу на нескінченно малу величину dP , то ламані лінії прямого та зворотного процесів збігатимуться одна з одною та з ізотермою. Робота розширення газу буде максимальною, а робота, що витрачена на його стиснення, – мінімальною. Зазначений процес перебігатиме нескінченно повільно через

нескінченну кількість близьких за параметрами рівноважних станів і буде дійсно рівноважним.

Якщо рівноважний процес провести спочатку у прямому напрямку, а потім у зворотному через ті ж самі рівноважні стани, то після повернення системи у вихідний стан ні в самій системі, ні в довкіллі не відбудеться ніяких змін. Процес, що перебігає без втрат і в якому $A_{розш.} = A_{стис.}$, називається **термодинамічно оборотним**. Інакше кажучи, **термодинамічно оборотний процес** – це процес, який здійснюється таким чином, що у разі повернення системи до свого початкового стану ні в самій системі, ні у довкіллі не залишається ніяких змін. Необхідною умовою оборотності термодинамічного процесу є рівноважність усіх його послідовних стадій, тому за суттю він є рівноважним. Подалі будемо вважати поняття оборотного та рівноважного процесів тотожними.

Важливий висновок, який можна зробити на основі розгляду цього питання: *максимальна робота виконується системою саме в термодинамічно оборотному процесі.*

Усі реальні процеси є нерівноважними та термодинамічно необоротними. Але в деяких випадках їх можна наблизити до абстрактних. Наприклад, якщо реакцію $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ провести, зануривши цинкову пластину у водний розчин солі міді, то процес буде нерівноважним та необоротним. Саме тому вся енергія хімічної реакції виділиться у довкілля як теплота. Якщо цю ж реакцію проводити у гальванічному елементі, розряджаючи його на великий зовнішній опір, то вона перебігатиме практично оборотно. При цьому лівова частка енергії реакції перетворюватиметься в електричну енергію завдяки виконанню електричної роботи.

Треба зазначити, що класична термодинаміка вивчає тільки термодинамічно оборотні процеси.

Слід розрізняти поняття «термодинамічна оборотність» та «хімічна оборотність». Оборотні хімічні реакції одночасно перебігають у протилежних напрямках з певними кінцевими швидкостями. Наприклад, змінюючи термодинамічні параметри, можна спрямувати хімічний процес $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ і на утворення карбонату кальцію, і на його розклад. Але, якщо для зміни напрямку оборотного процесу достатньо змінити будь-який параметр на нескінченно малу величину, то для того, щоб примусити реакцію перебігати у зворотній бік, параметри потрібно змінювати суттєво. Тому з точки зору термодинаміки хімічно оборотні реакції є необоротними, оскільки неможливо одержати з продуктів вихідні речовини без того, щоб ні сама хімічна система, ні довкілля не зазнали певних змін.

1.2.5. Внутрішня енергія системи

Повна енергія термодинамічної системи складається з:

- 1) кінетичної енергії механічного руху системи як єдиного цілого;
- 2) потенціальної енергії системи у зовнішніх силових полях (наприклад, електромагнітному, гравітаційному тощо);
- 3) внутрішньої енергії.

Класична термодинаміка вивчає тільки внутрішню енергію системи.

Внутрішня енергія системи – це сукупність усіх видів енергії руху та взаємодії частинок, які її утворюють. Вона є сумою нескінченної кількості складових: енергії взаємодії нуклонів в атомних ядрах (внутрішньоядерна енергія), енергії руху електронів навколо ядер і енергії їх взаємодії з ядрами та між собою, енергії взаємодії між атомами та

атомними групами в складі молекул, енергії коливального та обертального рухів атомів, атомних груп та молекул, енергії міжмолекулярної взаємодії і подалі. Позначають внутрішню енергію латинською літерою U і в СІ виражають у Джоулях (Дж, кДж).

Внутрішня енергія системи залежить тільки від її термодинамічного стану. Для нерухомої системи, яка не перебуває в зовнішніх силових полях, внутрішня енергія збігається з повною.

Обчислити абсолютне значення внутрішньої енергії системи неможливо, оскільки вона визначається з точністю до сталого доданку U_0 , величину якого невідомо. Але в термодинамічних розрахунках знати U_0 й не потрібно, тому що обчислюється не сама внутрішня енергія, а її зміна ΔU , на яку невідома величина U_0 жодним чином не впливає.

Значення внутрішньої енергії системи в будь-якому стані не залежить від того, внаслідок якого процесу система набула цього стану. Зміна внутрішньої енергії при переході системи з початкового (1) до кінцевого (2) стану дорівнює $\Delta U = U_2 - U_1$ і не залежить від виду процесу переходу. Внаслідок кругового процесу внутрішня енергія системи залишається сталою, а її зміна дорівнює нулю. Отже, за всіма цими ознаками *внутрішня енергія є функцією стану*, тому її елементарна зміна має властивості повного диференціалу і, згідно з (1.2), позначається dU .

Величина ΔU (dU) вважається додатною, якщо $U_2 > U_1$, тобто внутрішня енергія внаслідок процесу збільшується.

Внутрішня енергія системи залежить від природи речовин, з яких вона складається, їх кількості та від параметрів стану системи. Зокрема для системи зі сталою масою можна записати:

$$U = f(V, T). \quad (1.3)$$

У відповідності до (1.3) повний диференціал внутрішньої енергії має вигляд:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (1.4)$$

У випадку ідеального газу, кількість молей якого не змінюється, внутрішня енергія не залежить ні від об'єму, який займає газ ($(\partial U / \partial V)_T = 0$), ні від його тиску ($(\partial U / \partial P)_T = 0$). Отже, внутрішня енергія ідеального газу зі сталою масою є функцією тільки температури: $U = f(T)$. Тому ізотермічні процеси в таких системах не супроводжуються її зміною ($U = const, \Delta U = 0$). Внаслідок збільшення температури внутрішня енергія ідеального газу також зростає.

1.2.6. Теплота і робота як форми обміну енергією

Як вже зазначалось, внаслідок взаємодії закритої термодинамічної системи з навколишнім середовищем може відбуватися обмін енергією і внутрішня енергія системи змінюватиметься (у відкритій – ще й в результаті зміни кількості речовини в ній). При цьому можливі два способи передачі енергії: за рахунок теплообміну або внаслідок виконання системою (чи над системою) роботи.

Теплообмін – це форма передачі енергії від одного тіла до іншого, яка пов'язана з неупорядкованим, хаотичним рухом частинок обох тіл. Мірою кількості енергії, що передається таким чином, є **кількість теплоти** Q . Надалі замість терміну «кількість теплоти» ми будемо вживати скорочену назву «теплота».

Робота, на відміну від теплоти, – це спосіб обміну енергією між системою та довкіллям, в основі якого лежить упорядкований та спрямований рух частинок під дією певної сили. Кількість енергії, яка

передається внаслідок виконання роботи, також має назву «робота» (а не кількість роботи) і позначається по-різному (W або A). Ми надаємо перевагу другому варіанту.

З визначення теплоти і роботи випливає те, що ці різні способи передачі енергії нерівноцінні. Як буде показано далі, перетворення роботи у теплоту нічим не обмежується, в той час як протилежне перетворення теплоти в роботу уможлиблюється за певних умов.

Теплоту і роботу вимірюють, як і енергію, в Джоулях або калоріях. Однак вони не є видами енергії, а тільки формами її передачі. Теплота і робота як якісні та кількісні характеристики способу обміну енергією між системою та довкіллям пов'язані з процесом, а не зі станом системи. Тому, по-перше, не можна казати про «запас теплоти» або «наявність роботи» у рівноважній системі і, по-друге, вважати ці характеристики функціями стану, оскільки вони залежать від виду процесу. Через це нескінченно малі величини (елементарні кількості) теплоти і роботи не є повними диференціалами і позначаються як δQ та δA .

Питання для самоконтролю

1. Що вивчає і які задачі вирішує хімічна термодинаміка?
2. Що розуміють під термодинамічною системою? Які системи називають гомогенними, гетерогенними, відкритими, закритими, ізольованими?
3. Які властивості називають параметрами стану системи? Як вони пов'язані між собою? Наведіть та проаналізуйте рівняння стану ідеального газу.
4. Який стан системи вважають рівноважним? Що таке нормальні та стандартні умови?

5. Які властивості термодинамічної системи є функціями стану? Як позначають їх нескінченно малу величину? Чому дорівнює їх зміна у циклічному процесі? Які термодинамічні функції є функціями переходу?

6. Що називають термодинамічним процесом? Які типи термодинамічних процесів ви знаєте?

7. Сформулюйте поняття рівноважного процесу та поясніть, чим він відрізняється від нерівноважного.

8. Які процеси називають оборотними та необоротними з термодинамічної точки зору? Чим вони відрізняються?

9. Що розуміють під внутрішньою енергією системи? Від чого вона залежить? Чи є внутрішня енергія функцією стану?

10. Дайте визначення понять «теплота» та «робота». Що вони характеризують?

11. Як і чому позначають елементарні кількості теплоти і роботи?

Глава 2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДО ФІЗИКО–ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1. Перший закон термодинаміки

Взаємозв'язок внутрішньої енергії, теплоти та роботи установлюється на основі першого закону термодинаміки, який є окремим випадком застосування фундаментального закону природи – закону збереження та перетворення енергії – до термодинамічних систем.

Закон збереження та перетворення енергії формулюється так: *енергія не виникає з нічого та не зникає зовсім, вона лише може переходити з однієї форми до іншої.*

Перший закон термодинаміки є постулатом^{*}, який встановлено в результаті узагальнення великої кількості експериментальних даних.

Справедливість цього закону підтверджується тим, що в природі не існує явищ чи процесів, які б відбувалися з його порушенням. Перший закон термодинаміки, як і закон збереження енергії, є універсальним, тому його можна застосовувати до будь-яких макроскопічних систем та процесів.

2.1.1. Формулювання та аналітичний вираз першого закону термодинаміки

Існують різні формулювання першого закону термодинаміки, серед яких найпоширеніші такі:

- *різні види енергії перетворюються один в інший в строго еквівалентних кількостях;*
- *внутрішня енергія ізольованої системи незмінна;*

^{*} Постулат – це твердження, яке не потребує доведення.

- *неможливо створити вічний двигун першого роду (perpetuum mobile), тобто такий періодично діючий пристрій, який виконував би роботу, не витрачаючи на це відповідну кількість енергії.*

Наведені формулювання виражають ту ж саму фізичну сутність першого закону і логічно пов'язані між собою. Однак вони різняться за ступенем узагальнення. Перше є справедливим для будь-яких процесів та систем, друге стосується тільки ізольованої системи, а третє визначає прикладний (технологічний) аспект використання першого закону.

З точки зору встановлення зв'язку між внутрішньою енергією системи, теплотою та роботою найважливішим є таке формулювання першого закону термодинаміки: *теплота, яка надається системі, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії та на виконання системою роботи проти зовнішніх сил.*

Останнє твердження надає можливість представити перший закон термодинаміки для скінченного процесу, внаслідок якого система переходить із одного стану (вихідного) до другого (кінцевого), у вигляді виразу:

$$Q = \Delta U + A, \quad (2.1)$$

який називають математичним формулюванням першого закону термодинаміки.

Ще раз нагадаємо, що Q і A в рівнянні (2.1) означають кількість енергії, яку отримала система відповідним способом її передачі. Однак подалі будемо називати їх просто теплотою та роботою і говорити про перетворення теплоти в роботу або навпаки.

Величини Q , ΔU та A в рівнянні (2.1) можуть бути як додатними, так і від'ємними. Незважаючи на рекомендації IUPAC, згідно з якими

додатною є робота, що виконується зовнішніми силами над системою, у більшості підручників з термодинаміки та фізичної хімії використовується протилежна система знаків. Тому і ми, щоб не порушувати традицію та не створювати труднощі при користуванні іншою літературою, домовимось вважати додатними теплоту, що надається системі, і роботу, яку виконує система проти зовнішніх сил. При цьому зміна внутрішньої енергії також буде додатною.

Якщо три зазначені величини від'ємні, то це означатиме, що теплота, яку віддає система довкіллю, дорівнює сумі зменшення її внутрішньої енергії і роботи, що виконується над системою зовнішніми силами. Подалі, аналізуючи рівняння (2.1), будемо виходити з додатних значень Q , ΔU та A .

З рівняння (2.1) випливає, що

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.2)$$

Тобто, незважаючи на те, що теплота і робота не є функціями стану і залежать від характеру процесу, їх різниця ΔU не пов'язана з умовами перебігу процесу, оскільки відповідає зміні функції стану U .

Для елементарного процесу, який характеризується нескінченно малою кількістю теплоти, елементарною роботою та відповідною зміною внутрішньої енергії, перший закон термодинаміки записується як

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2.3)$$

У загальному випадку сумарна елементарна робота δA , яку система виконує проти зовнішніх сил, складається з механічної роботи розширення PdV – роботи проти зовнішнього тиску, і корисної роботи $\delta A'$ – алгебраїчної суми всіх інших видів робіт проти, наприклад, електричних, магнітних сил тощо. Таким чином, для елементарної роботи маємо:

$$\delta A = PdV + \delta A',$$

а для елементарного процесу згідно з (2.3)

$$\delta Q = dU + PdV + \delta A' . \quad (2.4)$$

У разі, коли всі інші сили, крім зовнішнього тиску, відсутні або їх впливом можна знехтувати, система виконує тільки механічну роботу розширення. Тоді рівняння (2.4) набуває вигляду:

$$\delta Q = dU + PdV . \quad (2.5)$$

В круговому процесі $\Delta U = 0$ і, як випливає з рівняння (2.1), $Q = A$. З одного боку це означає, що в циклі робота може виконуватись тільки за рахунок отримання системою теплоти від довкілля, а з іншого – те, що вся надана системі теплота може бути перетворена у роботу. Якщо перший висновок з точки зору загальної термодинаміки є беззаперечним, то стосовно другого існують певні обмеження, про які йтиметься далі.

Якщо ж згадати хімічні системи, то неважко переконатися у тому, що їх внутрішня енергія може змінюватись і без впливу зовнішнього середовища, наприклад, внаслідок перебігу в системі реакції. Перетворення вихідних речовин у продукти може або зменшувати, або збільшувати внутрішню енергію, залежно від того, яка саме реакція здійснюється.

Зменшення внутрішньої енергії хімічної системи внаслідок реакції супроводжується виділенням енергії, здатної за певних умов перетворюватися не тільки у теплоту, але і в роботу. Тобто, система, в якій перебігає хімічний процес, може сама слугувати джерелом енергії. Вам, напевно, відомо, що в спеціальних пристроях, які мають назву «гальванічні елементи», саме це і відбувається, тобто енергія хімічного процесу перетворюється в електричну.

Для ізольованих систем $\delta Q = 0$, $\delta A = 0$ ($PdV = 0$) і, як це випливає з

рівняння (2.5), dU також дорівнює нулю. Це дає підстави характеризувати ізольовану систему як систему, у якій $U = \text{const}$ і $V = \text{const}$.

2.1.2. Робота та зміна внутрішньої енергії ідеального газу в різних процесах

Переважає більшість реальних газів за доволі низьких тисків, наближених до атмосферного, та порівняно невисоких температур за властивостями нагадує ідеальний газ. Тому дуже важливо розібратися у питаннях, які пов'язані з поведінкою ідеального газу в різних процесах.

Як вже зазначалось раніше, елементарна робота розширення газу визначається за рівнянням

$$\delta A = PdV,$$

інтегрування якого призводить до виразу:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV. \quad (2.6)$$

Обчислена за рівнянням (2.6) робота – це максимальна робота, яку може виконати газ внаслідок перебігу певного процесу у рівноважних (термодинамічно оборотних) умовах. Якщо процес перебігає нерівноважно (необоротно), то робота, яку він виконує, завжди менша за роботу, розраховану на основі формули (2.6).

В ізохорному процесі ($V = \text{const}$) $dV = 0$ і, згідно з виразом (2.6), $A = 0$, тобто робота не виконується.

Питання стосовно зміни внутрішньої енергії газу в ізохорному процесі може бути вирішено як логічним шляхом, так і строго математично. Розглянемо перший варіант. Відповідь будемо шукати за допомогою рівняння стану ідеального газу (1.1). Якщо внаслідок ізохорного процесу

збільшується тиск газу, то добуток PV зростає. Для збереження рівності (1.1) повинна зростати і температура. Це призводить до збільшення внутрішньої енергії газу ($\Delta U > 0$). Якщо тиск, навпаки, зменшується, то зменшуються і температура, і залежно від неї внутрішня енергія ($\Delta U < 0$). Математичний варіант відповіді розглянемо далі на прикладі ізобарного процесу.

Як впливає з рівняння (1.1), в *ізобарному процесі* ($P = const$) розширення ідеального газу добуток PV стає більшим, внаслідок чого температура системи і внутрішня енергія, що з нею пов'язана, зростатимуть.

Цей логічний висновок можна підтвердити математично. Робота розширення газу за формулою (2.6) дорівнює:

$$A = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P (V_2 - V_1) = P\Delta V. \quad (2.7)$$

Запишемо рівняння (1.1) для початкового та кінцевого станів газу, що розширюється за $P = const$ від V_1 до V_2 : $PV_1 = nRT_1$ і $PV_2 = nRT_2$. Звідси з урахуванням рівняння (2.7) отримаємо:

$$A = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = nR\Delta T. \quad (2.8)$$

Якщо об'єм газу в ізобарних умовах збільшується, то $nR\Delta T > 0$. Тобто температура системи зростає і, відповідно, зростає її внутрішня енергія. Внаслідок ізобарного стиснення газова система охолоджується і її внутрішня енергія зменшується. Таким чином, використовуючи математичний варіант, ми також знайшли відповідь на питання про те, як змінюється внутрішня енергія газу в ізобарному процесі.

Якщо розширення газу відбувається в *ізотермічних умовах* ($T = const$), то змінюється не тільки його об'єм, але й тиск. З рівняння (1.1)

впливають рівності: $P = \frac{nRT}{V}$ та за умови сталої температури $P_1V_1 = P_2V_2$, тому робота ізотермічного розширення ідеального газу визначається таким чином:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (2.9)$$

Як вже зазначалося раніше, внутрішня енергія ідеального газу, кількість молей якого не змінюється, залежить тільки від температури. Тому в ізотермічному процесі внутрішня енергія ідеального газу є сталою ($\Delta U = 0$ або $dU = 0$).

Враховуючи рівняння (2.5), ми можемо записати, що

$$\delta Q_T = PdV = \delta A \quad (2.10)$$

(нижній індекс у δQ означає сталість температури процесу), і на підставі (2.10) стверджувати наступне: *в ізотермічному процесі надана газу теплота повністю перетворюється в роботу розширення.*

Для адіабатного процесу ($Q = 0$, $\delta Q = 0$) перший закон термодинаміки матиме вигляд: $A = -\Delta U$. Отже, *в адіабатному процесі робота здійснюється системою за рахунок зменшення її внутрішньої енергії, що супроводжується зниженням температури системи.*

Висновок, що випливає з викладеного вище, такий: *при розширенні ідеального газу в ізобарних умовах або внаслідок збільшення його тиску в ізохорних умовах внутрішня енергія газу зростає, в ізотермічних умовах вона не змінюється, в адіабатному процесі – зменшується.*

Щодо роботи, то на питання – в якому з розглянутих процесів розширення ідеального газу вона є найбільшою? – можна відповісти, порівнюючи наведені раніше рівняння для визначення роботи в різних

процесах або розглянувши рис. 2.1, на якому представлено залежності між тиском та об'ємом для цих процесів. Оскільки робота, яку виконує ідеальний газ у будь-якому процесі розширення, відповідає площі геометричної фігури, обмеженої зверху відповідною лінією, що описує умови процесу, то, вочевидь, найбільшу роботу ідеальний газ виконує за сталого тиску.

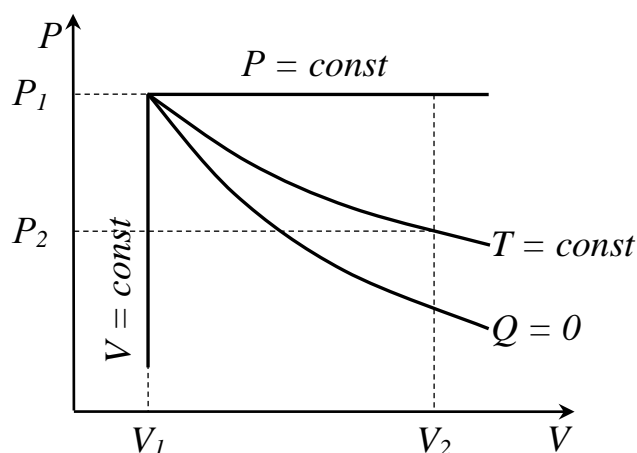


Рис. 2.1. P – V діаграма для різних процесів за участю ідеального газу

2.1.3. Теплоти ізобарних та ізохорних процесів, зв'язок між ними

Якщо система не виконує корисної роботи ($A' = 0$), то у відповідності до рівнянь (2.4) та (2.5)

$$Q = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} PdV, \quad (2.11)$$

де U_1 та U_2 – внутрішня енергія початкового та кінцевого станів системи, відповідно; V_1 та V_2 – відповідні цим станам об'єми.

Визначимо теплоти ізохорного та ізобарного процесів без виконання системою корисної роботи.

1. В ізохорному процесі $V = const$, $dV = 0$ і $PdV = 0$. За цих умов рівняння (2.5) перетворюється у вираз:

$$\delta Q_V = dU, \quad (2.12)$$

після інтегрування якого з урахуванням (2.11) одержуємо:

$$Q_V = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.13)$$

З рівняння (2.13) випливає те, що *теплота ізохорного процесу дорівнює зміні внутрішньої енергії системи:*

$$Q_V = \Delta U. \quad (2.14)$$

Осмислюючи цей важливий висновок, зверніть увагу на те, що:

- в ізохорних умовах *теплота Q_V набуває властивостей функції стану, тобто її величина стає незалежною від шляху процесу;*
- *вся теплота, яка надана системі за умови сталого об'єму, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії.*

2. Для ізобарного процесу, де $P = const$, після інтегрування (2.11) маємо:

$$Q_P = \int_{U_1}^{U_2} dU + P \int_{V_1}^{V_2} dV = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (2.15)$$

Вирази в дужках являють собою ще одну функцію стану, яку називають **ентальпією** і позначають літерою H . До речі, цю функцію було введено у термодинаміку Гіббсом, який її описав за допомогою рівняння:

$$H = U + PV. \quad (2.16)$$

Ентальпія системи завжди більша за її внутрішню енергію, оскільки $PV > 0$, якщо $P > 0$. Ентальпію іноді вважають енергією розширеної системи, тобто такої системи, яка займає певний об'єм та перебуває під певним тиском.

Аналіз рівняння (2.16) свідчить про те, що:

– абсолютне значення ентальпії визначити неможливо. Ентальпія, як і внутрішня енергія, що є її складовою, вимірюється з точністю до деякої невідомої сталої;

– ентальпія так само, як і внутрішня енергія, тиск та об'єм, є функцією стану і характеризується усіма притаманними функції стану властивостями;

– вона залежить від хімічної природи системи, кількості речовини в ній, температури, тиску та об'єму. Для системи, яка містить 1 моль речовини, можна записати, що

$$H = f(P, T). \quad (2.17)$$

Зміна ентальпії в елементарному процесі як повний диференціал функції стану згідно з (2.16) дорівнює:

$$dH = dU + PdV + VdP. \quad (2.17 \text{ a})$$

Після введення поняття «ентальпія» рівняння (2.15) можна записати як:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (2.18)$$

тобто *тепловий ефект ізобарного процесу дорівнює зміні ентальпії системи*. Для елементарного процесу:

$$\delta Q_p = dH. \quad (2.18 \text{ a})$$

Основні висновки, які можна зробити на основі розгляду ізобарного процесу, що здійснюється без виконання системою корисної роботи, такі:

- оскільки ентальпія є функцією стану, то в ізобарному процесі теплота також набуває властивостей функції стану, тобто стає незалежною від шляху процесу;
- вся теплота, яка надана системі за умови сталого тиску, витрачається на збільшення її ентальпії.

Для встановлення співвідношення між теплотами ізохорного та ізобарного процесів, в яких корисна робота відсутня, рівняння (2.15) представимо у вигляді:

$$Q_P = \Delta H = \Delta U_P + P\Delta V, \quad (2.19)$$

де ΔU_P – зміна внутрішньої енергії системи в ізобарному процесі.

Зміна внутрішньої енергії в ізохорному процесі ΔU_V та її зміна в ізобарному процесі ΔU_P відрізняються. Рівними вони є тільки у випадку ідеальних газових систем, коли внутрішня енергія не залежить ні від об'єму, ні від тиску, тому $\Delta U_V = \Delta U_P$. Як вже зазначалося раніше, реальні гази за порівняно низьких тисків і температур підлягають законам ідеальних газів і для них також можна вважати $\Delta U_V \approx \Delta U_P$.

Різницею між ΔU_V та ΔU_P можна знехтувати і тоді, коли система складається з твердих та рідких речовин, оскільки об'єм таких систем майже не залежить від тиску.

Враховуючи наведені вище пояснення, подалі будемо виходити з того, що $\Delta U_V = \Delta U_P$. Тоді рівняння (2.19) можна записати, не позначаючи нижній індекс, що вказує на умови процесу:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.19 \text{ a})$$

На підставі рівнянь (2.14) та (2.18) зв'язок між теплотами ізохорного та ізобарного процесів можна виразити ще й таким чином:

$$Q_p = Q_v + P\Delta V. \quad (2.19 \text{ б})$$

Розглянемо зміну ентальпії при ізотермічному розширенні ідеального газу. В цьому процесі змінюються і тиск, і об'єм. Тому рівняння (2.16) для нескінченно малих змін його параметрів запишемо як:

$$dH = dU + d(PV).$$

Із співвідношення (1.1) випливає, що за умови сталої температури добуток тиску та об'єму є незмінним, тобто $d(PV) = 0$. Окрім цього, в ізотермічному процесі за участю ідеального газу $dU = 0$. Отже, враховуючи вище зазначене, робимо висновок, що і зміна ентальпії при ізотермічному розширенні ідеального газу дорівнюватиме нулю: $dH = 0$.

2.1.4. Теплота та тепловий ефект процесу

Поняття «теплота процесу» та «тепловий ефект процесу» різняться.

Тепловим ефектом процесу називають кількість теплоти, що відповідає процесу, в якому не виконується корисна робота.

Враховуючи рівняння (2.4), для скінченного ізохорного процесу можна записати:

$$Q_v = \Delta U + A', \quad (2.20)$$

де Q_v – теплота, яка виділяється або поглинається в ізохорному процесі у разі виконання системою корисної роботи; ΔU – тепловий ефект ізохорного процесу.

Для ізобарного процесу на підставі того ж самого рівняння (2.4) маємо

$$Q_p = \Delta H + A', \quad (2.21)$$

де Q_p та ΔH – відповідно теплота процесу за умови виконання системою корисної роботи та ізобарний тепловий ефект процесу.

Таким чином, тепловий ефект процесу – це теплота, яка безпосередньо пов'язана тільки зі зміною або внутрішньої енергії, або ентальпії системи. Оскільки в переважній більшості фізико-хімічних процесів корисна робота не виконується, то замість терміну «тепловий ефект процесу» традиційно використовують скорочений термін «теплота процесу». Наприклад, теплота випаровування, теплота розчинення, теплота розведення тощо. Не зважаючи на це, слід пам'ятати, що за змістом зазначені терміни відмінні.

2.2. Застосування першого закону термодинаміки до хімічних систем. Термохімія

2.2.1. Основні поняття та визначення термохімії

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти різних фізико-хімічних процесів: хімічних реакцій, фазових переходів, розчинення речовин, утворення та розведення розчинів і подалі.

Тепловим ефектом процесу називають теплоту, яка виділяється або поглинається внаслідок його перебігу без виконання системою корисної роботи в ізобарно-ізотермічних або ізохорно-ізотермічних умовах. (Ізотермічні умови означають, що температури вихідних речовин та продуктів процесу повинні бути однаковими.)

У більшості підручників до цього визначення теплового ефекту додається ще одна умова – процес повинен перебігати термодинамічно необоротно. На нашу думку це зовсім необов'язково, тому що раніше на підставі рівнянь (2.14) та (2.18) було зроблено висновок про незалежність теплоти ізобарного та ізохорного процесів від їх характеру. Необхідність термодинамічної необоротності згадується у визначенні теплового ефекту

мабуть тому, що для експериментальних термохімічних вимірювань Q_p та Q_v придатні тільки ті процеси, які перебігають відносно швидко та до кінця.

Хімічну технологію найбільш цікавлять термохімічні розрахунки теплових ефектів саме хімічних реакцій.

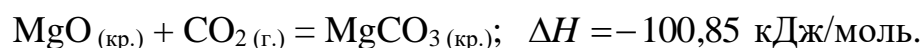
Згідно з рівнянням (2.14) тепловий ефект реакції, що здійснюється за $T = const$ та $V = const$, позначають ΔU . Для реакцій, умовами перебігу яких є $T = const$ та $P = const$, тепловий ефект у відповідності до рівняння (2.18) позначають ΔH . **Ендотермічними** називають реакції, в яких теплота поглинається, тобто $\Delta U > 0$ та $\Delta H > 0$. **Екзотермічні реакції** – це хімічні процеси, що супроводжуються виділенням теплоти. Для них $\Delta U < 0$ та $\Delta H < 0$.

Термохімічне рівняння – це стехіометричне рівняння реакції, в якому зазначено агрегатні стани, поліморфні модифікації реагентів і наведено її тепловий ефект. Якщо агрегатний стан речовин, що беруть участь в реакції, є очевидним, то він може бути непозначеним.

Існують дві форми запису термохімічних рівнянь: термохімічна, в якій теплота, що виділяється, вважається додатною, та термодинамічна, де застосовується протилежна система знаків теплових ефектів. Наприклад, термохімічне рівняння екзотермічної реакції взаємодії оксиду магнію з оксидом карбону (IV) можна записати так, як це раніше робили в термохімії:



або так, як прийнято записувати в хімічній термодинаміці:



Надалі будемо користуватися виключно термодинамічною системою запису термохімічних рівнянь.

2.2.2. Зв'язок між ізобарним та ізохорним тепловими ефектами хімічного процесу

Зв'язок між ΔU та ΔH хімічного процесу описується рівняннями (2.19 – 2.19 б). Однак за цими рівняннями не завжди зручно проводити взаємні перерахунки теплових ефектів, тому що визначити зміну об'єму хімічної системи внаслідок реакції зазвичай складно. Тільки тоді, коли реакції перебігають за участю твердих та рідких речовин в так званих конденсованих системах, об'єм яких внаслідок хімічного процесу майже не змінюється ($\Delta V \approx 0$), можна вважати, що $\Delta H \approx \Delta U$.

Якщо ж в реакції беруть участь гази, то об'єм системи внаслідок перебігу хімічного процесу, як правило, не залишається сталим. Рівняння, яке пов'язує ΔU та ΔH в цьому разі, можна одержати, виходячи з наступних міркувань. Замислимося над питанням: за рахунок чого може змінюватися об'єм системи, в якій за ізотермічних умов перебігає реакція? Відповідь приходить сама по собі: за рахунок зміни кількості молей газів у системі до та після реакції. Якщо вважати гази наближеними до ідеальних і застосувати до них рівняння Клапейрона, то для вихідного стану системи можна записати $PV_1 = n_1RT$, а для кінцевого – $PV_2 = n_2RT$, де n_1 та n_2 – загальні кількості молей газів до та після реакції, відповідно. Вочевидь, добуток $P\Delta V = P(V_2 - V_1)$ в рівняннях (2.19 а) та (2.19 б) можна замінити виразом $\Delta nRT = (n_2 - n_1)RT$ і записати ці рівняння як

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (2.22)$$

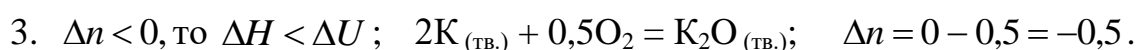
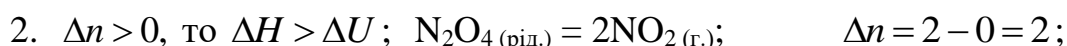
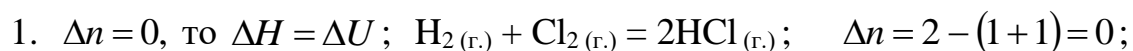
або як

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT, \quad (2.22 \text{ а})$$

де Δn – зміна кількості молей газоподібних речовин внаслідок реакції.

Аналіз рівнянь (2.22) та (2.22 а) свідчить про те, що теплові ефекти реакції, проведеної в ізобарних та в ізохорних умовах, можуть відрізнятися. Ця різниця визначатиметься знаком та величиною зміни кількості молей газоподібних учасників процесу.

Якщо, наприклад:



Однак слід пам'ятати, що такий аналіз рівнянь (2.22) та (2.22 а) вказує на співвідношення між значеннями ΔU та ΔH тільки з математичної точки зору. З точки зору фізичного змісту поняття «тепловий ефект процесу» співвідношення між ΔU та ΔH можуть бути протилежними математичним висновкам. Наприклад, остання реакція взаємодії калію з киснем є екзотермічною. Виходячи з проведеного аналізу, маємо для неї $\Delta H < \Delta U$. Це вказує на те, що кількість теплоти, яка виділяється внаслідок реакції, в ізобарному процесі є більшою. Для ендотермічної реакції висновки математичного аналізу та аналізу на підставі фізико-хімічних уявлень про тепловий ефект збігаються.

2.2.3. Закон Гесса та його наслідки

У 1840 році Г.І. Гесс на основі експериментальних досліджень відкрив закон сталості кількості теплоти, згідно з яким *тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів реагентів і не пов'язаний з природою та механізмом процесу.*

Цей закон було оприлюднено трохи раніше, ніж сформульовано перший закон термодинаміки*. За своєю суттю закон Гесса є

* Перший закон термодинаміки було сформульовано Г. Гельмгольцем у 1847 році.

математичним наслідком першого закону термодинаміки у застосуванні до хімічних систем і становить теоретичну основу термохімії.

Дійсно, проведений раніше аналіз рівнянь (2.14) та (2.18) показав, що в ізобарних та ізохорних процесах теплота набуває властивостей функції стану, отже вона не залежить від шляху процесу, якщо початковий та кінцевий стани системи для будь-якого шляху є однаковими.

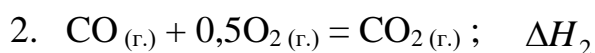
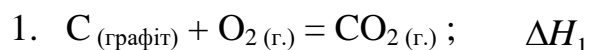
Хімічні реакції зазвичай проводять за умови сталого тиску, а не сталого об'єму. У зв'язку з цим, розглядаючи різні термодинамічні закономірності та проводячи термодинамічні розрахунки, переважно використовують ізобарний тепловий ефект $Q_p = \Delta H$.

На основі закону Гесса можна визначати теплові ефекти процесів, які неможливо здійснити дослідним шляхом або для яких безпосереднє визначення ΔH пов'язано з певними експериментальними труднощами. Це стосується не тільки хімічних реакцій, але і процесів розчинення, фазових перетворень тощо.

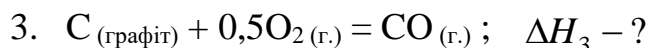
Із наведеного формулювання закону Гесса неважко зробити висновок: з термохімічними рівняннями можна поводитись так, як і з алгебраїчними – ділити та множити їх на сталі числа, додавати та віднімати.

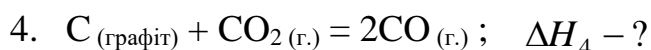
Пояснимо на прикладі два прийоми застосування наслідку першого закону термодинаміки (закону Гесса) для розрахунків теплових ефектів реакцій.

Приклад 2 - 1. За відомими тепловими ефектами реакцій



визначити теплові ефекти процесів

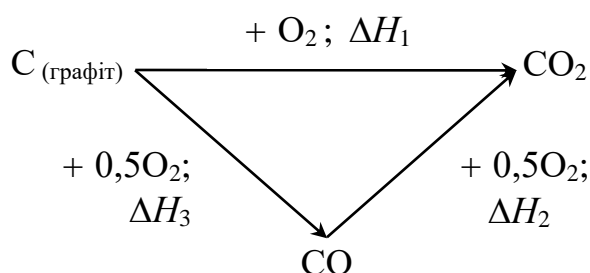




Розв'язок. Зазначимо, що теплові ефекти перших двох реакцій можна експериментально визначити з високим ступенем точності. Третю реакцію провести в «чистому» вигляді неможливо, оскільки завжди поруч з CO при згорянні вуглецю утворюється CO_2 . Четверта реакція взагалі є нездійсненною. Тому іншого шляху для визначення їхніх теплових ефектів, окрім застосування закону Гесса, немає.

Перший прийом визначення невідомого теплового ефекту полягає у складанні термохімічних схем реакцій.

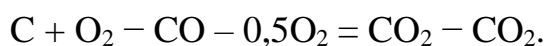
Термохімічна схема або термодинамічний цикл для перших трьох реакцій має вигляд:



З термохімічної схеми видно, що $\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2$, звідки $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

Другий прийом – це алгебраїчне додавання термохімічних рівнянь.

Розглядаючи наведені в умові прикладу рівняння реакцій, нескладно побачити, що третю реакцію можна одержати, якщо від першої відняти другу. Зробимо це, віднімаючи від лівої частини однієї реакції ліву частину другої, від правої – праву:



Для визначення теплового ефекту четвертої реакції віднімемо від першої реакції подвоєну другу:



Тобто, згідно із законом Гесса $\Delta H_4 = \Delta H_1 - 2 \Delta H_2$.

2.2.3.1. Перший наслідок закону Гесса. Розрахунок теплового ефекту реакції за теплотами утворення її учасників

Теплотою утворення речовини називається тепловий ефект реакції утворення одного моля даної речовини із простих речовин, що перебувають у найстійкішому стані за заданих умов. Це узагальнене визначення потребує уточнюючих пояснень. По-перше, відомо, що деякі елементи можуть існувати у вигляді декількох простих речовин, відмінних за властивостями. Це явище має назву «алотропія». Наприклад, Оксиген існує у двох алотропних модифікаціях – кисень O_2 і озон O_3 , Карбон – у декількох поліморфних станах, зокрема графіт, алмаз, карбін, графен, букибол тощо. Тому виникає необхідність конкретизувати, яка саме проста речовина повинна брати участь в реакції утворення. По-друге, сталий тиск, який є однією з умов проведення реакції, може бути різним. У зв'язку з цим було введено поняття «*стандартний стан речовини*».

За стандартний стан речовини приймають її найстійкіший агрегатний стан та найпоширенішу алотропну модифікацію за певної температури та тиску $P^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, який є стандартним. Стандартним станом вуглецю вважають графіт, сірки – сірку ромбічну, фосфору – фосфор білий, кисню – O_2 . Для газів стандартним є гіпотетичний стан, коли вони під тиском 1 атм підлягають законам ідеальних газів і мають ентальпію реального газу.

Таким чином, *стандартною теплотою утворення речовини* є теплота утворення 1 моля цієї речовини з простих речовин, що перебувають у стандартному стані.

Зазначимо, що стандартний стан можливий за будь-якої температури.

Із визначення теплоти утворення випливає те, що стандартні теплоти утворення (стандартні ентальпії утворення) простих речовин, що перебувають у стандартному стані, дорівнюють нулю.

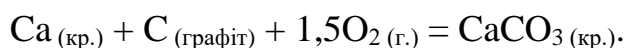
Стандартну теплоту утворення речовини i позначають як $\Delta H_{f,T,i}^0$. Верхній нульовий індекс при ΔH вказує на сталий стандартний тиск, індекс f – на те, що йдеться про тепловий ефект реакції утворення (f – початкова літера англійського слова *formation*), індекс T – на температуру речовини. Теплоту утворення відносять до 1 моля речовини, обов'язково зазначаючи її агрегатний стан (за необхідності – поліморфну модифікацію).

Стандартні теплоти утворення хімічних речовин за стандартної температури ($\Delta H_{f,298,i}^0$, кДж/моль) наведено в довідниках у таблицях термодинамічних властивостей речовин. Наприклад, $\Delta H_{f,298}^0(\text{Br}_{2(\text{рід.})}) = 0$ кДж/моль, а $\Delta H_{f,298}^0(\text{Br}_{2(\text{с.})}) = 30,91$ кДж/моль. Це означає, що за стандартних умов стандартний стан для бромю – рідкий бром. Надалі для спрощення формулювань замість терміну «стандартна теплота утворення» будемо вживати термін «теплота утворення».

Покажемо на прикладах, як записуються рівняння реакцій, теплові ефекти яких відповідають поняттю «теплота утворення».

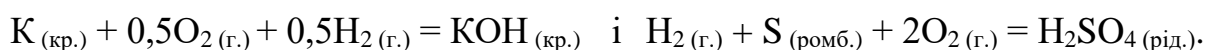
Приклад 2 - 2. Написати реакцію, тепловий ефект якої відповідає стандартній теплоті утворення кристалічного карбонату кальцію.

Розв'язок. Згідно з визначенням стандартної теплоти утворення вихідними речовинами в реакції є прості речовини у стандартному стані, теплоти утворення яких дорівнюють нулю, а продуктом – один моль твердого карбонату кальцію. Тоді:



Зрозуміло, що наведена реакція є гіпотетичною, оскільки одержати карбонат кальцію таким чином неможливо, але її тепловий ефект відповідає визначенню теплоти утворення $\text{CaCO}_{3(\text{кр.})} - \Delta H_f^0(\text{CaCO}_3)$.

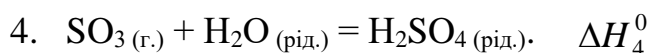
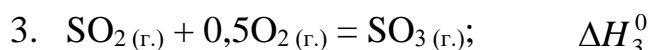
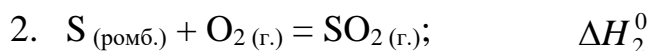
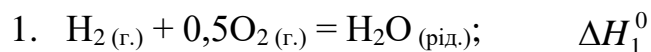
Наведемо ще два приклади. Теплотам утворення твердого КОН та рідкої H_2SO_4 відповідають теплові ефекти таких реакцій:



Слід зазначити, що тільки для невеликого числа речовин теплоти утворення можна визначати безпосередньо синтезом з елементів. У переважній більшості випадків їх розраховують за законом Гесса.

Приклад 2 - 3. Визначити стандартну теплоту утворення рідкої сірчаної кислоти за експериментальними даними.

Розв'язок. Для вирішення цього питання достатньо провести реакції окиснення водню до H_2O , сірки – спочатку до SO_2 , а потім за допомогою каталізатора до SO_3 і розчинити оксид сірки (VI) у воді, вимірюючи їх теплові ефекти. Запишемо термохімічні рівняння цих реакцій:



Склавши ці чотири рівняння, одержимо реакцію, тепловий ефект якої відповідає теплоті утворення H_2SO_4 :

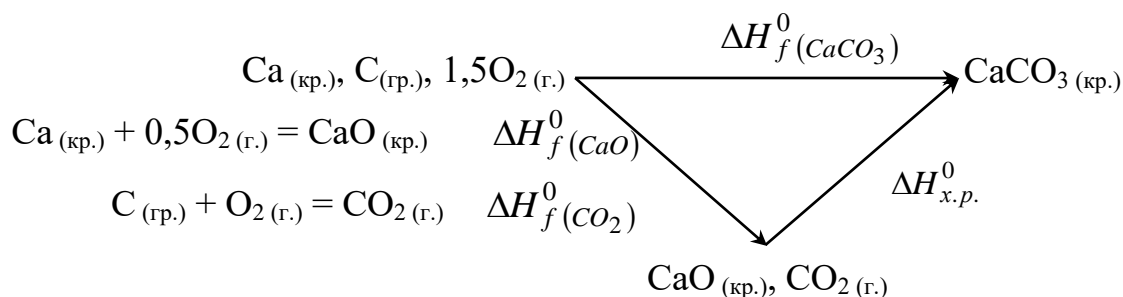


$$\text{Отже, } \Delta H_{f(\text{H}_2\text{SO}_4)}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0.$$

Використовуючи закон Гесса, за даними про теплоти утворення речовин можна розраховувати теплові ефекти реакцій, в яких беруть участь ці речовини. Розглянемо, як це можна зробити, на прикладі реакції



Складемо термохімічну схему:



$$\text{З неї випливає, що } \Delta H_{x.p.}^0 = \Delta H_{f(\text{CaCO}_3)}^0 - (\Delta H_{f(\text{CaO})}^0 + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^0).$$

Таким чином, ми підійшли до формулювання **першого наслідку закону Гесса**, на основі якого можна визначати тепловий ефект хімічної реакції за стандартними теплотами утворення її учасників: *стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми стандартних теплот утворення продуктів реакції та суми стандартних теплот утворення вихідних речовин з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.*

Для записаної в загальному вигляді реакції $aA + bB = eE + fF$ тепловий ефект обчислюється за формулами:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = (e\Delta H_{f,E}^0 + f\Delta H_{f,F}^0) - (a\Delta H_{f,A}^0 + b\Delta H_{f,B}^0), \quad (2.23)$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum (n_i \Delta H_{f,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta H_{f,i}^0)_{\text{вих. реч.}},$$

де n_i – стехіометричний коефіцієнт біля реагенту i в рівнянні реакції.

Враховуючи те, що при обчисленні теплового ефекту реакції за рівняннями (2.23), теплоти утворення речовин множать на їх стехіометричні коефіцієнти, $\Delta H_{x.p.}^0$ повинен мати розмірність Дж (кДж). Однак в деяких підручниках він наводиться в кДж/моль. Під молем у таких випадках розуміють «специфічну групу частинок», що відповідають кількості речовин до або після реакції. Наприклад, для реакції $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{рід.})}$, тепловий ефект якої за стандартних умов складає $\Delta H_{x.p.}^0 = -285,83$ кДж, його виражають у кДж/моль, відносячи або до 1 моля $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід.})}$, або до 1 моля H_2 , або до 1 моля $0,5\text{O}_2$, або до 1 моля специфічної групи частинок $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$. Однак, до якого б з учасників реакції не відносили $\Delta H_{x.p.}^0$, він характеризує реакцію у цілому. Подалі ми також будемо виражати тепловий ефект у кДж/моль.

Ще одна важлива річ, яку слід пам'ятати: *величина теплового ефекту буде однаковою і незалежною ні від швидкості реакції, ні від її термодинамічної оборотності чи необоротності за умови, що початковий та кінцевий стани хімічної системи в різних за зазначеними характеристиками процесах є однаковими.*

Приклад 2 - 4. Для реакції $\text{C}_2\text{H}_4_{(\text{г.})} + 3\text{O}_2_{(\text{г.})} = 2\text{CO}_2_{(\text{г.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід.})}$ визначити за стандартних умов ізобарний $\Delta H_{x.p.,298}^0$ та ізохорний $\Delta U_{x.p.,298}$ теплові ефекти.

Розв'язок. Випишемо з довідника стандартні теплоти утворення (кДж/моль) всіх учасників реакції:

$$\Delta H_{f,298,CO_2(z)}^0 = -393,51; \quad \Delta H_{f,298,H_2O(pid.)}^0 = -285,83;$$

$$\Delta H_{f,298,C_2H_4(z)}^0 = 52,30; \quad \Delta H_{f,298,O_2(z)}^0 = 0.$$

Згідно з першим наслідком закону Гесса (2.23):

$$\Delta H_{x.p.,298}^0 = (2 \cdot (-285,83) + 2 \cdot (-393,51)) - (52,3 + 3 \cdot 0) = -1410,98 \text{ кДж/моль.}$$

Для розрахунку $\Delta U_{x.p.,298}$ за рівнянням (2.22) спочатку обчислюємо зміну кількості молей газоподібних речовин: $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$. Після цього знаходимо ізохорний тепловий ефект:

$$\Delta U_{x.p.,298} = \Delta H_{x.p.,298}^0 - \Delta nRT = -1410,98 - (-2) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -1406,03 \text{ кДж/моль.}$$

За теплотами утворення речовин можна визначати теплові ефекти не тільки хімічних, але й фізичних процесів, наприклад, теплоти фазових переходів.

Приклад 2 - 5. Визначити молярну теплоту випаровування води за стандартних умов $\Delta H_{\text{вип.},298}^0$.

Розв'язок. Фізичний процес випаровування одного моля води представимо у вигляді рівняння $H_2O_{(pid.)} = H_2O_{(r.)}$. Виписавши з довідника стандартні теплоти утворення рідкої та газоподібної води, за формулою (2.23) обчислимо $\Delta H_{\text{вип.},298}^0$:

$$\Delta H_{\text{вип.},298}^0 = \Delta H_{f,H_2O(z)}^0 - \Delta H_{f,H_2O(pid.)}^0 = -241,81 - (-285,83) = 44,02 \text{ кДж/моль.}$$

Отже, для випаровування одного моля води за стандартних умов необхідно 44,02 кДж теплоти.

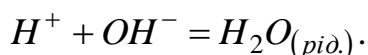
Якщо реакція перебігає у розчині, де її учасники дисоціюють на іони, то рівняння реакції записують у скороченому іонному вигляді і

обчислюють тепловий ефект, використовуючи теплоти утворення іонів. Ці теплоти враховують теплові ефекти розчинення хімічних сполук у розчиннику, в якому перебігає реакція. Наприклад, теплота утворення іона SO_4^{2-} у воді є тепловим ефектом реакції $\text{S}_{(\text{ромб.})} + 2\text{O}_{2(\text{г.})} + 2\text{e}^- + \text{aq} = \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (aq – від латинського *aqua* – означає те, що реакція відбувається у водному розчині).

Теплота утворення іона гідроксонію у воді $\Delta H_{f, \text{H}^+(\text{aq})}^0$, яка відповідає тепловому ефекту реакції $0,5\text{H}_{2(\text{г.})} + \text{aq} - \text{e}^- = \text{H}^+(\text{aq})$, умовно приймається рівною нулю.

Приклад 2 - 6. Визначити стандартний тепловий ефект реакції нейтралізації $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ за температури 298 К.

Розв'язок. Запишемо реакцію в скороченому іонному вигляді:



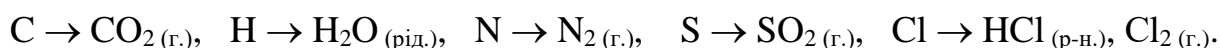
На основі першого наслідку закону Гесса:

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{pid.})}^0 - \left(\Delta H_{f, \text{H}^+}^0 + \Delta H_{f, \text{OH}^-}^0 \right) = -285,83 - (0 + (-230,02)) = -55,81 \text{ кДж/моль.}$$

2.2.3.2. Другий наслідок закону Гесса. Розрахунок теплового ефекту реакції за теплотами згоряння її учасників

Теплові ефекти реакцій за участю органічних речовин зазвичай обчислюють за теплотами їх згоряння, які дуже легко визначаються експериментально на відміну від теплот утворення, пряме визначення яких у більшості випадків неможливе.

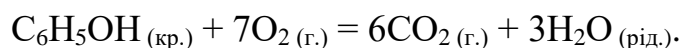
Теплотою згоряння речовини називають тепловий ефект реакції окиснення одного моля цієї речовини киснем за заданих умов з утворенням таких продуктів:



Стандартна теплота згоряння ($\Delta H_{c,T,i}^0$) – це теплота згоряння 1 моля речовини i за умови, коли вихідні речовини та продукти згоряння перебувають у стандартному стані; (нижній індекс c походить від англійського слова *combustion* – згоряння). Стандартні теплоти згоряння за стандартної температури ($\Delta H_{c,298,i}^0$) наведено у довідниках в таблицях термодинамічних величин.

Приклад 2 - 7. Написати рівняння реакцій, теплові ефекти яких відповідають теплотам згоряння рідкого метилгідрозину та твердого фенолу.

Розв'язок. Згідно з визначенням теплоти згоряння записуємо реакції:



Слід звернути увагу на те, що одна й та ж реакція може відповідати різним за змістом поняттям. Наприклад, реакція $H_2(\text{г.}) + 0,5O_2(\text{г.}) = H_2O(\text{рід.})$ з одного боку є реакцією утворення рідкої води, і її стандартний тепловий ефект позначається як $\Delta H_{f, H_2O(\text{рід.})}^0$, з іншого боку – це реакція згоряння водню зі стандартним тепловим ефектом $\Delta H_{c, H_2(\text{г.})}^0$. Зрозуміло, що

$$\Delta H_{f, H_2O(\text{рід.})}^0 = \Delta H_{c, H_2(\text{г.})}^0$$

За другим наслідком закону Гесса тепловий ефект хімічної реакції – це різниця суми теплот згоряння вихідних речовин та суми теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів:

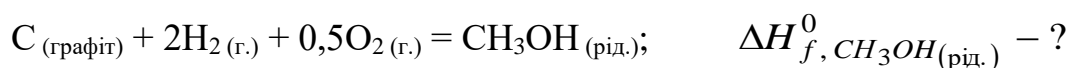
$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum (n_i \Delta H_{c,i}^0)_{\text{вих. реч.}} - \sum (n_i \Delta H_{c,i}^0)_{\text{прод.}}, \quad (2.24)$$

де $\Delta H_{x.p.}^0$ – стандартний тепловий ефект реакції.

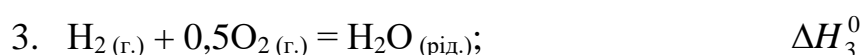
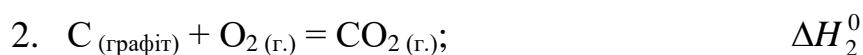
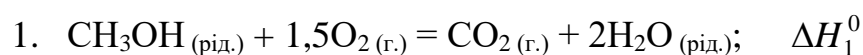
За даними про теплоти згоряння можна обчислювати теплоти утворення речовин.

Приклад 2 - 8. Визначити теплоту утворення рідкого метанолу, якщо відомо його теплоту згоряння і теплоти згоряння графіту та водню.

Розв'язок. За визначенням реакція, тепловий ефект якої відповідає теплоті утворення метанолу, виглядає як:



Запишемо реакції згоряння метанолу, графіту та водню:



Якщо першу реакцію помножити на (-1) , а третю – на 2, то алгебраїчна сума цих рівнянь дає наведену вище реакцію утворення рідкого метанолу, тепловий ефект якої згідно із законом Гесса обчислюється як

$$\Delta H_{f, CH_3OH_{\text{(рід.)}}}^0 = \Delta H_2^0 + 2\Delta H_3^0 - \Delta H_1^0.$$

Питання для самоконтролю

1. Наведіть формулювання та математичний вираз першого закону термодинаміки для скінченного та елементарного процесів.

2. Яку роботу виконує ідеальний газ внаслідок розширення в різних процесах? В якому з них вона є більшою?

3. Як змінюється внутрішня енергія ідеального газу в різних процесах?

4. Що таке ентальпія? Від чого вона залежить? Як змінюється ентальпія в процесі ізотермічного розширення ідеального газу; внаслідок перебігу хімічної реакції?

5. Як позначають і як пов'язані між собою теплоти ізобарного та ізохорного процесів? Чи можуть вони бути однаковими?

6. Що таке тепловий ефект реакції? Які реакції називають ендотермічними, екзотермічними? Який зв'язок існує між ΔU та ΔH реакції?

7. Як формулюють і для чого використовують закон Гесса? Як на його основі можна розрахувати теплові ефекти реакцій?

8. Що називають стандартною теплотою утворення речовини? Як її позначають? Наведіть приклади реакцій, що відповідають цьому поняттю.

9. В чому полягає перший наслідок закону Гесса? Для яких процесів його можна застосовувати?

10. Що називають теплотою згоряння речовини? Наведіть приклади відповідних реакцій.

11. Сформулюйте та напишіть математичний вираз другого наслідку закону Гесса? В яких випадках його застосовують?

12. Як можна визначити зміну внутрішньої енергії внаслідок реакції?

13. Наведіть приклади ізотермічних процесів, які перебігають зі зміною внутрішньої енергії та ентальпії системи.

14. Як розраховують теплові ефекти реакцій, що перебігають в розчинах?

Глава 3. ТЕПЛОЄМНІСТЬ. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ ПРОЦЕСУ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

3.1. Основні поняття

Загальна теплоємність системи – це кількість теплоти, що необхідна для її нагрівання на один градус. При цьому система не повинна виконувати корисної роботи, а також в ній не повинні перебігати хімічні реакції, фазові переходи, процеси розчинення і под. Позначають теплоємність літерою C . Загальна теплоємність вимірюється в Дж/К.

Оскільки система може складатися з декількох речовин, що перебувають у різних агрегатних станах, розглянемо спочатку теплоємність речовини.

Теплоємністю речовини називають кількість теплоти, яка витрачається на підвищення її температури на 1 К.

Розрізняють питому, об'ємну та молярну теплоємності.

Питома теплоємність (Дж/(г·К) або Дж/(кг·К)) – кількість теплоти, яку потрібно надати одиниці маси речовини для того, щоб нагріти її на 1 К:

$$C_{\text{пит.}} = \frac{C}{g},$$

де g – маса речовини.

Об'ємна теплоємність (Дж/(см³·К) або Дж/(м³·К)) – кількість теплоти, яка відповідає нагріванню одиниці об'єму речовини на 1 К:

$$C_{\text{об.}} = \frac{C}{V},$$

де V – об'єм речовини.

Молярна теплоємність (Дж/(моль·К)) відноситься до 1 моля речовини:

$$C_{\text{мол.}} = \frac{C}{n} = \frac{C \cdot M}{g} = C_{\text{нит.}} \cdot M,$$

де M – молярна маса речовини.

У фізико-хімічних та термодинамічних розрахунках зазвичай використовують молярні теплоємності, позначаючи їх просто C .

Молярна теплоємність залежить від природи речовини, її агрегатного стану та температури. Оскільки теплоємність – це теплота, яка поглинається речовиною при нагріванні, вона не може бути від'ємною.

В залежності від того, якому процесу – скінченному чи елементарному – відповідає теплоємність, її поділяють на **середню** та **істинну**.

Середня теплоємність – це відношення наданої системі в скінченному процесі нагрівання кількості теплоти до відповідної зміни температури:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (3.1)$$

Істинна теплоємність – це відношення нескінченно малої кількості теплоти до нескінченно малої зміни температури:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.2)$$

Якщо температурний інтервал $\Delta T = T_2 - T_1$ зменшується, то середня теплоємність наближається до істинної і при $\Delta T \rightarrow 0$ $C = \lim \bar{C}$.

З рівняння (3.2) випливає, що

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

Враховуючи це, співвідношення (3.1) можна записати у вигляді виразу:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT, \quad (3.3)$$

який пов'язує середню та істинну теплоємності.

3.2. Істинні ізохорна та ізобарна теплоємності

Кількість теплоти, яка витрачається на нагрівання речовини, залежить від умов нагрівання та від природи процесу. Це означає, що теплоємність, як похідна від теплоти, також залежить від того, як саме відбувається процес нагрівання, тобто вона є характеристикою процесу, а не функцією стану.

У більшості випадків температура системи внаслідок її нагрівання змінюється або за умови сталого тиску, або за умови сталого об'єму. Тому найбільше практичне значення мають *молярна ізохорна* C_V та *молярна ізобарна* C_P теплоємності.

Оскільки $\delta Q_V = dU$, то

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.4)$$

Для ізобарного процесу $\delta Q_P = dH$ і

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (3.5)$$

Виходячи з того, що U та H є функціями декількох змінних, у виразах (3.4) та (3.5) використано частинні похідні, які позначають оператором ∂ . Наприклад, повний диференціал dH , враховуючи те, що $H = f(T, P)$, має вигляд:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT, \quad \text{де} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P.$$

За $P = \text{const}$ $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0$, і тому

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dH}{dT} = C_P. \quad (3.6)$$

Отже, за умови сталого тиску, коли ентальпія залежить тільки від температури, її частинну похідну можна замінити повною.

За аналогією для ізохорного процесу, враховуючи те, що $U = f(T, V)$, одержимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V. \quad (3.7)$$

Рівняння (3.6) та (3.7) справедливі для будь-яких речовин та для будь-якого агрегатного стану.

Істинні стандартні ($P = 1 \text{ атм}$) молярні теплоємності речовин за стандартних умов ($C_{P,298,i}^0$) наведено у довідниках в таблицях термодинамічних величин.

3.3. Залежність внутрішньої енергії і ентальпії речовини від температури

Оскільки теплоємність – величина додатна, то згідно з рівняннями (3.6) та (3.7) ентальпія і внутрішня енергія речовини завжди зростатимуть внаслідок збільшення температури (згадайте властивості та графічний зміст похідної). Характер цих залежностей зумовлений тим, як саме поводить ся теплоємність при збільшенні температури. Якщо вона не є функцією температури, тобто внаслідок зміни T теплоємність залишається сталою, то U і H зростатимуть за лінійним законом (див. рис. 3.1.а). У випадку, коли внаслідок підвищення температури теплоємність речовини

також збільшується, внутрішня енергія та ентальпія зростатимуть так, як це показано на рис. 3.1.б.

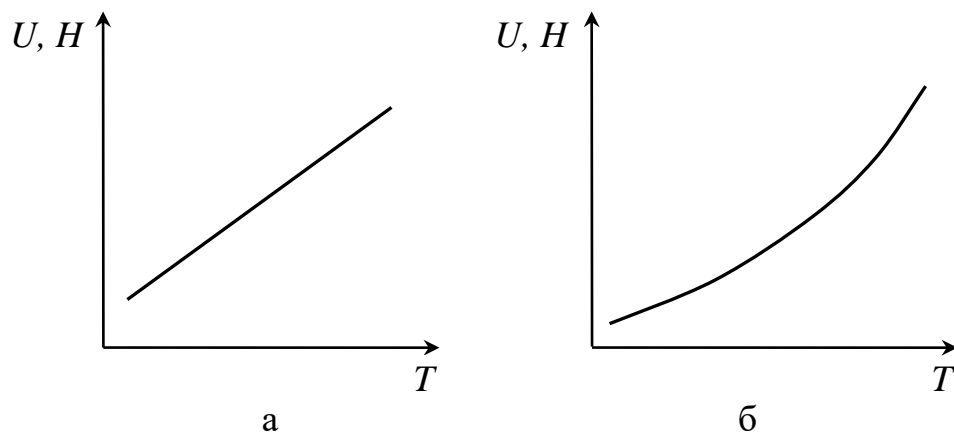


Рис. 3.1. Температурні залежності ентальпії та внутрішньої енергії:

а) $C_p, C_v \neq f(T)$; б) C_p, C_v зростають внаслідок збільшення T

3.4. Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями

Теплоємність за сталого тиску завжди більша, ніж теплоємність за сталого об'єму, тому що нагрівання за $P = const$ супроводжується роботою розширення. Таким чином, для будь-якої речовини $C_p > C_v$. Однак, якщо речовина рідка або тверда, то можна вважати, що $C_p \approx C_v$. Наприклад, за звичайних температур для твердого стану $C_p - C_v \approx 1$ Дж/(моль·К). Ця різниця, як свідчить дослід, зменшується внаслідок зниження температури і якщо $T \rightarrow 0$ також наближається до нуля.

Для газів різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями суттєва і це потрібно враховувати. Для ідеального газу її можна визначити у такий спосіб. Запишемо рівняння (2.19 а) для елементарного процесу як:

$$dH = dU + PdV . \quad (3.8)$$

Після ділення лівої та правої частин виразу (3.8) на dT маємо:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{PdV}{dT}.$$

Виходячи з рівнянь (3.6), (3.7) та того, що для 1 моля ідеального газу $PdV = RdT$, одержуємо:

$$C_P = C_V + R. \quad (3.9)$$

Отже, для ідеального газу

$$C_P - C_V = R. \quad (3.9 \text{ а})$$

Для реальних газів $C_P - C_V > R$, і чим вищий тиск газу, тим більше різниця теплоємностей відрізняється від R .

3.5. Теплоємність газів

Згідно з квантово-статистичною теорією газоподібних речовин внутрішня енергія одного моля газу є сумою складових:

$$U = U_0 + U_{n.} + U_{об.} + U_{кол.} + U_{ел.}, \quad (3.10)$$

де U_0 – внутрішня енергія при 0 К; $U_{n.}$ – енергія поступального руху молекул; $U_{об.}$ – енергія обертального руху молекул; $U_{кол.}$ – енергія коливального руху ядер та груп атомів у молекулі; $U_{ел.}$ – енергія руху електронів.

На підставі рівнянь (3.7) та (3.10) молярну теплоємність ідеального газу за умов сталого об'єму можна представити як

$$C_{V,i} = C_{V,n.} + C_{V,об.} + C_{V,кол.} + C_{V,ел.}, \quad (3.11)$$

де $C_{V,i}$ – ізохорна теплоємність газу, яка пов'язана з відповідною складовою внутрішньої енергії. Слід зазначити, що перехід електронів в

атомах на більш високі рівні енергії відбувається тільки при температурах, вищих за 2000 К, тому останній доданок у рівнянні (3.11) не будемо враховувати. Коливальний рух частинок у складі молекули також потребує значної енергії і за доволі низьких температур його вплив на теплоємність газів незначний.

Розглянемо *одноатомний ідеальний* газ. У молекул такого газу немає ніякого внутрішнього коливального руху ($U_{\text{кол.}} = 0$). Атом такого газу можна вважати кулею і не враховувати енергію її обертального руху ($U_{\text{об.}} = 0$), тому що обертання кулі при зіткненнях не впливає на передачу енергії (обертання кулі не потребує витрат енергії). Таким чином, у випадку одноатомного ідеального газу вся надана йому теплота витрачається тільки на збільшення енергії поступального руху. Згідно з молекулярно-кінетичною теорією енергія поступального руху одного моля ідеального газу дорівнює $U_n = \frac{3}{2}RT$, звідки ізохорна теплоємність на основі рівняння (3.7) складає

$$C_V = \frac{3}{2}R \approx 12,5 \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (3.12)$$

а ізобарна теплоємність з урахуванням рівняння (3.9) становить

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \approx 20,8 \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (3.13)$$

З рівнянь (3.12) та (3.13) випливає те, що відношення ізобарної та ізохорної теплоємностей одноатомного ідеального газу складає

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \approx 1,667.$$

З рівнянь (3.12) та (3.13) також видно, що теплоємність ідеального газу не залежить від температури. Тому його внутрішня енергія та ентальпія внаслідок зростання температури збільшуються за лінійним

законом. За властивостями до ідеальних газів наближені інертні гази, пара лужних металів та ртуті.

Молекулярно-кінетична теорія визначає теплоємність газів на підставі поняття про ступені свободи руху молекул та принципу рівномірного розподілу енергії між ними. Під *ступенями свободи руху* розуміють число незалежних видів руху, на які можна розкласти складний рух молекули.

Частинки ідеального газу мають тільки три поступальні ступені свободи, яким відповідають три взаємно перпендикулярні напрями руху, що відбуваються вздовж трьох осей координат. Згідно із *законом Больцмана* енергія молекули газу розподіляється рівномірно між ступенями свободи. Це означає, що на один ступінь свободи поступального руху 1 моля одноатомних молекул газу, наближеного до ідеального, припадає енергія, яка дорівнює $1/2RT$, і відповідна ізохорна теплоємність, яка складає $1/2R$. Такі самі енергія та теплоємність припадають і на один ступінь свободи обертального руху молекул.

Коливальний рух описується законами квантової механіки і не підлягає закону рівномірного розподілу енергії молекул за ступенями свободи. Не наводячи рівнянь, за якими розраховують цю складову теплоємності газу, зазначимо тільки, що на один ступінь свободи коливального руху молекул припадає у середньому приблизно вдвічі більше енергії, ніж на один ступінь свободи поступального або обертального рухів, тобто RT .

Молекули газу, які складаються з двох атомів, мають три ступені свободи поступального руху, два обертального (обертання навколо осі, що проходить через центри атомів, не потребує витрат енергії) та один коливального. Оскільки коливання атомів у двоатомних молекулах газу стають значними тільки за високих температур, то ними можна знехтувати.

Таким чином, для газу з двоатомними молекулами, які майже не коливаються, у відповідності до закону рівномірного розподілу енергії за ступеннями свободи руху маємо:

$$C_V = \frac{1}{2}R \cdot 5 = \frac{5}{2}R \approx 20,8 \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (3.14)$$

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R \approx 29,1 \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (3.14 \text{ а})$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1,4. \quad (3.14 \text{ б})$$

Наведені в рівняннях (3.14) та (3.14 а) значення C_P та C_V збігаються за стандартної температури з ізобарними та ізохорними теплоємностями деяких реальних двоатомних газів (див. табл. 3.1).

Таблиця 3.1. – Значення теплоємностей деяких двоатомних газів при 25 °С

Газ	C_P , Дж/(моль·К)	C_V , Дж/(моль·К)	C_P/C_V
Водень H ₂	28,83	20,45	1,41
Кисень O ₂	29,37	20,98	1,40
Азот N ₂	29,12	20,8	1,40
Оксид вуглецю (II) CO	29,14	20,81	1,40
Оксид азоту (II) NO	29,86	20,96	1,39
Хлорид водню HCl	29,14	20,67	1,41
Хлор Cl ₂	33,93	25,32	1,34

До речі, дані про теплоємності газів в різних підручниках та довідниках незначно відрізняються (у десятих або сотих), однак це не впливає на встановлені закономірності.

З аналізу даних табл. 3.1 випливає те, що припущення про відсутність впливу коливальної складової на теплоємність двоатомних газів за низьких температур виправдовується для всіх наведених газів, крім хлору. Дані для

Cl_2 свідчать про те, що коливання його молекул роблять суттєвий внесок у теплоємність вже при температурах, наближених до стандартної.

У молекул газу, які містять три та більше атомів і мають нелінійну конфігурацію, за низьких температур крім трьох ступенів свободи поступального руху є три обертального, тобто сумарне число ступенів свободи становить 6 за умови відсутності коливальних рухів. Тоді для таких газів

$$C_V = \frac{1}{2}R \cdot 6 = 3R, \quad C_P = C_V + R = 3R + R = 4R, \quad \frac{C_P}{C_V} = \frac{4}{3} = 1,33. \quad (3.15)$$

Наприклад, ізобарна теплоємність водяної пари за стандартних умов складає 33,61 Дж/(моль·К), що тільки на 1 % більше, ніж $4R$. А для газоподібного NOCl вона дорівнює 39,37 Дж/(моль·К).

Якщо триатомний газ має лінійну конфігурацію (наприклад, CO_2), то число ступенів свободи дорівнює 5 (три поступальні і два обертальні).

Таким чином, класична теорія теплоємності газів, яка є складовою молекулярно-кінетичної теорії і базується на принципі рівномірного розподілу енергії за ступенями свободи молекул, є справедливою для обмеженої кількості газів, в першу чергу одноатомних, оскільки вона не в змозі прогнозувати величини теплоємностей газоподібних речовин зі складними молекулами і пояснювати залежність теплоємності газів від температури. Відповідь на ці питання дає квантова теорія теплоємності газів, яку ми не розглядатимемо.

Висновок, який випливає зі сказаного вище, полягає в наступному: *чим складніша молекула газу, тим більше ступенів свободи вона має. Це призводить, по-перше, до зростання теплоємності газу і, по-друге, до більш суттєвої її залежності від температури.*

Цей висновок наочно ілюструє рис. 3.2, на якому наведено температурні залежності теплоємності деяких газів.

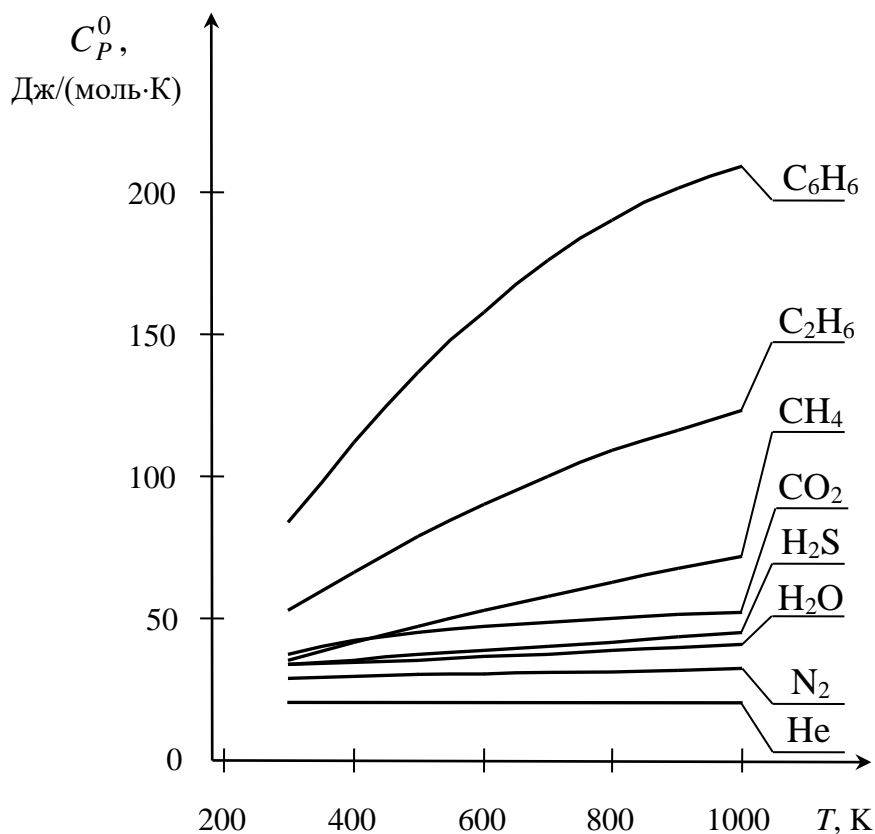


Рис. 3.2. Температурні залежності стандартної молярної ізобарної теплоємності деяких газів

3.6. Теплоємність твердих речовин

У 1819 році Дюлонг та Пті експериментально виявили, що *ізохорна теплоємність багатьох одноатомних твердих речовин є однаковою і складає приблизно 25 Дж/(моль·К).*

Правило Дюлонга та Пті можна обґрунтувати теоретично, якщо розглянути кристал, що містить 1 моль атомів, які беруть участь переважно в коливальному русі. Можна вважати, що кожен атом в решітці коливається навколо деяких фіксованих у просторі положень рівноваги за трьома взаємно перпендикулярними напрямками. Згідно з класичною теорією теплоємності одноатомних твердих речовин, число коливальних ступенів свободи кристала дорівнює 3. Як було зазначено раніше при

досліджені теплоємності газів, на один ступінь свободи коливального руху припадає енергія, яка складає RT . Тоді середня коливальна енергія 1 моля кристала дорівнює $U_{\text{кол.}} = 3RT$, звідки ізохорна теплоємність одноатомних твердих речовин за сталого об'єму становить:

$$C_V \cong \frac{dU_{\text{кол.}}}{dT} = 3R \approx 24,9 \quad \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (3.16)$$

Таким чином, класична теорія теплоємності одноатомних твердих речовин дає приблизно таке саме значення молярної ізохорної теплоємності, що і правило Дюлонга та Пті.

Ізобарну теплоємність речовин з атомною кристалічною решіткою можна розрахувати за емпіричним рівнянням:

$$C_P = C_V + 0,0214 C_V^2 \frac{T}{T_{\text{пл.}}} = C_V \left(1 + 0,0214 C_V \frac{T}{T_{\text{пл.}}} \right), \quad (3.17)$$

де $T_{\text{пл.}}$ – температура плавлення речовини. Рівняння (3.17) задовільно передає зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями.

Говорячи про задовільний збіг результатів практичних та теоретичних досліджень теплоємності простих твердих речовин, слід зауважити, що ні правило Дюлонга та Пті, ні класична теорія теплоємності одноатомних твердих тіл не пояснюють, чому внаслідок зниження температури теплоємність твердих речовин стрімко зменшується і при $T \rightarrow 0$ $\lim C_V = 0$, а в результаті збільшення температури вона зазвичай зростає пропорційно температурі. Так само вони не в змозі дати пояснення стосовно існування простих речовин, для яких зазначені закономірності не виконуються. Крім того, класична теорія теплоємності твердих тіл не враховує природи атомів, будови речовини, а також того, в якому стані вона перебуває: кристалічному чи аморфному.

Подальший розвиток теоретичні дослідження теплоємності

одноатомної кристалічної речовини набули спочатку в роботах Ейнштейна, а потім Дебая, які започаткували квантову теорію теплоємності твердих тіл. Рівняння, що вивів Дебай для теплоємності твердої речовини, у ряді випадків дає результати, які непогано збігаються з експериментальними. Для більш детального ознайомлення з квантовою теорією твердої речовини можна звернутися до відповідного підручника, наведеного у списку рекомендованої літератури.

На відміну від одноатомних твердих речовин, для яких теорії теплоємності, хоча й недосконалі, але все ж існують, для твердих сполук на теперішній час жодної задовільної теорії теплоємності немає. За відсутності експериментальних даних для оцінювання значення теплоємності твердих хімічних сполук користуються емпіричним правилом Неймана – Коппа (правило адитивності), згідно з яким *молярна теплоємність складних речовин у кристалічному стані дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів з урахуванням їх кількості в молекулі:*

$$C_P = \sum (C_{P,i} \cdot n_i), \quad (3.18)$$

де $C_{P,i}$ – атомна теплоємність елементу i , n_i – кількість атомів i -го елементу в молекулі речовини. При цьому ізобарну теплоємність атомів металів, крім берилію, а також інших елементів, починаючи з калію, вважають рівною приблизно 26 Дж/(моль·К), а для неметалів використовують наведені у табл. 3.2 дані.

Таблиця 3.2. – Атомні теплоємності деяких неметалів

Елемент	C	H	N	B	O	Si	F	S	P
C_P , Дж/(моль·К)	7,53	9,62	11,3	11,7	16,7	20,1	20,9	22,6	23,0

Приклад 3 - 1. Визначити за правилом адитивності Неймана – Коппа ізобарну молярну теплоємність кристалічних PbBr_2 та PbCO_3 .

Розв'язок. Враховуючи те, що молекула PbBr_2 складається з трьох атомів, кожен з яких має теплоємність ≈ 26 Дж/(моль·К), обчислюємо ізобарну теплоємність речовини за рівнянням (3.18):

$$C_p \approx 3 \cdot 26 = 78 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

За довідниковими даними ізобарна теплоємність PbBr_2 за стандартних умов становить 80,5 Дж/(моль·К). Розбіжність складає 3 %.

Для PbCO_3 на основі правила адитивності, використовуючи дані табл. 3.2, знаходимо:

$$C_p \approx 26 + 7,53 + 3 \cdot 16,7 = 83,63 \text{ Дж/(моль·К)},$$

а за довідником – 87,45 Дж/(моль·К). Відносна похибка визначення наближеного значення C_p у порівнянні з довідниковим становить приблизно 4 %.

3.7. Теплоємність рідин

Теплоємність рідких речовин залежить від їх хімічного складу, структури та температури. Залежність теплоємності рідин від зазначених чинників не можна описати теоретично, оскільки відсутня досконала теорія рідкого стану.

Для обчислення теплоємності висококиплячих неорганічних рідин, таких як розтопи BeO , BeCl_2 , MgBr_2 та інших, користуються емпіричним правилом на кшталт правила адитивності для твердих тіл, запропонованим Келлі:

$$C_p = 32,43 \cdot n, \quad (3.19)$$

де n – число атомів, що входять до складу молекули неорганічної рідини.

Існує також низка методів для наближеного розрахунку молярних теплоємностей органічних рідин. Серед них найпоширенішим є метод, заснований на використанні атомно-групових складових теплоємності, які було отримано з аналізу експериментальних даних великої кількості органічних сполук. У відповідності до цього методу молярна теплоємність, наприклад, оцтової кислоти складається з теплоємностей атомних груп $-\text{CH}_3$ та $-\text{COOH}$, які дорівнюють 41,32 Дж/(моль·К) та 79,91 Дж/(моль·К), відповідно. Звідси для рідкої CH_3COOH

$$C_p = 41,32 + 79,91 = 121,23 \text{ Дж/(моль·К)},$$

що дуже добре збігається з довідниковим значенням C_p оцтової кислоти для стандартних умов, яке становить 123,43 Дж/(моль·К). Значення атомно-групових складових теплоємності органічних рідин наведено в довідниках.

3.8. Залежність теплоємності речовини від температури

У переважній більшості випадків у межах одного агрегатного стану теплоємність речовини внаслідок збільшення температури зростає. Винятком з цього правила є одноатомні гази, за властивостями наближені до ідеальних, теплоємність яких практично не залежить від температури. Нагадаємо, що це інертні (благородні) гази, пара лужних металів та ртуті. Найбільш складна температурна залежність теплоємності спостерігається у твердій речовини.

При фазових переходах теплоємність змінюється стрибкоподібно. Внаслідок плавлення вона може як зростати, що характерно для більшості речовин, так і зменшуватись, а при кипінні та випаровуванні – тільки зменшуватись. Тобто зміна теплоємності внаслідок переходу речовини з твердого в рідкий стан може бути як додатною, так і від'ємною

($\Delta C_{P, \text{плав.}} > 0$ або < 0), а її зміна при переході рідини в пару завжди від'ємна ($\Delta C_{P, \text{вип.}} < 0$).

На рис. 3.3 наведено узагальнену залежність теплоємності речовини від температури.

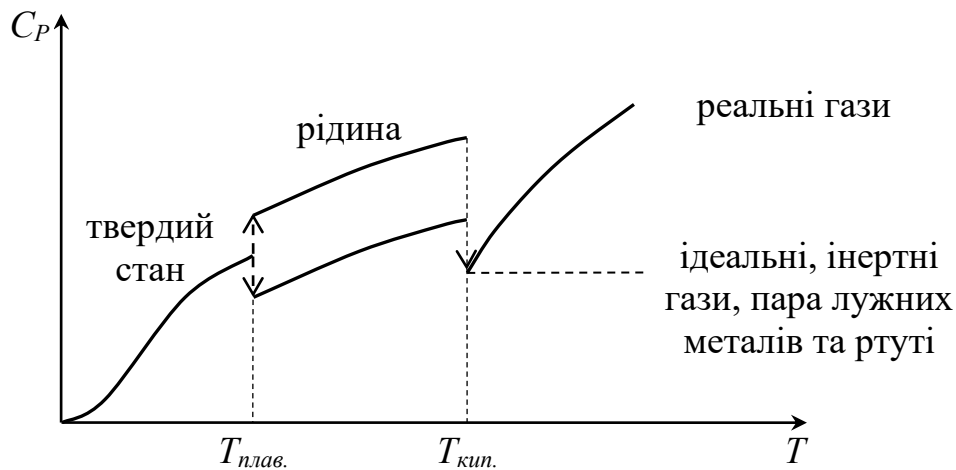


Рис.3.3. Температурна залежність теплоємності речовини

Значення теплоємностей речовин, які беруть участь у процесах за різних температур, необхідні для багатьох термодинамічних розрахунків. Їх або визначають експериментально, або обчислюють теоретично.

Експериментальні залежності істинної теплоємності (зазвичай молярної ізобарної, Дж/(моль·К)) речовин від температури описують інтерполяційними рівняннями:

для неорганічних речовин

$$C_P = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (3.20)$$

для органічних речовин

$$C_P = a + bT + cT^2. \quad (3.21)$$

Рівняння (3.20) та (3.21) слід розглядати як емпіричні і використовувати їх тільки в певному температурному інтервалі, як

правило, від 298 К до температури, зазначеної в довіднику для даної речовини.

Коефіцієнти a, b, c', c у наведених многочленах визначають на основі математичної обробки експериментальних даних температурних залежностей теплоємностей. Їх можна застосовувати для визначення C_p речовини за будь-якої температури, що лежить у межах зазначеного в довіднику температурного інтервалу. Слід розуміти, що коефіцієнти інтерполяційних рівнянь не мають фізичного змісту. Наприклад, коефіцієнт a не можна вважати теплоємністю речовини при 0 К. Але кожен з цих коефіцієнтів має свою розмірність:

a – Дж/(моль·К); b – Дж/(моль·К²); c – Дж/(моль·К³); c' – (Дж·К)/моль.

Для газоподібних речовин коефіцієнти рівнянь (3.20) та (3.21) можна обчислити на основі значень ізобарної теплоємності, розрахованих квантово-статистичним методом.

Характер температурної залежності теплоємності речовини можна встановити, якщо проаналізувати дані про коефіцієнти a, b, c' та c , які наведено в таблицях термодинамічних величин багатьох довідників. Якщо в рівняннях (3.20) та (3.21) наявні всі коефіцієнти, то залежність теплоємності речовини від температури нелінійна. У випадку, коли коефіцієнти c або c' дорівнюють нулю, теплоємність речовини лінійно залежить від температури:

$$C_p = a + bT. \quad (3.22)$$

Теплоємність лінійно зростає, якщо в рівнянні (3.22) $b > 0$, і так само зменшується, якщо $b < 0$. Останній варіант зустрічається доволі рідко. До речовин, теплоємність яких внаслідок збільшення температури спадає за лінійним законом, належать, наприклад, $\text{NaOH}_{(\text{рід.})}$, $\text{Pb}_{(\text{рід.})}$ і, як це не дивно, газоподібний PbS (в інтервалі температур 1609 – 2400). Серед органічних

сполук таких речовин немає. І, нарешті, якщо всі коефіцієнти, крім a , дорівнюють нулю, то теплоємність не залежить від температури.

У довідниках наведено коефіцієнти інтерполяційних рівнянь, які описують температурну залежність ізобарної теплоємності за умови стандартного тиску, тому теплоємність, що розраховують за цими рівняннями, позначають C_p^0 .

Приклад 3 - 2. Записати рівняння температурної залежності істинної стандартної теплоємності оксиду карбону (II) та етану і обчислити C_p^0 цих речовин за $T = 1000$ К.

Розв'язок. Випишемо з довідника коефіцієнти рівнянь (3.20) та (3.21) для розрахунку C_p^0 зазначених речовин.

Таблиця 3.3. – Значення коефіцієнтів для обчислення теплоємності речовини

Речовина	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	Температурний інтервал
CO (г.)	28,41	4,10	- 0,46	-	298 – 2500
C ₂ H ₆ (г.)	5,75	175,11	-	- 57,85	298 – 1500

Звертаємо увагу на те, що підставляючи коефіцієнти b , c та c' в рівняння температурної залежності теплоємності, потрібно змінити знак показника степеня множника 10 на протилежний.

Для CO маємо:

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

За цим рівнянням можна розраховувати істинну ізобарну теплоємність CO в температурному інтервалі 298 – 2500 К, що впливає з даних табл. 3.3. Якщо $T = 1000$ К:

$$C_{p(CO)}^0 = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 - 0,46 \cdot 10^5 \cdot 1000^{-2} = 32,46 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Для порівняння стандартна ізобарна теплоємність СО за стандартної температури складає 29,14 Дж/(моль·К).

Для етану рівняння (3.21) має вигляд:

$$C_{P(C_2H_6)}^0 = 5,75 + 175,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 57,85 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Ним можна користуватися в інтервалі температур 298 – 1500 К. За $T = 1000$ К $C_{P(C_2H_6)}^0 = 123,01$ Дж/(моль·К), а при 298 К – 52,64 Дж/(моль·К).

Як бачимо, внаслідок зростання температури від 298 К до 1000 К ізобарна теплоємність СО збільшується приблизно на 11 %, в той час як у етану вона зростає більш, ніж удвічі.

3.9. Визначення середньої теплоємності в заданому інтервалі температур

В багатьох термодинамічних розрахунках замість істинної теплоємності речовин використовують її середнє значення. Ці дані також наведено в довідниках. Тому цікаво дізнатися яким чином розраховують середню теплоємність простих речовин та сполук.

Згадаємо рівняння (3.3) і запишемо його для ізобарної теплоємності:

$$\overline{C_P} = \frac{Q_P}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT. \quad (3.23)$$

Визначити $\overline{C_P}$ можна графічно та аналітично.

Графічний спосіб розв'язку рівняння (3.23)

Якщо відомо значення істинної теплоємності речовини за декількох температур, то середню теплоємність зручніше визначати графічно. На рис. 3.4 температурну залежність теплоємності представлено кривою АВ.

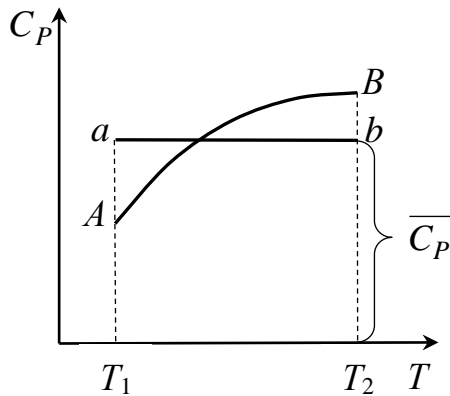


Рис. 3.4. Графічне визначення середньої ізобарної теплоємності

Кількість теплоти Q_P , що витрачається на нагрівання речовини від T_1 до T_2 , визначається величиною інтегралу $\int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ в рівнянні (3.23), яка в свою чергу являє собою площу фігури T_1ABT_2 під кривою AB . Середня теплоємність $\overline{C_P}$ є висотою

прямокутника T_1abT_2 з основою T_1T_2 , площа якого дорівнює площі T_1ABT_2 .

Звідси $\overline{C_P} = \frac{S_{T_1abT_2}}{\Delta T}$.

Аналітичний спосіб розв'язку рівняння (3.23)

Для визначення середньої ізобарної теплоємності речовини в заданому температурному інтервалі можна використовувати різні математичні прийоми.

Середню ізобарну теплоємність можна визначити, якщо спочатку обчислити кількість теплоти $Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$, яка необхідна для нагрівання речовини від T_1 до T_2 . Розрахунок Q_P залежить від того, чи змінюється теплоємність речовини при нагріванні. Розглянемо можливі випадки:

1) якщо $C_P = const \neq f(T)$, маємо:

$$Q_P = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = C_P(T_2 - T_1) = C_P \Delta T. \quad (3.24)$$

Приклад 3 - 3. Визначити кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 моля аргону від 300 К до 500 К за умови сталого тиску.

Розв'язок. Згідно з рівняннями (3.13) та (3.24)

$$Q_P = \Delta H = \frac{5}{2}R(500 - 300) = 500R \approx 4160 \text{ Дж} = 4,16 \text{ кДж};$$

2) якщо $C_P = f(T)$, то:

а) для неорганічної речовини, для якої виконується рівняння (3.20), отримуємо:

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \quad (3.25)$$

б) для органічної речовини, температурна залежність теплоємності якої описується рівнянням (3.21), маємо:

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3). \quad (3.25 \text{ а})$$

Середню теплоємність речовини в інтервалі температур $\Delta T = T_2 - T_1$ визначаємо за формулою (3.23) діленням обчисленої кількості теплоти Q_P на ΔT .

Якщо рівняння (3.25) та (3.25 а) поділити згідно з (3.23) на ΔT , отримуємо вирази, за допомогою яких можна одразу визначати середню теплоємність речовини $\overline{C_P}$ в інтервалі температур $T_1 - T_2$:

а) для неорганічних речовин

$$\overline{C_P} = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c'}{T_1 T_2}; \quad (3.26)$$

б) для органічних речовин

$$\overline{C_P} = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_1^2 + T_1 T_2 + T_2^2). \quad (3.26 \text{ а})$$

Приклад 3 - 4. Визначити середню ізобарну молярну теплоємність CO в інтервалі температур 298 – 1000 К двома методами.

Розв'язок. Використовуючи дані прикладу 3 – 2 та рівняння (3.25), запишемо:

$$Q_P = \Delta H = \int_{298}^{1000} (28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = 28,41(1000 - 298) + \frac{4,1 \cdot 10^{-3}}{2} (1000^2 - 298^2) + 0,46 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = 21703 \text{ Дж},$$

$$\text{Звідки} \quad \overline{C_{P(CO)}} = \frac{21703}{1000 - 298} = 30,92 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

За рівнянням (3.26)

$$\overline{C_{P(CO)}} = 28,41 + \frac{4,1 \cdot 10^{-3}}{2} (1000 - 298) - \frac{0,46 \cdot 10^5}{298 \cdot 1000} = 30,92 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Якщо теплоємність речовини змінюється з температурою за лінійним законом, то її середнє значення в певному інтервалі температур дорівнює середньому арифметичному теплоємностей на початку та в кінці температурного інтервалу.

3.10. Зміна теплоємності системи внаслідок хімічної реакції та фазових переходів, її залежність від температури

Зміна теплоємності внаслідок перебігу реакції $aA + bB = eE + fF$ за умови $T = const$ та $P = const$ (1 атм) обчислюється за формулою:

$$\Delta C_{P \text{ x.p.}}^0 = (eC_{P,E}^0 + fC_{P,F}^0) - (aC_{P,A}^0 + bC_{P,B}^0), \quad (3.27)$$

або у загальному вигляді:

$$\Delta C_{P \text{ x.p.}}^0 = \sum (n_i C_{P,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i C_{P,i}^0)_{\text{вих.реч.}}, \quad (3.27 \text{ а})$$

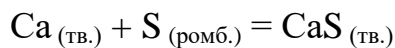
де n_i – стехіометричний коефіцієнт компоненту i в рівнянні реакції.

Отже, зміна теплоємності внаслідок перебігу реакції дорівнює різниці суми теплоємностей продуктів реакції та суми теплоємностей вихідних речовин з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.

На відміну від теплоємності індивідуальної речовини, яка завжди є додатною величиною, зміна теплоємності внаслідок перебігу реакції ΔC_p^0 може набувати будь-яких значень, тобто бути > 0 , < 0 , $= 0$.

На підставі відомостей про теплоємність речовин, які було наведено в розділах 3.5 – 3.7, можна припустити, що $\Delta C_p \approx 0$, коли:

а) процес перебігає у конденсованій системі (за участю твердих і рідких речовин). Зроблене припущення базується на правилі адитивності Неймана – Коппа. Згідно з цим правилом, наприклад, для реакції

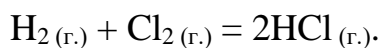


можна прогнозувати відсутність зміни теплоємності системи при переході від вихідних речовин до продуктів. Розрахунок ΔC_p^0 внаслідок цієї реакції за стандартних умов з використанням довідникових даних дає

$$\Delta C_p^0 = C_{p(CaS)}^0 - (C_{p(Ca)}^0 + C_{p(S)}^0) = 49,49 - (26,36 + 22,68) = 0,45 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Така маленька зміна теплоємності внаслідок перебігу реакції виправдовує зроблене припущення.

б) в реакції беруть участь гази з однаковою кількістю атомів в молекулах, число молей яких внаслідок процесу не змінюється:



Якщо вважати гази ідеальними, то на підставі рівняння (3.14 а) можна записати

$$\Delta C_p = 2 \cdot \frac{7}{2} R - \left(\frac{7}{2} R + \frac{7}{2} R \right) = 0.$$

Однак насправді зміна теплоємності в результаті цієї реакції складає:

$$\Delta C_P^0 = 2C_{P(HCl)}^0 - (C_{P(H_2)}^0 + C_{P(Cl_2)}^0) = 2 \cdot 29,14 - (28,83 + 33,93) = -4,48 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Тобто, в цьому випадку припущення про відсутність зміни теплоємності в результаті перебігу реакції є неточним.

Внаслідок фазових переходів зміна теплоємності визначається як різниця теплоємностей кінцевої та вихідної фаз:

$$\Delta C_{P(\phi.n.)} = C_{P(\Phi_2)} - C_{P(\Phi_1)}. \quad (3.28)$$

Наприклад, для процесу випаровування води, який можна представити як $H_2O_{(рід.)} = H_2O_{(пара)}$:

$$\Delta C_{P(вип.)} = C_{P(H_2O, пара)} - C_{P(H_2O, рід.)}.$$

Для процесу плавлення

$$\Delta C_{P(пл.)} = C_{P(рід.)} - C_{P(тв.)}.$$

Зміна теплоємності внаслідок перебігу хімічної реакції ΔC_P^0 залежить від температури. Ця залежність для реакції за участю органічних та неорганічних речовин описується рівнянням:

$$\Delta C_P^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (3.29)$$

де

$$\left. \begin{aligned} \Delta a &= \sum (n_i a_i)_{\text{прод.}} - \sum (n_i a_i)_{\text{вих. реч.}}, \\ \Delta b &= \sum (n_i b_i)_{\text{прод.}} - \sum (n_i b_i)_{\text{вих. реч.}}, \\ \Delta c &= \sum (n_i c_i)_{\text{прод.}} - \sum (n_i c_i)_{\text{вих. реч.}}, \\ \Delta c' &= \sum (n_i c'_i)_{\text{прод.}} - \sum (n_i c'_i)_{\text{вих. реч.}} \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

Приклад виводу рівняння (3.29) наведено далі (див. приклад 3 – 5 в розділі 3.12).

Рівняння (3.29) описує не тільки температурну зміну ΔC_P^0 хімічної реакції, але і відповідну зміну ΔC_P^0 фазових переходів. У досліджуваному

температурному інтервалі ΔC_p^0 процесу може змінюватися по-різному. По-перше, це може бути або лінійна, або поліноміальна залежність. По-друге, знак ΔC_p^0 може залишатися незмінним, а може змінюватися на протилежний. Характер температурної зміни зазначеної властивості залежить від природи речовин, які беруть участь у процесі.

3.11. Залежність теплового ефекту процесу від температури. Рівняння Кірхгофа

У довідниках зазвичай наведено стандартні теплоти утворення або згоряння речовин за стандартної температури. Вочевидь за цими даними, користуючись двома наслідками закону Гесса, можна обчислювати теплові ефекти реакцій тільки за температури 298 К. Для того, щоб мати можливість визначати теплові ефекти хімічних процесів за будь-якої іншої температури, необхідно знати характер температурної залежності цього енергетичного параметра. Зробити це можна за допомогою так званого температурного коефіцієнта теплового ефекту процесу.

Температурним коефіцієнтом теплового ефекту процесу називають зміну теплового ефекту, яка відповідає зміні температури на 1 К. З математичної точки зору температурний коефіцієнт теплового ефекту – це частинна похідна теплового ефекту по температурі, тобто для ізобарного процесу він має вигляд $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P$, а для ізохорного – $\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V$.

За умови сталого тиску або сталого об'єму, коли тепловий ефект залежить тільки від температури, частинні похідні можна замінити повними. Враховуючи це, а також те, що оператори Δ і ∂ мають комутативні властивості, а саме $(\partial(\Delta x) = \Delta(\partial x))$, для процесів, що відбуваються за $P = const$ або $V = const$, запишемо наступне:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta \left(\frac{dH}{dT} \right) = \Delta C_p, \quad (3.31)$$

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta \left(\frac{dU}{dT} \right) = \Delta C_v. \quad (3.32)$$

Співвідношення (3.31) та (3.32) були вперше виведені у 1858 році Кірхгофом, тому їх називають **рівняннями Кірхгофа**. З них випливає, що *температурний коефіцієнт теплового ефекту процесу (реакції, фазового переходу, розчинення тощо) дорівнює зміні теплоємності системи внаслідок його перебігу*. Іноді це формулювання називають законом Кірхгофа.

Досліджуючи температурну залежність теплових ефектів, частіше використовують рівняння (3.31), оскільки більшість хімічних реакцій та інших фізико-хімічних процесів перебігають за сталого тиску. Тому подалі ми розглядатимемо і аналізуватимемо тільки рівняння (3.31), пам'ятаючи про те, що так само можна поводитись і з рівнянням (3.32).

І перший важливий висновок, який можна зробити з аналізу диференціального рівняння (3.31), полягає в тому, що *характер температурної залежності теплового ефекту процесу обумовлений першочергово знаком ΔC_p* .

Проаналізуємо рівняння Кірхгофа і підтвердимо цей висновок.

Отже, якщо $\Delta C_p > 0$, то і $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$. Це означає, що внаслідок збільшення температури ΔH також збільшується (якщо похідна функції додатна, то функція зростає внаслідок зростання аргументу). Це стосується впливу температури на зміну ентальпії ΔH . Щодо теплового ефекту, то для ендотермічних реакцій він зростає, а для екзотермічних – зменшується (при підвищенні температури кількість виділеної теплоти стає меншою,

див. рис. 3.5. а). Якщо $\Delta C_p > 0$ і $\Delta C_p = const$, то зростання ΔH внаслідок підвищення температури відбувається за лінійним законом.

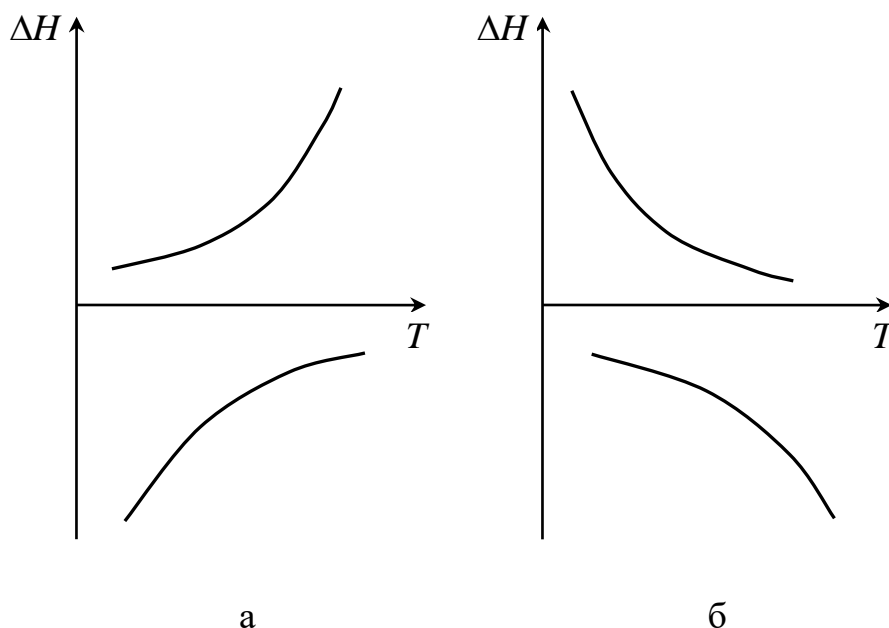


Рис. 3.5. Деякі температурні залежності теплового ефекту:

а) $\Delta C_p > 0$; б) $\Delta C_p < 0$

За умови $\Delta C_p < 0$ величина $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$, тобто внаслідок зростання температури ΔH зменшується ($\Delta H = f(T)$ – функція спадаюча). Тепловий ефект ендотермічного процесу при підвищенні температури в даному випадку зменшується, а екзотермічного – збільшується (кількість теплоти, що виділяється, зростає (рис. 3.5. б)). Якщо $\Delta C_p < 0$ і $\Delta C_p = const$, то ΔH лінійно зменшується внаслідок збільшення температури.

І, нарешті, якщо $\Delta C_p = 0$, то $\Delta H = const$. Отже тепловий ефект процесу не залежить від температури.

Зустрічаються реакції, у яких ΔC_p внаслідок підвищення температури змінює знак (див. далі приклад 3 – 5, рис. 3.6). Це пояснюється тим, що сумарні теплоємності вихідних речовин та продуктів реакції по-різному

залежать від температури. В одному температурному інтервалі сумарна теплоємність продуктів реакції може бути більшою за сумарну теплоємність вихідних речовин і згідно з рівнянням (3.27 а) $\Delta C_p > 0$, а в іншому – навпаки, і тоді $\Delta C_p < 0$. У таких випадках на залежностях $\Delta H = f(T)$ з'являються екстремуми. Якщо знак ΔC_p змінюється з плюса на мінус, то на графіку температурної залежності теплового ефекту спостерігається екстремум – максимум, який відповідає нульовому значенню ΔC_p (див. приклад 3 – 5, рис. 3.7). У разі, коли внаслідок збільшення температури значення ΔC_p змінюються з від'ємних на додатні, температурна залежність теплового ефекту має екстремум – мінімум при температурі, за якої $\Delta C_p = 0$.

3.12. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за будь-якої температури

За допомогою диференціальних рівнянь Кірхгофа (3.31) та (3.32) можна лише аналізувати характер температурної залежності теплового ефекту процесу. Для його обчислення за будь-якої температури потрібно ці рівняння представити в інтегральній формі. Після інтегрування рівняння (3.31) у межах від T_1 до T_2 отримаємо:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (3.33)$$

або

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (3.34)$$

Якщо за умови стандартного тиску прийняти $T_1 = 298 \text{ К}$, а $T_2 = T$, то

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT. \quad (3.34 \text{ а})$$

Рівняння (3.34) та (3.34 а) відображають температурну залежність ізобарного теплового ефекту. Аналогічні вирази можна отримати і для теплового ефекту процесу за сталого об'єму інтегруванням рівняння (3.32). Користуючись наведеними рівняннями, слід мати на увазі, що в температурному інтервалі $T_1 - T_2$ або $298 - T$ не повинно бути фазових перетворень речовин, які беруть участь у реакції.

Визначати тепловий ефект за заданої температури за рівнянням (3.34 а) можна з різним ступенем точності:

а) якщо є підстави вважати $\Delta C_P^0 = 0$, то можна стверджувати, що тепловий ефект не залежить від температури, тобто $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 = const$;

б) у невеликому температурному інтервалі в першому наближенні можна знехтувати температурною зміною ΔC_P^0 і, враховуючи те, що $\Delta C_P^0 = const = \Delta C_{P,298}^0$, записати рівняння (3.34 а) у вигляді:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 (T - 298); \quad (3.35)$$

в) при точному обчисленні слід враховувати температурну залежність ΔC_P^0 . Підставляючи під знак інтегралу замість ΔC_P^0 вираз (3.29), матимемо:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT. \quad (3.36)$$

Після інтегрування рівняння (3.36) отримаємо:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned} \quad (3.37)$$

При розрахунках за рівнянням (3.37) доволі часто виникає потреба обчислення теплового ефекту за декількох температур. Щоб кожного разу не визначати різниці температурних функцій у дужках, для спрощення розрахунків усі складові в рівнянні (3.37), що стосуються температури 298 К, об'єднують у сталу інтегрування ΔH_0^0 :

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{3} 298^3 + \frac{\Delta c'}{298}. \quad (3.38)$$

При обчисленні сталої інтегрування за рівнянням (3.38) значення ΔH_{298}^0 повинно бути виражено у Дж/моль.

Підставляючи вираз (3.38) у рівняння (3.37), отримуємо залежність теплового ефекту реакції від температури у вигляді:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}. \quad (3.39)$$

Приклад 3 - 5. Навести у вигляді рівнянь (3.29) і (3.39) температурні залежності зміни теплоємності та стандартного ізобарного теплового ефекту реакції $\text{CH}_4(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$; обчислити ΔC_P^0 та ΔH_T^0 в інтервалі температур 298 – 1000 К і побудувати відповідні графіки.

Розв'язок. Спочатку виписуємо з довідника необхідні дані:

Таблиця 3.4. – Термодинамічні властивості деяких речовин

Речовина	$\Delta H_f^0, 298$, кДж/моль	$C_{P, 298}^0$, Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C_P^0 = f(T)$				Температурний інтервал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	
CO ₂ (г.)	- 393,51	37,11	44,14	9,04	- 8,54	-	298 – 2500
H ₂ O (г.)	- 241,81	33,61	30,00	10,71	0,33	-	298 – 2500
CH ₄ (г.)	- 74,85	35,71	14,32	74,66	-	-17,43	298 – 1500
O ₂ (г.)	0	29,37	31,46	3,39	- 3,77	-	298 – 3000

Визначаємо за рівнянням (2.23) тепловий ефект реакції за стандартної температури:

$$\Delta H_{298}^0 = -393,51 + 2 \cdot (-241,81) - ((-74,85) + 2 \cdot 0) = -802,28 \text{ кДж/моль.}$$

Обчислюємо за формулами (3.30) алгебраїчні суми Δa , Δb , $\Delta c'$, Δc :

$$\Delta a = (44,14 + 2 \cdot 30,00) - (14,32 + 2 \cdot 31,46) = 26,9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta b = ((9,04 + 2 \cdot 10,71) - (74,66 - 2 \cdot 3,39)) \cdot 10^{-3} = -50,98 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К}^2);$$

$$\Delta c' = ((-8,54 + 2 \cdot 0,33) - 2 \cdot (-3,77)) \cdot 10^5 = -0,34 \cdot 10^5 \text{ Дж}\cdot\text{К/моль};$$

$$\Delta c = 0 - (-17,43) \cdot 10^{-6} = 17,43 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К}^3);$$

Виражаємо температурну залежність ΔC_p^0 у вигляді рівняння (3.29):

$$\Delta C_p^0 = 26,9 - 50,98 \cdot 10^{-3} \cdot T + 17,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,34 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

і розраховуємо за цим рівнянням значення ΔC_p^0 за декількох температур.

Результати зводимо в табл. 3.5:

Таблиця 3.5. – Залежність ΔC_p^0 реакції від температури

T, К	298	400	500	600	700	800	900	1000
ΔC_p^0 , Дж/(моль·К)	12,87	9,08	5,63	2,49	-0,31	-2,78	-4,91	-6,68

Слід зазначити, по-перше, що отримане рівняння дозволяє проводити розрахунки ΔC_p^0 тільки в температурному інтервалі 298 – 1500 К, який відповідає мінімальному діапазону температур в табл. 3.4 (див. останній стовпчик). По-друге, обчислене за цим рівнянням значення ΔC_p^0 при 298 К відрізняється від розрахованого за довідниковими даними $C_{p,298}^0$ для кожної наведеної у таблиці речовини:

$$\Delta C_{p,298}^0 = (37,11 + 2 \cdot 33,61) - (35,71 + 2 \cdot 29,37) = 9,88 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Ця різниця пояснюється тим, що більшість апроксимаційних рівнянь дають для граничних точок інтервалу, в межах якого проводиться апроксимація, значення параметрів з суттєвою похибкою.

За даними табл. 3.5 будемо графік $\Delta C_p^0 = f(T)$ (рис. 3.6).

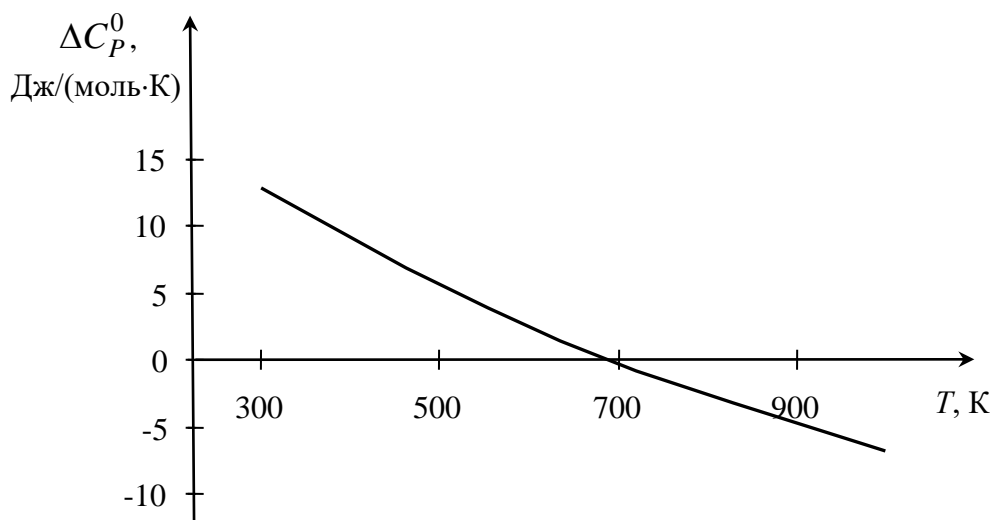


Рис. 3.6. Температурна залежність зміни теплоємності внаслідок реакції

Як видно з табл. 3.5 та рис. 3.6, внаслідок зростання температури ΔC_p^0 зменшується і набуває нульового значення приблизно при 690 К. Для точного розрахунку температури, за якої $\Delta C_p^0 = 0$, потрібно розв'язати рівняння температурної залежності зміни теплоємності внаслідок реакції, підставляючи в нього нульове значення ΔC_p^0 . На основі проведеного в розділі 3.11 аналізу рівняння Кірхгофа можна очікувати наявність за такої самої температури екстремуму – максимуму на температурній залежності ΔH_T^0 .

Підставляючи розраховані величини ΔH_{298}^0 , Δa , Δb , $\Delta c'$ та Δc в рівняння (3.38), визначаємо сталу інтегрування ΔH_0^0 :

$$\Delta H_0^0 = -802280 - 26,9 \cdot 298 + 25,49 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 5,81 \cdot 10^{-6} \cdot 298^3 - \frac{0,34 \cdot 10^5}{298} = -808300 \text{ Дж/моль}$$

і записуємо температурну залежність теплового ефекту реакції у вигляді рівняння (3.39)

$$\Delta H_T^0 = -808300 + 26,9 \cdot T - 25,49 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,81 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + \frac{0,34 \cdot 10^5}{T}.$$

Відтак, ми отримали вираз, який дозволяє зручно проводити розрахунки теплового ефекту досліджуваної реакції в температурному інтервалі 298 – 1500 К.

Обчислимо за цим рівнянням ΔH^0 за різних температур. Результати зводимо в табл. 3.6:

Таблиця 3.6. – Залежність ΔH_T^0 реакції від температури

$T, \text{ К}$	298	400	500	600	700	800	900	1000
$\Delta H_T^0,$ кДж/моль	- 802,3	- 801,2	- 800,4	- 800,0	- 799,9	- 800,1	- 800,5	- 801,0

За даними табл. 3.6 будуємо графік залежності $\Delta H_T^0 = f(T)$ (рис. 3.7). Характер температурної зміни теплового ефекту повністю відповідає зробленим раніше висновкам. Максимум на кривій $\Delta H_T^0 = f(T)$ спостерігається при температурі, за якої температурна залежність ΔC_P^0 перетинає вісь абсцис, тобто коли $\Delta C_P^0 = 0$ (див. рис. 3.6).

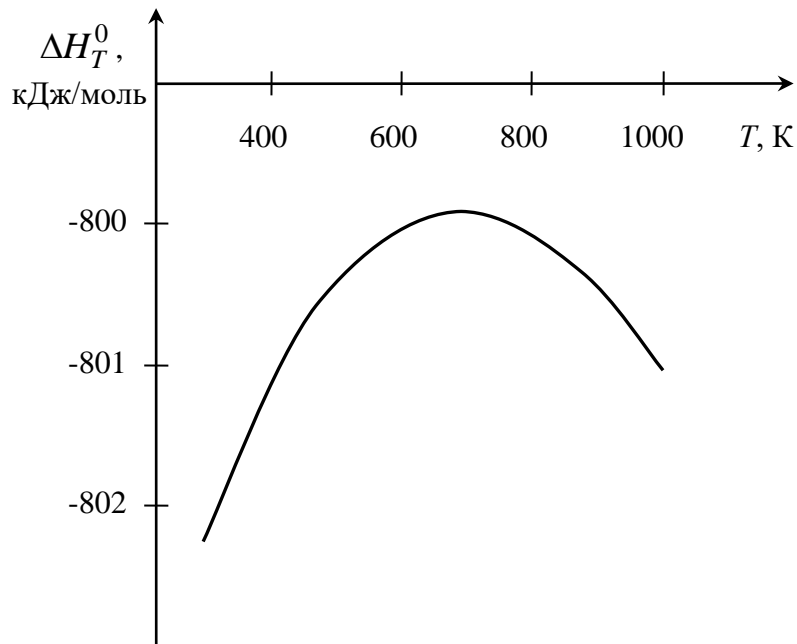


Рис. 3.7. Температурна залежність теплового ефекту реакції

3.13. Залежність теплових ефектів фазових переходів від температури

Закон Кірхгофа є справедливим не тільки для хімічних реакцій, але й для фазових переходів. Наприклад, температурна залежність теплового ефекту ізобарного переходу речовини з однієї фази до іншої описується рівнянням:

$$\frac{d\Delta H_{(ф.н.)}}{dT} = \Delta C_{P(ф.н.)}. \quad (3.40)$$

Аналізуючи рівняння (3.40), можна робити висновки стосовно температурної зміни теплового ефекту певного фазового перетворення. Як вже зазначалося, внаслідок плавлення теплоємність речовини може і зростати, і зменшуватись. Якщо теплоємність при плавленні зростає, то $\Delta C_{P(пл.)} > 0$. Тоді теплота плавлення $\Delta H_{пл.}$ зростатиме внаслідок

збільшення температури. Якщо теплоємність речовини внаслідок плавлення зменшується, тобто $\Delta C_{P(nl.)} < 0$, то $\Delta H_{nl.}$ зменшуватиметься при збільшенні температури.

Оскільки внаслідок випаровування теплоємність речовини завжди зменшується, відповідно $\Delta C_{P(vap.)} < 0$, тому при зростанні температури теплота випаровування $\Delta H_{vap.}$ стає меншою.

Розрахунок теплового ефекту процесу фазового переходу за будь-якої температури проводиться аналогічно обчисленню відповідного теплового ефекту реакції (див. приклад 3 – 5).

3.14. Калориметрія

Калориметрія – це експериментальний метод, який застосовують у термохімії для визначення теплоємності речовин, теплових ефектів різних фізико-хімічних процесів: хімічних реакцій, фазових перетворень, розчинення, розведення розчинів, змочування, набухання тощо.

3.14.1. Методика калориметричних вимірів

Експериментальні термохімічні дослідження проводять в калориметрах або в калориметричних бомбах. Конструкції цих пристроїв залежать від особливостей досліджуваних явищ (тривалості процесу, величини теплового ефекту процесу, леткості калориметричної рідини тощо).

Теплоти розчинення, розведення, нейтралізації, агрегатних переходів та інші вимірюють в калориметрах (калориметричних системах) з ізотермічною оболонкою, яка запобігає їх теплообміну з довкіллям. Схему найпростішого калориметра наведено на рис. 3.8.

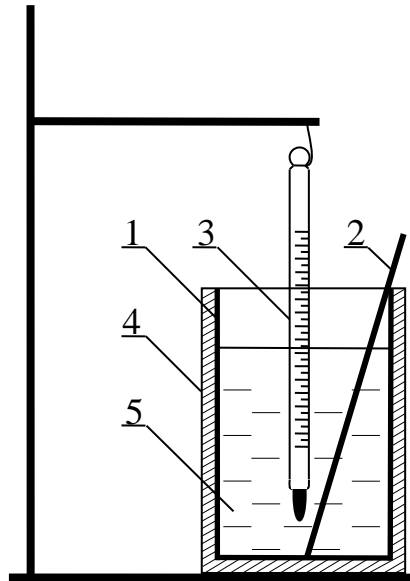


Рис. 3.8. Схема калориметра:

- 1 - стакан; 2 - мішалка;
- 3 - термометр;
- 4 - теплоізоляція;
- 5 – калориметрична рідина

Отже, калориметрична система являє собою сукупність окремих її частин (стакан, мішалка, термометр, калориметрична рідина), між якими розподіляється вся теплота, яка підлягає вимірюванню.

Тепловий ефект процесу, що перебігає в калориметрі за умови сталого тиску, розраховують за рівнянням:

$$Q_p = - C_{\text{кал.}} \cdot \Delta T, \quad (3.41)$$

де $C_{\text{кал.}}$ – теплоємність калориметра; ΔT – зміна температури внаслідок перебігу процесу.

Теплоємність калориметра – це кількість теплоти, яка потрібна для його нагрівання на один градус. Її визначають різними методами. Якщо є припустимою похибка експерименту у декілька відсотків, то теплоємність калориметричної системи обчислюють за формулою:

$$C_{\text{кал.}} = \sum C_i g_i, \quad (3.42)$$

де C_i – питома теплоємність речовини або матеріалу складової частини калориметра; g_i – маса складової частини калориметра.

Точніше теплоємність калориметричної системи вимірюють, охолоджуючи її або нагріваючи. Для нагрівання використовують електричний нагрівач або теплоту певного процесу, величину якої відомо, наприклад, теплоту процесу взаємодії кислоти та основи, для охолодження – розчинення деяких солей у воді. В даному випадку теплоємність калориметра обчислюють як

$$C_{\text{кал.}} = \frac{Q_P}{\Delta T}, \quad (3.43)$$

де Q_P – теплота, яку витрачено для нагрівання або охолодження калориметра; ΔT – зміна температури калориметра внаслідок цього процесу.

Зміну температури внаслідок процесу визначають, досліджуючи залежність температури в калориметрі від часу. Якщо процес відбувається швидко, то ΔT розраховують як різницю між сталими кінцевою та початковою температурами калориметричної системи. Якщо процес перебігає повільно і після його закінчення температура в калориметрі внаслідок можливого теплообміну з довкіллям монотонно змінюється, то ΔT визначають графічно. Для цього за експериментальними даними будують графік залежності температури системи від часу (рис. 3.9). Наведений графік відповідає екзотермічному процесу, де ab – попередній період (температура до початку процесу), bc – головний період (зміна температури впродовж процесу), cd – заключний період (зміна температури після закінчення процесу).

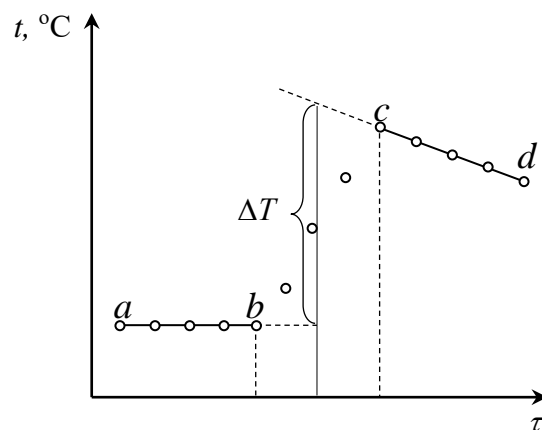


Рис.3.9. Графічне визначення ΔT

Зміну температури внаслідок процесу ΔT визначають, подовжуючи прямі ab та cd до перетину з перпендикуляром, проведеним з середини головного періоду bc .

3.14.2. Теплота розчинення солі

Тепловий ефект фізичного процесу розчинення твердої речовини з іонною кристалічною решіткою у воді або в іншому розчиннику є сумою двох складових: теплоти ендотермічного процесу руйнування кристалічної решітки та теплоти екзотермічного процесу гідратації (в загальному випадку – сольватації) іонів:

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_{\text{крис. реш.}} + \Delta H_{\text{гідр.}} \quad (3.44)$$

Отже, теплота розчинення може бути як додатною, так і від'ємною в залежності від того, який з двох доданків рівняння (3.44) більший за абсолютною величиною.

Інтегральною теплотою розчинення солі називається кількість теплоти, яка виділяється або поглинається внаслідок розчинення одного моля цієї речовини в такій кількості розчинника, щоб утворився розчин

певної молярної концентрації. Інтегральна теплота розчинення залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, концентрації розчину та температури.

Інтегральна теплота розчинення для нескінченно розведеного розчину називається *першою інтегральною теплотою розчинення*, оскільки вона відповідає тепловому ефекту розчинення одного моля речовини в нескінченно великій кількості розчинника. *Повна інтегральна теплота розчинення* – це теплота, яка виділяється або поглинається внаслідок розчинення одного моля речовини в такій кількості розчинника, коли утворюється насичений розчин. Різниця між двома інтегральними теплотами розчинення речовини з утворенням розчинів різних концентрацій є *теплотою розведення*.

Експериментальне значення інтегральної теплоти розчинення солі розраховують за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{інтегр. (експ.)}} = -\frac{M}{g} \cdot C_{\text{кал.}} \cdot \Delta T, \quad (3.45)$$

де M – молярна маса речовини; g – маса її наважки.

3.14.3. Теплота утворення кристалогідрату солі

Теплотою утворення кристалогідрату ($\Delta H_{\text{гідр.}}$) називається теплота, яка виділяється внаслідок утворення 1 моля кристалогідрату із твердої безводної солі та відповідної кількості води. Вона може бути визначена за законом Гесса з урахуванням рівняння (3.44) як різниця інтегральних теплот розчинення безводної солі та її кристалогідрату за умови утворення розчинів однакової молярності:

$$\Delta H_{\text{гідр.}} = \Delta H_{\text{безв. солі}} - \Delta H_{\text{кристалогідр.}} \quad (3.46)$$

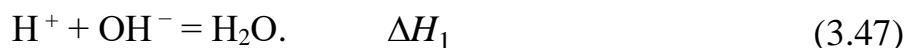
Теплота утворення кристалогідрату, як і інтегральна теплота розчинення, залежить від природи речовини і розчинника, концентрації розчину та температури.

Для обчислення теплоти утворення кристалогідрату в розчині певної молярної концентрації окремо визначають дослідним шляхом, як це описано в розділі 3.13.2, інтегральні теплоти розчинення безводної солі та її кристалогідрату, а потім за формулою (3.46) розраховують $\Delta H_{\text{гидр.}}$.

Внаслідок розчинення кристалогідратів, насичених водою, теплота завжди поглинається, оскільки іони вже повністю гідратовані.

3.14.4. Теплота нейтралізації

Теплота нейтралізації – це тепловий ефект екзотермічної хімічної реакції між розчиненими у воді кислотою та основою, внаслідок якої утворюється 1 моль води. Вона залежить від природи учасників процесу, концентрації розчинів кислоти і основи та температури. За умови сталої температури при нейтралізації сильних одноосновних кислот та однокислотних лугів, які повністю дисоціюють у водних розчинах, теплота нейтралізації не залежить від природи реагентів. Внаслідок розведення вихідних розчинів вона наближається до граничного значення, яке за стандартної температури становить $-55,81$ кДж/моль. Ця величина є тепловим ефектом реакції утворення одного моля води з іонів водню H^+ (точніше з іонів гідроксонію H_3O^+) кислоти та OH^- іонів основи:



Теплота нейтралізації розчинів кислоти та основи певної концентрації відрізняється від теплоти процесу (3.47) на суму теплот розведення $\sum \Delta H_{\text{розв.}}$ розчинів HCl та KOH внаслідок їх змішування

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \Delta H_1 + \sum \Delta H_{\text{розв.}}$$

Тепловий ефект реакції нейтралізації визначають експериментально за формулою:

$$\Delta H_{\text{нейтр. (експ.)}} = -\frac{C_{\text{кал.}} \cdot \Delta T}{n}, \quad (3.48)$$

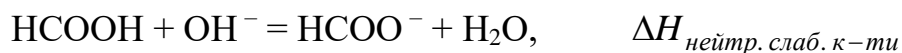
де n – кількість молей води, що утворюється внаслідок нейтралізації; ΔT – зміна температури калориметра в цьому процесі. $\sum \Delta H_{\text{розв.}}$ обчислюють за даними довідника.

Нейтралізація слабких кислот лугами або слабких основ сильними кислотами супроводжується одночасною дисоціацією слабого електроліту. Теплота дисоціації слабого електроліту ($\Delta H_{\text{дис.}}$) може бути як додатною, так і від'ємною, залежно від абсолютних величин двох теплових ефектів: теплоти ендотермічного процесу розриву зв'язків у молекулі слабого електроліту та теплоти екзотермічного процесу гідратації його іонів молекулами розчинника. Відтак, для теплового ефекту реакції нейтралізації слабого електроліту за стандартної температури можна записати:

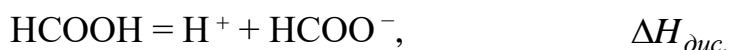
$$\Delta H_{\text{нейтр. слаб. ел.}} = -55,81 + \Delta H_{\text{дис.}}$$

Отже, він може бути і меншим, і більшим, ніж $-55,81$ кДж/моль, залежно від знаку теплоти дисоціації.

Теплоту дисоціації одноосновної слабкої кислоти можна обчислити як різницю теплоти нейтралізації слабкої кислоти лугом та теплоти нейтралізації сильної кислоти лугом. Дійсно, якщо записати відповідні реакції нейтралізації в іонному вигляді, наприклад:



і від першої реакції відняти другу, отримаємо



Звідки

$$\Delta H_{\text{дис.}} = \Delta H_{\text{нейтр. слаб. к-ти}} - \Delta H_{\text{нейтр. сил. к-ти}} \quad (3.49)$$

Питання для самоконтролю

1. Що таке істинна, середня, молярна та питома теплоємність? Який зв'язок між ними?
2. Яку теплоємність називають ізобарною та ізохорною? Яка з них більша?
3. Як залежать від температури внутрішня енергія та ентальпія індивідуальної речовини?
4. Чому дорівнюють C_p та C_v ідеального газу та реальних газів за невисоких температур? Як вони пов'язані між собою?
5. У чому полягає правило адитивності теплоємності твердих та рідких речовин?
6. Як змінюється теплоємність речовини внаслідок її нагрівання від абсолютного нуля до температури, що відповідає газоподібному стану речовини? Наведіть відповідний графік.
7. Як змінюється теплоємність речовини внаслідок фазових переходів?
8. Які рівняння описують температурні залежності теплоємності для неорганічних та органічних речовин в межах одного агрегатного стану?
9. Як визначають істинну теплоємність речовини за заданої температури та середню теплоємність у певному температурному інтервалі?

10. Як розраховують зміну теплоємності внаслідок хімічної реакції та при фазових переходах? Яких значень може набувати ΔC_p ?

11. Наведіть рівняння залежності ΔC_p реакції від температури. Як може змінюватись ΔC_p процесу внаслідок зростання температури?

12. Що визначає характер температурної залежності теплового ефекту процесу? Проаналізуйте рівняння Кірхгофа у диференціальному вигляді.

13. Як може змінюватись тепловий ефект хімічної реакції внаслідок підвищення температури? Наведіть відповідні графіки.

14. Напишіть рівняння, за якими можна наближено та точно розрахувати тепловий ефект процесу за заданої температури.

15. Як змінюються внаслідок підвищення температури теплоти фазових переходів?

16. Для чого використовують калориметричний метод? Як визначають теплоємність калориметричної системи?

17. Що називають інтегральною теплотою розчинення кристалічної речовини? Від чого вона залежить і як її експериментально визначають?

18. Що таке теплота утворення кристалогідрату солі? Як її визначають експериментально?

19. Що називають теплотою нейтралізації? Від яких факторів вона залежить? Як її обчислюють?

20. Як пов'язані теплоти нейтралізації сильних та слабких електролітів?

Глава 4. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДО ФІЗИКО–ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

4.1. Загальні положення

Перший закон термодинаміки встановлює основний та незмінний принцип перебігу всіх природних процесів – еквівалентність різних форм енергії. Однак він не відповідає на питання: перебігатиме чи ні процес за даних умов? З точки зору першого закону можливі та рівноймовірні будь-які процеси, в яких замість одного виду енергії з'являється еквівалентна кількість енергії іншого виду, або відбувається еквівалентний перерозподіл енергії в межах термодинамічної системи. Проте, можна уявити собі цілу низку явищ, які не суперечать першому закону, але є принципово неможливими. Іншими словами, не всі процеси рівноймовірні. Наприклад, не може вода в склянці закипіти в холодній кімнаті, не може камінь сам по собі піднятися догори, не може пружина самотужки стиснутися. На відміну від першого закону другий закон термодинаміки дає змогу встановлювати, які саме процеси можливі без зовнішнього втручання, а які неможливі.

Другий закон термодинаміки, так само як і перший, є постулатом, який випливає з узагальнень людського досвіду. І хоча цей фундаментальний закон природи неможливо теоретично довести, його справедливість підтверджується тим, що досі нікому не вдалося практично спростувати жодного положення цього постулату.

Перший та другий закони термодинаміки відрізняються за ступенем узагальнення. Область застосування другого закону обмежена системами, що складаються з великої кількості частинок і поведінка яких підлягає законам статистики. Це обумовлює статистичний характер другого закону,

більш повне фізичне роз'яснення якого наводиться в статистичній термодинаміці.

4.2. Самочинні та несамочинні процеси

Всі процеси, що існують в природі, можна поділити на два протилежні типи. До першого типу належать так звані *самочинні (спонтанні, природні, позитивні)* процеси, які перебігають самі по собі без втручання ззовні, тобто без витрат зовнішньої енергії, та наближують систему до стану рівноваги. Прикладів таких процесів безліч: вода стікає по схилу, теплота переходить від гарячого тіла до холодного, гази змішуються, солі розчиняються у воді, водень взаємодіє з киснем і тощо. Важливим є те, що будь-який самочинний процес можна використовувати, принаймні принципово, для одержання роботи. Падаюча вода може обертати турбіну, газ, що розширюється, – рухати поршень, хімічна реакція може слугувати джерелом енергії в акумуляторі.

Самочинні процеси можуть бути як оборотними, так і необоротними. Нагадаємо, що термодинамічно оборотні процеси – це процеси, що перебігають нескінченно повільно і є фізичною абстракцією, оскільки нездійснені на практиці. Тому всі реальні самочинні процеси, які мають кінцеву швидкість, завжди необоротні з термодинамічної точки зору. Зрозуміло, що вони відрізняються один від одного за ступенем необоротності. Робота, яку можна отримати внаслідок перебігу таких процесів, завжди менша за максимально можливу, що притаманна оборотним процесам. Вона може набувати будь-яких значень, починаючи з нуля (наприклад, коли газ розширюється у вакуум або хімічна реакція перебігає в колбі) і закінчуючи максимальною величиною, якщо умови процесу максимально наближені до оборотних. Чим менша робота в самочинному процесі у порівнянні з максимальною, тим більш

необоротним є такий процес. Нарешті, самочинні процеси, які перебігають без виконання роботи, називаються *повністю необоротними*.

Другий тип процесів – *несамочинні (вимушені, неприродні, негативні)* процеси, які неможливі самі по собі. Вони перебігають тільки в результаті зовнішньої дії на систему внаслідок надання їй енергії з довкілля та віддаляють її від стану рівноваги. Дійсно, щоб перекачати воду на гору, стиснути газ, розкласти воду на водень та кисень, змусити працювати холодильний пристрій потрібно витратити енергію ззовні.

Наразі виникають питання: що ж визначає напрям спонтанного перебігу процесу? Чи існує кількісна міра ступеня його необоротності? За якими критеріями можна прогнозувати самочинну зміну стану системи? Які умови рівноваги, до якої рухається система внаслідок самочинного процесу? На всі ці питання і відповідає другий закон термодинаміки.

4.3. Методи визначення можливості, напрямку та межі перебігу самочинних процесів

Існують два підходи щодо вирішення питань про можливість, напрямок та межу перебігу самочинних процесів.

В першому випадку використовують поняття про *екстенсивні та інтенсивні властивості* термодинамічної системи.

Екстенсивними (факторами ємності) називають властивості, які залежать від кількості речовини у системі. При утворенні системи з окремих частин вони додаються (маса, об'єм, внутрішня енергія, ентальпія, загальна теплоємність і тощо).

Інтенсивні (фактори інтенсивності) – це властивості, які не залежать від кількості речовини в системі і при її утворенні з окремих

частин вирівнюються (тиск, температура, молярна теплоємність, молярний об'єм, густина, концентрація і тощо).

Екстенсивна властивість, віднесена до одиниці кількості речовини (n), маси (g) або об'єму (V), стає інтенсивною властивістю:

$$\frac{g}{V} = \rho, \quad \frac{g}{n} = M, \quad \frac{C_{заг.}}{g} = C_{пит.},$$

де ρ – густина речовини; M – молярна маса, $C_{заг.}$ – загальна теплоємність, $C_{пит.}$ – питома теплоємність.

Цікаво те, що енергію або роботу в різних випадках можна представити як добуток фактора інтенсивності та фактора ємності: сили та шляху, тиску та зміни об'єму, кількості електрики та різниці потенціалів і тощо.

Для відповіді на питання, як за допомогою наведених властивостей можна визначати напрямок спонтанного процесу, розглянемо явище самочинного змішування газів (рис. 4.1). Нехай в одній частині ємності з теплоізоляційною перегородкою знаходиться n_1 молей газу масою g_1 , що займають об'єм V_1 та створюють при температурі T_1 тиск P_1 , а у другій частині – газ з аналогічними параметрами, позначеними індексом 2.

Газ 1 $n_1, g_1,$ $V_1, T_1,$ P_1	Газ 2 $n_2, g_2,$ $V_2, T_2,$ P_2
--	--

$$T_1 > T_2$$

$$P_1 > P_2$$

Рис. 4.1. До поняття про екстенсивні та інтенсивні властивості

Якщо прибрати перегородку, то відбудеться самочинне змішування газів. Для суміші газів в кінцевому стані матимемо: $n = n_1 + n_2$, $g = g_1 + g_2$, $V = V_1 + V_2$, $T_2 < T < T_1$, $P_2 < P < P_1$. Отже, внаслідок самочинного процесу загальна кількість молей газу, маса системи та її об'єм, які є екстенсивними властивостями, визначаються як сума вихідних параметрів, а температура та тиск, що належать до інтенсивних властивостей, вирівнюються.

Таким чином, на основі цього прикладу можна зробити висновок, що *самочинні процеси перебігають в напрямку вирівнювання інтенсивних властивостей до стану рівноваги, в якому ці властивості набувають однакових значень в будь-якій точці системи.*

Однак **метод факторів інтенсивності** є обмеженим, тому що умови перебігу самочинних процесів можуть бути різними. І не завжди в цих процесах відбувається вирівнювання температури, тиску або іншої інтенсивної властивості. Наприклад, хімічні реакції зазвичай досліджують за умови сталої температури та тиску. Що ж тоді є критерієм самочинного перебігу хімічного процесу?

Більш загальним методом, придатним для визначення можливості, напрямку та межі перебігу будь-яких самочинних процесів, є **метод термодинамічних функцій**. Він полягає у тому, що для кожних конкретних умов існування термодинамічної системи підбирається цілком визначена термодинамічна функція (термодинамічний критерій), зміна якої певним чином відповідає можливості перебігу самочинного процесу.

Отже, на підставі методу термодинамічних функцій можна стверджувати, що *для будь-якої термодинамічної системи за певних умов її існування завжди є критерій, який дозволяє визначати принципову*

можливість і межу перебігу в ній самочинного процесу, робити висновки про стан рівноваги, якого досягає система внаслідок цього процесу.

4.4. Формулювання другого закону термодинаміки

Другий закон термодинаміки було сформульовано на основі вивчення принципів дії теплових машин, які використовуються для перетворення теплоти в роботу. Започаткував ці дослідження французький військовий інженер С. Карно, який у 1824 р. опублікував невелику роботу під назвою «Роздуми про рухому силу вогню». Досліджуючи коефіцієнт корисної дії теплових машин, С. Карно показав, що вони не здатні повністю перетворювати в механічну роботу всю одержану від нагрівача теплоту. Частина наданої теплоти повинна передаватися іншому тілу зі сталою температурою – холодильнику. Цей висновок за своєю суттю є відображенням другого закону термодинаміки. Було запропоновано багато інших формулювань цього закону. Усі вони рівноцінні і логічно пов'язані між собою. Різниця між ними полягає тільки в тому, що вони характеризують різні аспекти застосування другого закону. Наведемо найпоширеніші формулювання:

- *теплота не може самочинно переходити від холодного тіла до гарячого (Р. Клаузіус, 1850 р.);*
- *неможливо перетворити в роботу теплоту якого-небудь тіла, не здійснюючи ніякої іншої дії, крім охолодження цього тіла або, інакше кажучи, неможливий циклічний процес, єдиним результатом якого було б перетворення всієї наданої системі теплоти в роботу (В. Томсон, він же лорд Кельвін, 1851 р.);*
- *неможливе створення вічного двигуна другого роду, тобто такої періодично діючої теплової машини, яка б була здатна всю*

одержану теплоту перетворювати в роботу, не передаючи її частини холодильнику (В. Оствальд);

- неможливо створити періодично діючу теплову машину, яка б виконувала роботу тільки за рахунок охолодження теплового резервуару (М. Планк).*

Зверніть увагу те, що в деяких формулюваннях містяться вказівки на неможливість самочинного перебігу певних процесів. Але зазначені процеси уможливлються тільки в разі надання системі певної кількості енергії ззовні, тобто, якщо вони є несамочинними. Наприклад, перехід теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого відбувається при роботі холодильників, але не самочинно, а з витратою електричної енергії.

З аналізу формулювань другого закону термодинаміки можна зробити висновок про наявність у термодинамічних систем деякої нової функції стану, яка по-різному змінюється в процесах, що можливі з позицій першого закону термодинаміки. Поведінка саме цього параметра в різних процесах і робить їх з точки зору другого закону термодинаміки нерівноцінними.

4.5. Математичне обґрунтування другого закону термодинаміки

4.5.1. Цикл Карно

Підтвердження наявності у термодинамічних систем зазначеної вище нової функції стану зазвичай одержують, розглядаючи цикл Карно. До речі, перше графічне зображення цього циклу було запропоновано Е. Клапейроном у 1834 р.

Оборотний цикл Карно або цикл ідеальної теплової машини (рис. 4.2) складається з двох ізотерм (1–2 і 3–4) і двох адіабат (2–3 та 4–1).

Робочим тілом є ідеальний газ, який знаходиться в циліндрі машини під поршнем, що рухається без тертя. Усі стадії циклу вважаються термодинамічно оборотними.

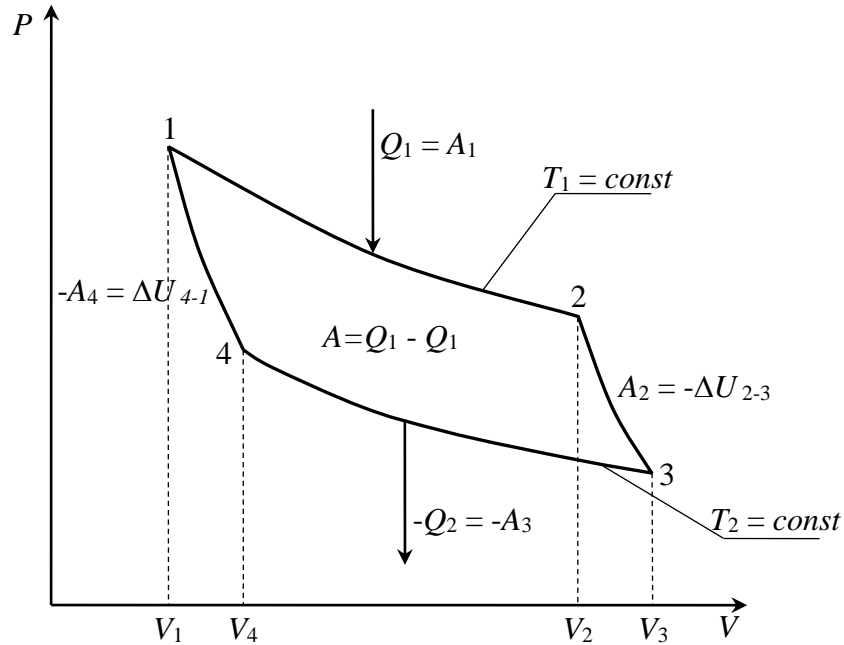


Рис. 4.2. Цикл Карно

Спочатку ідеальний газ ізотермічно розширюється від об'єму V_1 до V_2 за T_1 (ізотерма 1–2). Для цього йому надається від нагрівача кількість теплоти Q_1 , яка за рівнянням (2.1) повністю перетворюється в роботу:

$$\Delta U_{1-2} = 0; \quad A_1 = Q_1. \quad (4.1)$$

Далі робоче тіло адіабатно ($Q_{2-3} = 0$) розширюється від об'єму V_2 до V_3 (адіабата 2–3), виконуючи, згідно з першим законом термодинаміки (2.1) роботу за рахунок зменшення своєї внутрішньої енергії. Внаслідок цього його температура знижується від T_1 до T_2 . Робота газу на цій стадії циклу дорівнює:

$$A_2 = -\Delta U_{2-3}. \quad (4.2)$$

Після цього робоче тіло ізотермічно стискається за температури T_2 від об'єму V_3 до V_4 (ізотерма 3–4). На стиснення газу витрачається робота A_3 . Оскільки його внутрішня енергія на цій стадії не змінюється ($\Delta U_{3-4} = 0$), то теплота Q_2 , що в цей час виділяється:

$$-A_3 = -Q_2, \quad (4.3)$$

передається холодильнику (тілу із сталою температурою T_2). На останньому етапі циклу (адіабата 4–1) газ адіабатно стискається від об'єму V_4 до початкового V_1 . Робота, яка на це витрачається, призводить до зростання внутрішньої енергії газу і відповідного збільшення його температури до початкового значення T_1 :

$$-A_4 = \Delta U_{4-1}. \quad (4.4)$$

В оборотному циклі Карно внутрішня енергія газу не змінюється ($\Delta U = 0$), оскільки вона є функцією стану. Робота, яку виконує газ, відповідає площі циклу 1–2–3–4 і дорівнює сумі робіт на окремих його етапах. Згідно з рівняннями (4.1) – (4.4) вона складає різницю абсолютних значень наданої газу від нагрівача та переданої від нього холодильнику теплот:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (4.5)$$

З формули (4.5) видно, що $A < Q_1$, тобто робота, яку виконує робоче тіло в циклі Карно, менша за теплоту, надану йому від нагрівача.

У наведених вище формулюваннях другого закону термодинаміки, в яких йдеться про періодично діючу теплову машину, мається на увазі саме цикл або круговий процес.

З рівняння (4.1) випливає, що при однократному розширенні газу за ізотермою 1–2 теплота Q_1 повністю перетворюється в роботу. Однак газ не може розширюватися нескінченно. Для отримання наступної «порції» роботи його необхідно стиснути. За умови стискання газу за тієї самої температури T_1 , тобто за ізотермою 1–2, потрібно витратити роботу, яка дорівнює тій, що виконав газ внаслідок розширення. В цьому випадку ніякого виграшу в роботі не буде. Тому в циклі Карно газ із стану 2 розширюється адіабатно до стану 3, внаслідок чого його температура знижується до T_2 . Стискання газу за T_2 потребує менших витрат енергії, ніж за T_1 , тому і виникає відповідний виграш роботи.

Коефіцієнтом корисної дії (ККД) η теплової машини називається відношення роботи, яку виконує робоче тіло в круговому процесі, до теплоти, що надана йому в цьому процесі нагрівачем:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (4.6)$$

В термодинаміці доводиться, що *ККД теплової машини при роботі за циклом Карно не залежить від природи робочого тіла (ідеальний газ, пара, повітря і под.), а визначається тільки температурами нагрівача T_1 та холодильника T_2* (теорема Карно-Клаузіуса – одне з формулювань другого закону термодинаміки):

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.7)$$

Рівняння (4.7) можна записати у вигляді:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{або} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

звідки випливає, що

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (4.8)$$

Оскільки теплота Q_2 , яку робоче тіло передає холодильнику, вважається від'ємною, то вираз (4.8) дає наступне:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0, \quad (4.9)$$

де $\frac{Q}{T}$ – так звана **приведена теплота**. Елементарне значення приведеної теплоти дорівнює $\frac{\delta Q}{T}$, тому для нескінченно малого оборотного циклу

Карно

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0 \quad \text{або} \quad \sum \frac{\delta Q_{об.}}{T} = 0. \quad (4.10)$$

Отже, сума приведених теплот будь-якому елементарному оборотному циклі дорівнює нулю.

4.5.2. Ентропія. Аналітичний вираз другого закону термодинаміки

Будь-який скінчений оборотний цикл Карно можна замінити сумою нескінченної кількості елементарних циклів. Тоді для нього вираз (4.9) перетворюється на інтеграл по замкненому контуру:

$$\oint \frac{\delta Q_{об.}}{T} = 0. \quad (4.11)$$

Нагадаємо наступне: якщо круговий інтеграл дорівнює нулю, то підінтегральна величина є повним диференціалом деякої функції стану. Цю функцію стану Клаузіус назвав **ентропією** і позначив літерою S (1865 р.). Згідно з наведеним вище визначенням вираз (4.11) запишеться як:

$$dS = \frac{\delta Q_{об.}}{T}, \quad (4.12)$$

тобто нескінченно мала зміна ентропії дорівнює приведеній теплоті елементарного оборотного процесу. Рівняння (4.12) є аналітичним виразом другого закону термодинаміки для будь-якого оборотного (рівноважного) процесу.

З рівняння (4.12) випливає те, що ентропія має таку саму розмірність, що і теплоємність – Дж/(моль·К). Однак за фізичним змістом це зовсім різні властивості.

Оскільки ентропія є функцією стану, то її зміна в довільному процесі залежатиме тільки від вихідного та кінцевого станів системи, але ніяк не від шляху процесу. Цю зміну можна визначити за рівнянням:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{об.}}{T}. \quad (4.13)$$

Співвідношення (4.12), записане у вигляді

$$\delta Q_{об.} = TdS, \quad (4.14)$$

вказує на те, що *ентропія є екстенсивною властивістю системи*. Ліворуч в рівнянні (4.14) стоїть величина $\delta Q_{об.}$, яка має розмірність енергії. Отже добуток TdS також повинен мати таку саму розмірність. Але, як було зазначено раніше, будь-який вид енергії є добутком фактора інтенсивності та фактора екстенсивності (ємності). Температура – це інтенсивна властивість, тому множник dS належатиме до екстенсивних факторів. Ентропія, як і всі інші екстенсивні властивості, підлягає закону адитивності, згідно з яким *ентропія рівноважної системи дорівнює сумі ентропій її частин*. Відповідно зміна ентропії системи в складному процесі становить суму змін ентропії на окремих стадіях процесу. До

вказаних раніше характеристик ентропії слід додати і те, що вона, на жаль, не є наочною величиною: її можна тільки розраховувати, але не можна безпосередньо вимірювати на кшталт температури або об'єму, тобто ентропіємірів у природі не існує.

Математичний вираз другого закону термодинаміки для необоротних процесів отримаємо наступним чином. Уявімо собі, що система переходить із початкового стану до кінцевого двома шляхами: в одному випадку внаслідок оборотного процесу, в іншому – необоротного. Згідно з першим законом термодинаміки для оборотного процесу маємо:

$$\delta Q_{об.} = dU_{об.} + \delta A_{об.},$$

а для необоротного

$$\delta Q_{необ.} = dU_{необ.} + \delta A_{необ.}.$$

Оскільки внутрішня енергія є функцією стану, то $dU_{об.} = dU_{необ.}$, а робота в оборотному процесі більша, ніж в необоротному: $\delta A_{об.} > \delta A_{необ.}$.

Звідси

$$\delta Q_{об.} > \delta Q_{необ.} \quad (4.15)$$

З рівнянь (4.14) та (4.15) випливає, що:

$$\delta Q_{необ.} < TdS, \quad (4.16)$$

$$dS > \frac{\delta Q_{необ.}}{T}, \quad (4.17)$$

а

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{\delta Q_{необ.}}{T}. \quad (4.18)$$

Рівняння (4.16) – (4.18) є аналітичним виразом другого закону термодинаміки для необоротних процесів.

Поєднуючи співвідношення (4.12) та (4.17), запишемо математичне формулювання другого закону термодинаміки у загальному вигляді:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.19)$$

де знак рівності відповідає оборотним (рівноважним) процесам, а знак нерівності – необоротним (нерівноважним).

Рівняння (4.19) вказує на те, що зміна ентропії дорівнює приведеній теплоті оборотного процесу, але вона більша за приведену теплоту необоротного процесу. Математичний аналіз рівняння (4.19) наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. – Аналітичні вирази другого закону термодинаміки для різних процесів

Вид процесу	Оборотний	Необоротний
Загальний	$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$	$dS > \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$
Циклічний	$\oint dS = 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$	$\oint dS = 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$
Адіабатний	$\delta Q = 0; \quad dS = 0$	$\delta Q = 0; \quad dS > 0$

4.5.3. Принцип Каратеодорі

Як зазначалося раніше, другий закон термодинаміки було встановлено на основі аналізу принципу дії теплових машин, для яких його і було спочатку сформульовано. Може скластися враження, що згаданий постулат є частинною закономірністю, яка відображає тільки особливості роботи теплових машин. Насправді, це загальний закон природи, який за своєю фундаментальністю поступається лише закону збереження енергії. Тому зрозуміло, що завжди актуальними були пошуки такого

узагальнюючого принципу, за допомогою якого вдалося б поєднати обидва закони термодинаміки і створити логічним та математичним шляхом єдину систему термодинамічних уявлень.

Доволі вдалими ці пошуки були для Каратеодорі – математика та термодинаміка грецького походження. У 1909 р. він сформулював положення, яке отримало назву *принципу адіабатичної недосяжності*, згідно з яким *безпосередньо поблизу будь-якого рівноважного стану термодинамічної системи існує безліч інших станів, недосяжних з першого здійсненням довільного адіабатичного процесу, тобто без передачі теплоти*. Цей принцип можна розглядати як одне з формулювань другого закону термодинаміки.

Загалом обґрунтування принципу Каратеодорі потребує громіздкого математичного апарату. Однак його сутність можна пояснити за спрощеною схемою. Розглянемо круговий процес, внаслідок якого система спочатку переходить зі стану 1 до стану 2 (прямий шлях) з поглинанням теплоти. Припустимо, що з кінцевого стану 2 її можна знов повернути в початковий стан 1 (зворотний шлях) вже за допомогою адіабатичного процесу, тобто без теплообміну. Для прямого та зворотного шляхів згідно з першим законом термодинаміки маємо:

$$Q = \Delta U + A_1 \quad \text{і} \quad 0 = -\Delta U + A_2.$$

У підсумку для циклу отримуємо:

$$Q = A_1 + A_2.$$

Оскільки в розглянутому процесі теплота поглинається ($Q > 0$), то сумарна робота в циклі також додатна, тобто вона виконується системою. Таким чином, внаслідок досліджуваного кругового процесу система повинна повернутися у вихідний стан і повністю перетворити надану їй від нагрівача теплоту в еквівалентну кількість роботи, а це неможливо за

другим законом термодинаміки в формулюванні Томсона. Тому неможливий і запропонований адіабатний перехід до початкового стану.

Як з класичних формулювань другого закону, так і з принципу Каратеодорі впливають висновки про існування у будь-якої системи такої важливої функції стану як ентропія і про її зв'язок з теплотою процесу. Дійсно, надання системі теплоти на прямому етапі розглянутого вище циклу згідно з формулами табл. 4.1 певним чином збільшує ентропію системи, тому її повернення у вихідний стан за рахунок адіабатичного процесу неможливе, оскільки в ньому ентропія або не змінюється, або також зростає. А в круговому процесі зміна ентропії, як функції стану системи, повинна бути рівною нулю.

4.6. Зміна ентропії як критерій напрямку перебігу самочинного процесу та стану рівноваги в ізольованій системі

Для ізольованої системи, у якої, нагадаємо, $V = const$ і $U = const$, теплообміну з довкіллям немає, тобто $\delta Q = 0$. Тому математичний вираз другого закону термодинаміки для ізольованих систем згідно з рівнянням (4.19) набуває вигляду:

$$(dS)_{U,V} \geq 0. \quad (4.20)$$

Висновки, які можна зробити з аналізу співвідношення (4.20), полягають у наступному:

- ентропія ізольованої системи не може зменшуватися;
- внаслідок перебігу в ізольованій системі самочинних необоротних процесів її ентропія зростає ($\Delta S > 0$), а під час перебігу

оборотних (рівноважних) процесів ентропія системи не змінюється ($\Delta S = 0$).

Таким чином, будь-який реальний самочинний процес в ізольованій системі, оскільки він завжди є необоротним, повинен перебігати в напрямку зростання ентропії. Оскільки такий процес наближує систему до стану рівноваги, то, вочевидь, у рівноважному стані ентропія системи набуває максимального значення.

Отже, зміна ентропії – це критерій напрямку перебігу самочинного процесу та стану рівноваги в ізольованій системі. На рис. 4.3 в умовному масштабі наведено криву імовірної зміни ентропії ізольованої системи. Ділянка ab відповідає перебігу самочинного нерівноважного процесу, ділянка bc – стану стійкої рівноваги. Критерій напрямку процесу: $(dS)_{U,V} > 0$; умови рівноваги: $(S)_{U,V} = const$, $(dS)_{U,V} = 0$, $(d^2S)_{U,V} < 0$, де символ d^2S – диференціал другого порядку. Його від'ємне значення вказує на те, що з точки максимуму вірогідно (але неможливо з точки зору класичної термодинаміки) тільки зменшення ентропії.

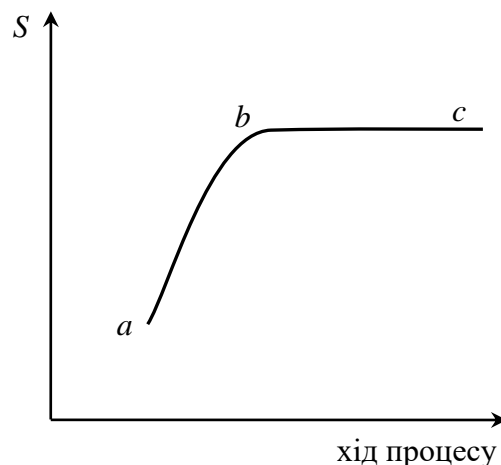


Рис. 4.3. Зміна ентропії ізольованої системи внаслідок перебігу самочинного процесу до стану рівноваги

Неможливість зменшення ентропії ізольованої системи в цілому не означає, що в ній заборонено самочинний процес, внаслідок якого зменшується ентропія окремої частини системи. Це уможлиблюється тоді, коли під час такого процесу ентропія іншої частини системи зростає настільки, що сумарна зміна ентропії системи в процесі є додатною. Для доказу цього твердження розглянемо ізольовану систему, в якій є два тіла з різними температурами (рис. 4.4). Припустимо, що під час можливого теплообміну від тіла з більшою температурою T_1 до тіла з меншою температурою T_2 переходить настільки мала кількість елементарної теплоти δQ , що цей процес не призводить до помітної зміни температури тіл, тобто їх температури залишаються фактично сталими.

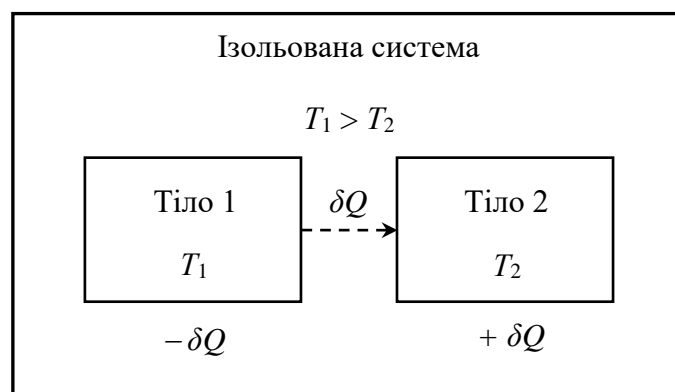


Рис. 4.4. До процесу теплообміну між частинами ізольованої системи

За цих умов ентропія першого тіла зменшиться ($\delta Q < 0$), а другого, відповідно, збільшиться ($\delta Q > 0$) на величини

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}, \quad dS_2 = +\frac{\delta Q}{T_2}.$$

Натомість сумарна зміна ентропії системи внаслідок теплообміну буде додатною:

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{\delta Q(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} > 0.$$

На практиці процеси найчастіше перебігають в закритих системах, в яких сталими параметрами є не U та V , як в ізольованій, а V та T (ізохорно-ізотермічні процеси) або P та T (ізобарно-ізотермічні процеси). Для таких процесів зміна ентропії не може слугувати критерієм напрямку їх самочинного перебігу та стану рівноваги. Це повинні бути зміни зовсім інших функцій стану, які ми розглянемо у главі 5.

4.7. Зміна ентропії в деяких фізичних процесах

Оскільки ентропія – це функція стану, то її зміна не залежить від характеру процесу. Вона визначається тільки початковим та кінцевим станами системи. Отже, процес може бути оборотним або необоротним – все одно зміна ентропії системи буде однаковою, якщо її початковий та кінцевий стани в обох процесах такі самі. Це уможлиблює розрахунок зміни ентропії у будь-якому реальному процесі, вважаючи його оборотним. Важливо тільки те, щоб початковий та кінцевий стани обох процесів збігалися.

Визначення зміни ентропії у будь-якому оборотному процесі засновано на рівнянні (4.12). Найчастіше фізико-хімічні явища досліджуються за стандартного тиску. За цих умов ентропія позначається як S^0 і називається стандартною. Стандартні ентропії речовин, що перебувають у різних агрегатних станах, наведено в довідниках зазвичай за температури 298 К. На підставі чого саме існує можливість розраховувати абсолютне значення стандартної ентропії речовини, а не її зміну, як для внутрішньої енергії та ентальпії, ми розглянемо у розділі 4.9.

4.7.1. Зміна ентропії внаслідок нагрівання речовини

а) Розглянемо процес нагрівання речовини за умови сталого об'єму ($V = const$). З рівнянь (3.4) та (4.12) одержуємо для одного моля речовини:

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{C_V dT}{T}. \quad (4.21)$$

Після інтегрування виразу (4.21) маємо:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}. \quad (4.22)$$

Якщо $C_V \neq f(T)$, тобто $C_V = const$, то згідно з (4.22)

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.23)$$

Виконуючи обчислення за рівнянням (4.23), слід враховувати кількість молей речовини і в разі необхідності помножити зміну молярної ентропії ΔS на кількість молей n .

Якщо $C_V = f(T)$, то в рівняння (4.22) замість C_V необхідно підставляти температурну залежність молярної теплоємності (див. п. б).

б) При нагріванні речовини за умови сталого тиску ($P = const$) у відповідності до рівнянь (3.5) та (4.12) для одного моля речовини запишемо вираз:

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_P dT}{T}, \quad (4.24)$$

після інтегрування якого отримаємо:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} \quad (4.25)$$

або

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}. \quad (4.26)$$

На основі рівняння (4.25) можна визначати наближену або точну зміну ентропії внаслідок ізобарного нагрівання одного моля речовини, а за рівнянням (4.26) так само можна обчислювати ентропію речовини при заданій температурі за умови сталого тиску.

Для наближених розрахунків, вважаючи, що $C_p = const$, з рівнянь (4.25) та (4.26) одержуємо:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.27)$$

і

$$S_{T_2} = S_{T_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.28)$$

Якщо прийняти $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$ і $P = 1$ атм, то формули (4.27) та (4.28) набувають вигляду:

$$\Delta S^0 = C_{p, 298}^0 \ln \frac{T}{298} \quad (4.29)$$

і

$$S_T^0 = S_{298}^0 + C_{p, 298}^0 \ln \frac{T}{298}. \quad (4.29 \text{ a})$$

Точні розрахунки за рівняннями (4.25) та (4.26) проводять, підставляючи в них під знак інтегралу замість C_p відповідну температурну залежність цієї властивості (3.20 та 3.21). Для неорганічних речовин це дає:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a + bT + c'/T^2}{T} \right) dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + \frac{c'}{T^3} \right) dT = \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right), \end{aligned} \quad (4.30)$$

звідки

$$\begin{aligned}
S_{T_2} &= S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a + bT + c'/T^2}{T} \right) dT = \\
&= S_{T_1} + a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right).
\end{aligned}
\tag{4.31}$$

Для органічних речовин:

$$\begin{aligned}
\Delta S &= S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a + bT + cT^2}{T} \right) dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + cT \right) dT = \\
&= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2)
\end{aligned}
\tag{4.32}$$

або

$$\begin{aligned}
S_{T_2} &= S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a + bT + cT^2}{T} \right) dT = \\
&= S_{T_1} + a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2).
\end{aligned}
\tag{4.33}$$

Рівняння (4.30 – 4.33) застосовують для обчислень у разі, якщо речовина взята у кількості 1 моль та її агрегатний стан не змінюється в досліджуваному температурному інтервалі.

Приклад 4 - 1. Визначити наближене та точне значення ентропії 1 моля хрому за температури 500 К за стандартного тиску.

Розв'язок. Випишемо з довідника необхідні для розрахунку дані для $C_{p, \text{кр.}}^0$: $S_{298}^0 = 23,64$ Дж/(моль·К), $C_{p, 298}^0 = 23,35$ Дж/(моль·К), $a = 24,43$, $b \cdot 10^3 = 9,87$, $c' \cdot 10^{-5} = -3,68$.

Наближений розрахунок за рівнянням (4.29 а):

$$S_{500}^0 = 23,64 + 23,35 \ln(500/298) = 35,72 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Точний розрахунок за рівнянням (4.31):

$$S_{500}^0 = 23,64 + 24,43 \ln(500/298) + 9,87 \cdot 10^{-3} (500 - 298) + \frac{3,68 \cdot 10^5}{2} \times$$

$$\times \left(\frac{1}{500^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 36,94 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Аналізуючи наведені в пунктах а) та б) рівняння і враховуючи результати прикладу 4-1, можна дійти висновку, що *внаслідок нагрівання речовини або тіла їхня ентропія завжди зростає.*

4.7.2. Зміна ентропії при фазових перетвореннях

Фазові перетворення індивідуальної речовини відбуваються за сталої температури (температура фазового переходу $T_{ф.н.} = const$). Якщо і $P = const$, то для процесу переходу речовини з фази 1 до фази 2 ($\Phi_1 \rightarrow \Phi_2$) маємо:

$$\Delta S_{ф.н.} = \int \frac{\delta Q_P}{T_{ф.н.}} = \frac{1}{T_{ф.н.}} \int_{\Delta H_{ф, \Phi_1}}^{\Delta H_{ф, \Phi_2}} dH_{ф.н.} = \frac{\Delta H_{ф, \Phi_2} - \Delta H_{ф, \Phi_1}}{T_{ф.н.}} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.}}, \quad (4.34)$$

де $\Delta H_{ф.н.}$ – молярна теплота фазового переходу, яка в ізобарних умовах дорівнює зміні ентальпії речовини внаслідок фазового перетворення.

Як приклад наведемо розрахунки зміни ентропії в процесах плавлення та кипіння 1 моля води за стандартного тиску. Обчислення стандартної молярної теплоти плавлення ($\Delta H_{пл.}^0$) та стандартної теплоти випаровування ($\Delta H_{вип.}^0$) проводились за відповідних температур фазових переходів. При плавленні води:

$$\Delta S_{пл.}^0 = S_{H_2O(пл.)}^0 - S_{H_2O(кр.)}^0 = \frac{\Delta H_{пл.}^0}{T_{пл.}} = \frac{6020}{273} = 22,05 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

а при випаровуванні:

$$\Delta S_{\text{вип.}}^0 = S_{H_2O(z)}^0 - S_{H_2O(\text{під.})}^0 = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}^0}{T_{\text{кип.}}} = \frac{40600}{373} = 108,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Зверніть увагу на те, що під час плавлення зміна ентропії є значно меншою, ніж внаслідок випаровування.

Оскільки молярна теплота фазового переходу в рівнянні (4.34) може бути як додатною, так і від'ємною залежно від природи фазового переходу, то ентропія внаслідок агрегатних перетворень може і збільшуватись ($\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$), і зменшуватись ($\Delta S_{\text{ф.п.}} < 0$). Враховуючи те, що температура при цьому залишається сталою, робимо висновок: *при фазових перетвореннях ентропія речовини змінюється стрибкоподібно.*

4.7.3. Зміна ентропії в процесах за участю ідеального газу

– *Ізотермічне розширення ідеального газу*

Розглянемо процес ізотермічного розширення 1 моля ідеального газу від V_1 до V_2 . Оскільки $T = \text{const}$, то $dU = 0$. Тоді вираз (2.5) набуває вигляду:

$$\delta Q = PdV. \quad (4.35)$$

Враховуючи рівняння (1.1), (4.14) та (4.35), можна записати:

$$TdS = \frac{RT}{V}dV$$

або

$$dS = R \frac{dV}{V}. \quad (4.36)$$

Внаслідок інтегрування (4.36) отримуємо:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4.37)$$

($\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$, тому що процес ізотермічний і, відповідно, $pV = const$).

Оскільки внаслідок розширення газу його об'єм зростає ($V_2 > V_1$), то $\ln \frac{V_2}{V_1} > 0$, і $\Delta S > 0$. Отже, внаслідок ізотермічного розширення ідеального газу його ентропія зростає.

– **Довільний процес зі зміною параметрів стану**

Як приклад розглянемо зміну ентропії 1 моля ідеального газу в процесі, в якому змінюються його температура та об'єм.

Згідно з рівняннями (2.4), (3.4) та (4.19) запишемо:

$$dS = \int_1^2 \frac{dU + PdV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V}. \quad (4.38)$$

Після інтегрування виразу (4.38) отримуємо:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.39)$$

До такого самого рівняння можна прийти й іншим шляхом. Нехай внаслідок досліджуваного процесу об'єм та температура ідеального газу змінюються відповідно від V_1 до V_2 та від T_1 до T_2 (див. рис. 4.5).

Оскільки ентропія є функцією стану та її зміна не залежить від шляху процесу, то досліджуваний процес можна розкласти на дві стадії, ΔS яких ми вже вміємо визначати:

1. ізохорне нагрівання газу від T_1 до T_2 (ділянка ab на рис. 4.5). На основі (4.23) для цієї стадії процесу маємо:

$$\Delta S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

2. ізотермічне розширення (ділянка bc). Згідно з (4.37) на цьому етапі

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

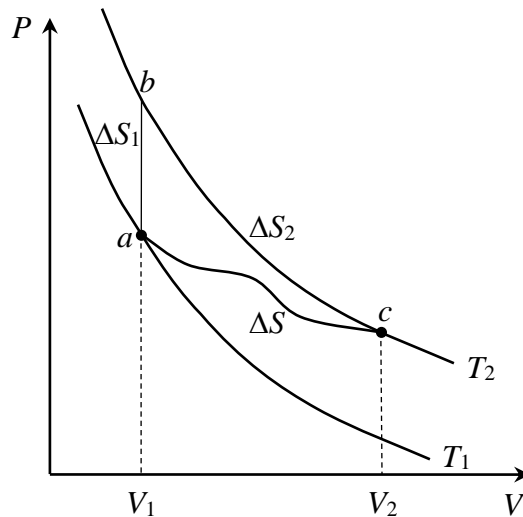


Рис. 4.5. До розрахунку зміни ентропії ідеального газу в довільному процесі

Оскільки ентропія є функцією стану, то її зміна у процесі, що позначено на рис. 4.5 кривою *ac*, дорівнюватиме сумі змін ентропії на окремих стадіях процесу:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Якщо відомо зміну тиску та температури 1 моля ідеального газу, то за аналогією до розглянутого прикладу довільний процес можна уявити собі як суму змін ентропії на двох етапах: ізобарне нагрівання газу від температури T_1 до T_2 та його ізотермічне розширення від тиску P_1 до P_2 . В цьому випадку з урахуванням рівнянь (4.27) та (4.37) для загальної зміни ентропії маємо:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (4.40)$$

З рівняння (4.40) можна одержати формулу для розрахунку зміни ентропії ідеального газу, який внаслідок довільного процесу змінює свій

об'єм та тиск. Якщо врахувати, що $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$, а $R = C_P - C_V$, то після

нескладних математичних перетворень отримуємо:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + C_P \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.41)$$

Ще раз підкреслимо, що наведені рівняння стосуються тільки 1 моля ідеального газу. Якщо його кількість складає n молей, то обидві частини рівнянь помножуються на n .

– *Змішування ідеальних газів*

Уявімо два ідеальні гази, що хімічно не взаємодіють між собою і містяться у циліндрі, поділеному перегородкою на дві частини. Нехай спочатку в одній частині циліндру об'ємом V_1 знаходиться n_1 молей газу одного сорту, а в іншій частині об'ємом V_2 – n_2 молей газу іншого сорту. Прийmemo, що тиск та температура обох газів однакові. Якщо прибрати перегородку, то гази внаслідок самочинного процесу дифузії через деякий час змішаються і кожен з них займатиме увесь об'єм циліндра.

Для обчислення загальної зміни ентропії внаслідок взаємної дифузії газів спочатку визначимо зміну ентропії кожного газу при ізотермічному розширенні від початкового об'єму V_1 або V_2 до кінцевого $V_1 + V_2$. Взевши до уваги рівняння (4.37), отримуємо:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (4.42)$$

З формул (4.42) для зміни ентропії усієї системи маємо:

$$\Delta S_{\text{заг.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right). \quad (4.43)$$

Враховуючи те, що

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{і} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}, \quad (4.44)$$

де N_i – молярна частка окремого газу, і підставляючи формули (4.44) в рівняння (4.43), отримуємо вираз для розрахунку зміни ентропії внаслідок дифузії двох ідеальних газів з утворенням одного моля їх суміші:

$$\Delta S = \frac{\Delta S_{\text{заг.}}}{n_1 + n_2} = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2). \quad (4.45)$$

Згідно з рівнянням (4.45) зміна ентропії внаслідок розглянутого процесу буде додатною, оскільки $N_i < 1$ і, відповідно, $\ln N_i < 0$. Отже, при змішуванні ідеальних газів ентропія системи зростатиме.

Зі співвідношення (4.45) також випливає, що зростання ентропії внаслідок ізотермічного змішування двох ідеальних газів залежить тільки від кількості їх молей, але не залежить від їх природи. Проте, якщо уявити, що газу повністю ідентичні, то після усунення перегородки між ними ентропія системи, вочевидь, не повинна збільшуватися, оскільки жоден термодинамічний процес в ній не перебігатиме. В цьому полягає так званий знаменитий *парадокс Гіббса*, згідно з яким *при безперервному переході від суміші скільки завгодно близьких за своїми властивостями газів до суміші абсолютно однакових газів ΔS зазнає стрибка*.

Коротка довідка. Парадокс – це істинне твердження, яке є незвичайним і таким, що суперечить загальноприйнятим уявленням. Після ознайомлення з таким твердженням виникає бажання сказати, що такого не може бути. До речі, сам Гіббс не пояснив фізичної природи згаданого у парадоксі явища. Вирішення парадоксу Гіббса полягає у встановленні причини стрибка величини ΔS при переході від суміші доволі близьких за властивостями газів до суміші повністю ідентичних. Над вирішенням цієї проблеми працювали багато видатних вчених, в тому числі Ейнштейн та Планк. Однак і досі не існує однозначного теоретичного обґрунтування парадокса Гіббса.

– *Адіабатичне розширення ідеального газу*

Внаслідок адіабатичного розширення ідеального газу, як і в будь-якому іншому процесі, який відбувається без теплообміну з довкіллям, згідно з другим законом термодинаміки (див. табл. 4.1) $dS \geq 0$, тобто в оборотному процесі ентропія збільшується, а в необоротному залишається сталою.

На підставі отриманих відомостей щодо зміни ентропії ідеального газу внаслідок ізотермічного та оборотного адіабатного розширення (стиснення) можна побудувати цикл Карно в координатах $T-S$ (рис. 4.6).

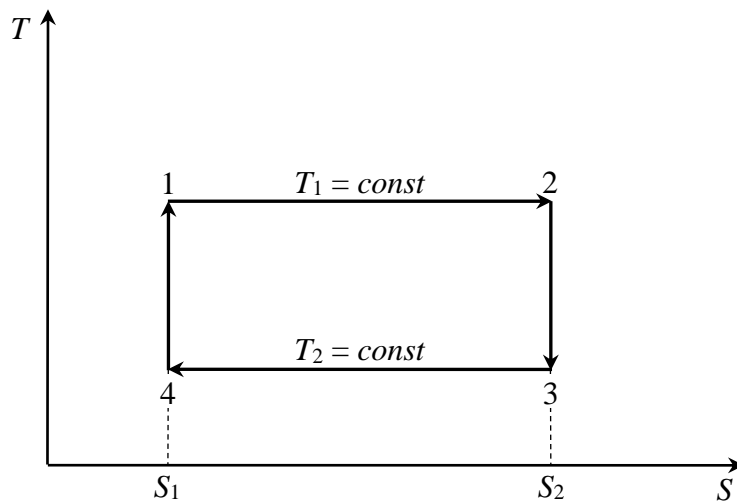


Рис. 4.6. $T-S$ діаграма оборотного циклу Карно

4.8. Постулат Планка (третій закон термодинаміки)

Розглядаючи у пункті 4.7.1 процес нагрівання речовини, на підставі аналізу одержаних формул ми зробили висновок про зростання ентропії внаслідок збільшення температури речовини. Отже, зниження температури, навпаки, повинно призводити до зменшення ентропії. Виникає питання: а якого значення вона набуває за абсолютного нуля

температури? Нагадаємо, що внутрішня енергія та ентальпія, які також зменшуються внаслідок зниження температури, при абсолютному нулі мають певні, але невідомі значення. Якщо ентропія поводить себе так само, то визначення її абсолютної величини неможливе.

У 1912 році М. Планк висловив твердження, що за абсолютного нуля ентропія набуває мінімального значення, яке дорівнює нулю. **Постулат Планка** формулюється таким чином: *ентропія правильно утвореного (ідеального) кристала чистої речовини при температурі абсолютного нуля дорівнює нулю:*

$$S_{T=0} = 0. \quad (4.46)$$

Ще раз підкреслимо: речовина обов'язково повинна бути чистою, а кристал без дефектів, тому що наявність домішок та порушення кристалічної структури збільшують ентропію.

Підґрунтям для наведеного твердження Планку слугували відомі на той час дані експериментальних досліджень властивостей речовин за наднизьких температур. І в першу чергу – **принцип Нернста**, за яким *внаслідок будь-якого ізотермічного процесу, що перебігає при абсолютному нулі температури, зміна ентропії дорівнює нулю:*

$$\Delta S_{T=0} = 0 \quad \text{або} \quad S = S_{T=0} = \text{const} \quad (4.47)$$

незалежно від зміни інших параметрів стану (наприклад, об'єму, тиску, напруженості зовнішнього силового поля і под.).

І хоча за принципом Нернста неможливо визначати абсолютну ентропію, її сталість при $T = 0$ К дозволяє, як стверджував Планк, вибрати цю константу за початок відліку ентропії, тобто вважати $S_{T=0} = 0$. Це вже дає підстави для обчислень абсолютних ентропій речовин за будь-яких

умов, якщо відомі температурні залежності їх теплоємності та теплоти фазових перетворень.

Зауважимо, що постулат Планка не є точним твердженням, оскільки зустрічаються речовини, у яких за температури абсолютного нуля наявна так звана залишкова ентропія. У твердого водню, наприклад, вона обумовлена існуванням двох його модифікацій: пара- та ортоводню. У CO, N₂O, NO наявність залишкової ентропії пов'язана з різною орієнтацією молекул у кристалі. Крім того, постулат Планка не виконується у випадку твердих розчинів та склоподібних сполук. Однак, враховуючи те, що значення залишкової ентропії у окремих речовин, як правило, значно менше, ніж їх ентропія за звичайних умов, нею можна знехтувати. Це майже не вплине на точність термодинамічних розрахунків. Проте, наведені приклади вказують на те, що обчислені за цим постулатом абсолютні ентропії мають умовний характер.

Попри відзначені недоліки, роль постулату Планка в термодинаміці є значною і тому його часто називають третім законом термодинаміки. Між іншим, за своїм загальнотеоретичним та практичним значенням він суттєво поступається першому та другому законам термодинаміки.

4.9. Абсолютна ентропія

Абсолютна ентропія – це ентропія речовини при заданій температурі, яка розрахована від її нульового значення за абсолютного нуля температури. Абсолютна ентропія є сумою змін ентропії внаслідок нагрівання речовини від 0 К до заданої температури (див. рис. 4.7), а саме: змін ентропії внаслідок нагрівання твердої речовини від температури абсолютного нуля до температури плавлення (ΔS_1^0), при переході з твердого в рідкий стан (ΔS_2^0), при нагріванні рідини від температури

плавлення до температури кипіння (ΔS_3^0), внаслідок випаровування за температури кипіння (ΔS_4^0) та при нагріванні пари від температури кипіння до заданої температури T (ΔS_5^0).

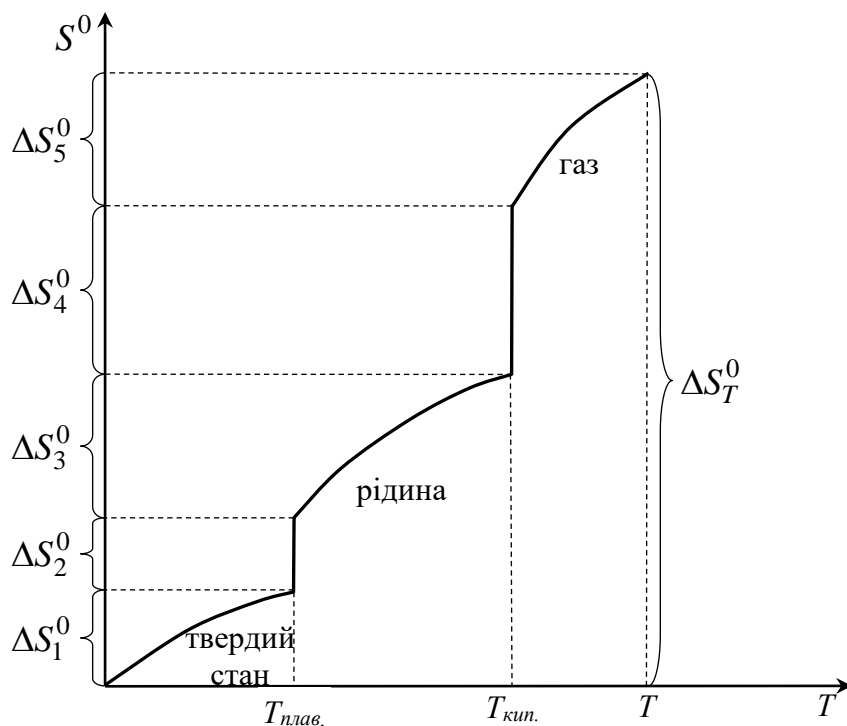


Рис.4.7. Температурна залежність ентропії речовини за стандартного тиску

Стандартна ентропія – це абсолютне значення ентропії за стандартного тиску ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па).

Згідно з формулами (4.25), (4.34) та (4.46) для абсолютної стандартної ентропії речовини за температури T можна записати:

$$\begin{aligned}
 S_T^0 &= \sum \Delta S_i^0 = S_T^0 - S_{T=0}^0 = \Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 + \Delta S_4^0 + \Delta S_5^0 = \\
 &= \int_0^{T_{пл.}} \frac{C_{P, тв.}^0 dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл.}^0}{T_{пл.}} + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \frac{C_{P, рід.}^0 dT}{T} + \frac{\Delta H_{вип.}^0}{T_{кип.}} + \int_{T_{кип.}}^T \frac{C_{P, з.}^0 dT}{T}, \quad (4.48)
 \end{aligned}$$

де $\Delta H_{пл.}^0$ – теплота плавлення речовини; $\Delta H_{вип.}^0$ – теплота випаровування;

$T_{пл.}$ – температура плавлення; $T_{кип.}$ – температура кипіння, $C_{P,тв.}^0$, $C_{P,рід.}^0$, $C_{P,г.}^0$ – відповідно молярні теплоємності твердого, рідкого та газоподібного стану речовини. Якщо речовина має декілька твердих модифікацій (явище поліморфізму), то рівняння (4.48) доповнюється ще доданками, пов'язаними з поліморфними переходами та нагріванням певних поліморфних форм.

За рівнянням (4.48) визначають абсолютні ентропії чистих речовин за допомогою відомих теплот та температур фазових перетворень, а також залежностей теплоємності цих речовин від температури в різних агрегатних станах. Значення інтегралів, що входять до складу рівняння, обчислюють на основі температурних залежностей відповідних теплоємностей речовини.

Абсолютні стандартні ентропії речовин за стандартних умов $S_{298,i}^0$ наведено в довідниках. Слід наголосити на тому, що на відміну від теплот утворення, абсолютні ентропії простих речовин, що перебувають у стандартному стані, не дорівнюють нулю.

Приклад 4 - 2. Визначити зміну ентропії при нагріванні 1 моля етанолу за стандартного тиску від 298 К до температури 430 К. Обчислити абсолютне значення ентропії етанолу за температури 430 К, вважаючи, що його теплоємність не залежить від температури.

Розв'язок. У зазначеному температурному інтервалі етанол переходить з рідкого стану в газоподібний. Тому зміна ентропії є сумою трьох складових: $\Delta S_{нагр. C_2H_6O(рід.)}^0$ – зміна ентропії внаслідок нагрівання рідкого спирту від $T_1 = 298$ К до його температури кипіння $T_{кип.} = 351,4$ К; $\Delta S_{вин.}^0$ – зміна ентропії внаслідок випаровування етанолу за його

температури кипіння; $\Delta S_{\text{нагр. } C_2H_6O(z.)}^0$ – зміна ентропії при нагріванні газоподібного спирту від температури кипіння до кінцевої $T_2 = 430$ К.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{процесу}}^0 &= \Delta S_{\text{нагр. } C_2H_6O(\text{pid.})}^0 + \Delta S_{\text{вип.}}^0 + \Delta S_{\text{нагр. } C_2H_6O(z.)}^0 = \\ &= C_{P C_2H_6O(\text{pid.}), 298}^0 \ln \frac{T_{\text{кип.}}}{T_1} + \frac{\Delta H_{f C_2H_6O(z.), 298}^0 - \Delta H_{f C_2H_6O(\text{pid.}), 298}^0}{T_{\text{кип.}}} + \\ &+ C_{P C_2H_6O(z.), 298}^0 \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип.}}} . \end{aligned}$$

Необхідні для обчислень термодинамічні величини за стандартної температури вписуємо з довідника:

$$\begin{aligned} C_{P C_2H_6O(\text{pid.}), 298}^0 &= 111,96 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; & C_{P C_2H_6O(z.), 298}^0 &= 65,75 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \\ \Delta H_{f C_2H_6O(\text{pid.}), 298}^0 &= -276,98 \text{ кДж/моль}; & \Delta H_{f C_2H_6O(z.), 298}^0 &= -234,80 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Обчислюємо зміну ентропії внаслідок процесу:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{процесу}}^0 &= 111,96 \ln \frac{351,4}{298} + \frac{[-234,80 - (-276,98)] \cdot 10^3}{351,4} + 65,75 \ln \frac{430}{351,4} = \\ &= 151,75 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Розраховуємо абсолютну стандартну ентропію газоподібного етанолу за температури 430 К, вписавши з довідника ентропію рідкого спирту за стандартних умов $S_{C_2H_6O(\text{pid.}), 298}^0 = 160,67$ Дж/(моль·К):

$$S_{C_2H_6O(z.), 430}^0 = S_{C_2H_6O(\text{pid.}), 298}^0 + \Delta S_{\text{процесу}}^0 = 160,67 + 151,75 = 312,42 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

4.10. Фізичний зміст ентропії

Фізичний зміст ентропії встановлюється з двох позицій: відносно термодинамічного процесу та відносно термодинамічної системи.

Математичний вираз другого закону термодинаміки для необоротних процесів (4.18) можна записати таким чином:

$$\Delta S - \int_1^2 \frac{\delta Q_{необ.}}{T} > 0. \quad (4.49)$$

Виходячи з рівняння (4.49), неважко зробити висновок, що *ентропія* – це міра необоротності процесу. Дійсно, чим більша різниця між зміною ентропії в процесі та його приведеною теплотою, тим більш необоротним є процес. Ще наочніше зазначений зміст ентропії проявляється у випадку ізольованої системи. Всі процеси в ній є самочинними, оскільки ніяке зовнішнє втручання у таку систему неможливе. А згідно з формулою (4.20) реальні спонтанні процеси супроводжуються збільшенням ентропії ізольованої системи. Вочевидь, чим суттєвіше самочинний процес відрізняється від оборотного, тим більший приріст ентропії системи він спричиняє.

Відносно термодинамічної системи *ентропію можна розглядати як міру невпорядкованості системи*. Інакше кажучи, чим більша ентропія речовини або системи, тим менш впорядкованими вони є. Про це свідчать наступні факти:

- відомо, що газоподібний стан речовини найбільш хаотичний серед інших агрегатних станів. З рис. 4.7. випливає, що $S_{тв.} < S_{рід.} < S_{г.}$, тобто газу відповідає найбільше значення ентропії;

- при плавленні речовини її хаотичність зростає значно менше, ніж внаслідок випаровування, не кажучи вже про сублімацію. Тому зрозуміло, що $\Delta S_{пл.} < \Delta S_{вип.} < \Delta S_{субл.}$. Наприклад, для води за температур фазових переходів $\Delta S_{пл.}^0 \approx 20$ Дж/(моль·К), а $\Delta S_{вип.}^0 \approx 120$ Дж/(моль·К);

- ентропія аморфної модифікації речовини більша за ентропію кристалічного стану: $S_{кр.} < S_{аморф.}$;

- чим складніша молекула сполуки в гомологічному ряді, тим більша у неї ентропія. Прикладом може слугувати гомологічний ряд рідких

нормальних спиртів (дані наведено за стандартної температури, Дж/(моль·К)): $S_{CH_3OH}^0 = 126,78$; $S_{C_2H_5OH}^0 = 160,67$; $S_{C_3H_7OH}^0 = 192,88$; $S_{C_4H_9OH}^0 = 225,73$ Це твердження є вірним і для простих речовин, наприклад: $S_{O_2}^0 = 205,04$; $S_{O_3}^0 = 238,82$.

4.11. Зміна ентропії в ізотермічному хімічному процесі

Якщо в системі перебігає хімічна реакція, то зміна ентропії в хімічному процесі дорівнює різниці суми ентропій продуктів реакції та суми ентропій вихідних речовин з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.

Так, для будь-якої реакції, записаної у вигляді $aA + bB = eE + fF$, при $T = const$ та за стандартного тиску

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (eS_E^0 + fS_F^0) - (aS_A^0 + bS_B^0), \quad (4.50)$$

або

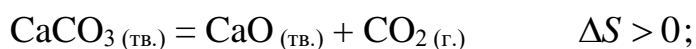
$$\Delta S_{x.p.}^0 = \sum (n_i S_i^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i S_i^0)_{\text{вих.реч.}}, \quad (4.51)$$

де S_i^0 – абсолютна стандартна ентропія речовини i ; n_i – кількість молей цієї речовини у стехіометричному рівнянні.

На відміну від абсолютної ентропії речовини, яка завжди додатна (крім температури абсолютного нуля), зміна ентропії внаслідок перебігу хімічної реакції може бути додатною ($\Delta S > 0$, ентропія системи в реакції зростає), від'ємною ($\Delta S < 0$, ентропія зменшується), дорівнювати нулю ($\Delta S = 0$, ентропія в ході реакції залишається сталою). Це стосується будь-яких хімічних процесів, і самочинних у тому числі. Така поведінка ентропії в самочинних ізотермічних хімічних реакціях не суперечить

зробленому раніше висновку про обов'язковість збільшення ентропії в спонтанних процесах, оскільки цей висновок стосується тільки ізольованих систем, а системи зі сталою температурою такими не є.

В деяких випадках прогнозувати зміну ентропії в реакції можливо за самим рівнянням реакції. Якщо внаслідок хімічного процесу утворюються гази, то ентропія системи зростає, і навпаки. Наприклад,



У першому випадку в результаті реакції замість впорядкованої системи, що складається з твердого CaCO_3 , утворюється система з двох сполук, одна з яких є газом. Ступінь впорядкованості системи при цьому значно зменшується, хаотичність зростає і ентропія, відповідно, збільшується. У другому випадку, навпаки, внаслідок перебігу хімічного процесу система, в якій він відбувається, впорядковується і її ентропія зменшується.

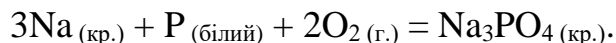
4.11.1. Ентропія утворення хімічної сполуки

Стандартна ентропія утворення хімічної сполуки – це зміна ентропії внаслідок реакції утворення 1 моля даної речовини з простих речовин, що перебувають у стандартному стані. Позначається вона як $\Delta S_{f,T}^0(i)$ (нижній індекс f походить від англійського слова *formation* – утворення; згадайте про позначення теплоти утворення). Ентропії утворення простих речовин у стандартному стані дорівнюють нулю. В довідниках ентропії утворення не наведено, там містяться лише абсолютні ентропії речовин за стандартних тиску та температури. Однак, дані про ентропії утворення речовин є дуже корисними, оскільки уможливають

розрахунки важливих термодинамічних параметрів речовин, про які йтиметься далі у главі 5.

Приклад 4 - 3. Визначити ентропію утворення кристалічного фосфату натрію за стандартних умов.

Розв'язок. Запишемо реакцію, яка відповідає поняттю «ентропія утворення» Na_3PO_4 :



Визначимо для неї зміну ентропії, яка дорівнюватиме ентропії утворення фосфату натрію, виписавши з довідника абсолютні стандартні ентропії всіх учасників процесу за стандартної температури:

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.}^0 &= \Delta S_f^0(\text{Na}_3\text{PO}_{4(кр.)}) = S_{(\text{Na}_3\text{PO}_{4(кр.)})}^0 - (3S_{(\text{Na}_{(кр.)})}^0 + S_{(\text{P}_{(білий)})}^0 + 2S_{(\text{O}_{2(г.)})}^0) = \\ &= 224,68 - (3 \cdot 51,21 + 41,09 + 2 \cdot 205,04) = -380,12 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

4.11.2. Залежність зміни ентропії внаслідок перебігу хімічної реакції від температури

Другий закон термодинаміки для хімічних реакцій, які перебігають умовно оборотно за $P = const$, записується у вигляді:

$$d\Delta S = \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{d\Delta H}{T} = \frac{\Delta C_P dT}{T}. \quad (4.52)$$

Для того, щоб одержати температурну залежність ΔS хімічної реакції, рівняння (4.52) слід інтегрувати. Спочатку наведемо відповідний вираз

$$\int_{\Delta S_{T_1}}^{\Delta S_{T_2}} d\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P dT}{T}, \quad (4.53)$$

згідно з яким за умови стандартного тиску

$$\Delta S_{T_2}^0 - \Delta S_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^0 dT}{T}, \quad (4.54)$$

або

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^0 dT}{T}. \quad (4.54 \text{ а})$$

Якщо прийняти $T_1 = 298 \text{ К}$ і $T_2 = T$, то з рівняння (4.54 а) отримуємо:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^0 dT}{T}, \quad (4.55)$$

де ΔS_{298}^0 – зміна ентропії в ході реакції за стандартних умов, яка обчислюється за формулою (4.51). Рівняння (4.55) відображує температурну залежність зміни ентропії внаслідок перебігу хімічного процесу. Розрахунки за цим рівнянням можна проводити з різним ступенем точності:

а) якщо припустити, що $\Delta C_P^0 = 0$ (нагадаємо, що такий випадок можливий, наприклад, для конденсованих систем), то $\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0$, тобто ΔS^0 не залежить від температури;

б) у наближених розрахунках можна вважати, що $\Delta C_P^0 = \text{const}$, тоді

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 \int_{298}^T \frac{dT}{T} = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 \ln \frac{T}{298}; \quad (4.56)$$

в) для точних обчислень слід враховувати залежність $\Delta C_P^0 = f(T)$, підстановка якої під знак інтегралу в рівнянні (4.55) дає наступне:

$$\begin{aligned} \Delta S_T^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}}{T} dT \right) = \\ &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta cT + \frac{\Delta c'}{T^3} \right) dT = \Delta S_{298}^0 + \\ &+ \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \end{aligned} \quad (4.57)$$

Приклад 4 - 4. Визначити за температури 500 К точне значення зміни стандартної ентропії в реакції $\text{CH}_4(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$.

Розв'язок. Спочатку, виписавши з довідника абсолютні стандартні ентропії учасників процесу при 298 К, розраховуємо зміну ентропії внаслідок перебігу реакції за стандартних умов ΔS_{298}^0 :

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{CO}_2) + 2S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - (S_{298}^0(\text{CH}_4) + 2S_{298}^0(\text{O}_2)) = 213,66 + 2 \cdot 188,72 - (186,27 + 2 \cdot 205,04) = -5,25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Далі, користуючись вже обчисленими у прикладі 3-5 значеннями коефіцієнтів Δa , Δb , Δc та $\Delta c'$, визначаємо за рівнянням (4.57) ΔS_{500}^0 реакції:

$$\Delta S_{500}^0 = -5,25 + 26,9 \ln \frac{500}{298} - 50,98 \cdot 10^{-3} (500 - 298) + 17,43 \cdot 10^{-6} \times \\ \times (500^2 - 298^2) + \frac{0,34 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{500^2} - \frac{1}{298^2} \right) = -0,345 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

4.12. Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки

4.12.1. Деякі положення статистичної термодинаміки

Як вже зазначалося в п. 4.1, другий закон термодинаміки має статистичний характер, оскільки він справедливий тільки для систем, що складаються з великої кількості частинок і поведінка яких підлягає законам статистики. Наприклад, такі важливі у термодинаміці поняття як температура та тиск також мають статистичну природу, тому що вони виражають властивості речовин, які обумовлені сумісною дією дуже великої кількості частинок.

Системи, що складаються з великої кількості частинок, не можна описувати на основі законів класичної механіки. Але застосування теорії ймовірності разом із законами механіки (статистична механіка) уможливорює визначення ступеня вірогідності даного стану. З цієї точки зору другий закон термодинаміки визначає критерії (ступінь) ймовірності різних станів системи і те, що для систем, які складаються з великої кількості частинок, можливі самочинні переходи тільки з менш ймовірного стану до найімовірнішого.

Наприклад, самочинний процес змішування газів є ймовірним, а самочинний процес розділення газів не є вірогідним, що пояснюється статистичним характером цих процесів. Якщо в ємності з перегородкою розмістити у двох частинах два різні гази, а потім прибрати цю перегородку, то почнеться процес взаємної дифузії, який призведе до змішування газів. Такий процес перебігає самочинно і його результатом є зростання ентропії. Внаслідок цього процесу система переходить зі стану менш ймовірного, коли молекули газів так і залишаються в своїх частинах, до стану більш ймовірного, в якому молекули кожного газу рівномірно розподіляються по всьому об'єму системи. Зрозуміло, що зворотний процес, тобто групування в окремих частинах молекул газів одного виду, самочинно неможливий. Якби система складалась з однієї або дуже невеликої кількості молекул, то подібних висновків ми б не зробили. Тому доцільно навести визначення термодинамічної (не плутати з математичною) ймовірності.

Термодинамічна ймовірність (статистична вага) W – число мікростанів, за допомогою яких може бути реалізований даний макростан.

Величина термодинамічної ймовірності є мірою вірогідності певного макростану: чим більше значення W , тим ймовірніше перебування системи

в даному стані. Термодинамічна ймовірність завжди набуває цілих додатних значень.

Для визначення числа мікростанів, які відповідають даному макростану системи, в статистичній термодинаміці вводиться поняття фазового простору. Фазовий простір умовно поділяють на фазові комірки і розраховують число молекул у кожній комірці. В загальному випадку для системи, яка складається з N частинок, що розташовані у n фазових комірках, термодинамічна ймовірність W визначається за формулою:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_n!}, \quad (4.58)$$

де $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n$, а $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ – кількість частинок у 1, 2, 3, ... n комірках.

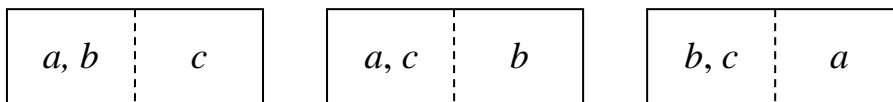
Розглянемо систему, що складається з трьох частинок a, b, c , у яких є можливість розташуватися у двох комірках фазового простору.

Перший макростан – усі три частинки розташовані в одній комірці, тобто $N_1 = 3, N_2 = 0, N = 3 + 0 = 3$.

Термодинамічна ймовірність такого макростану дорівнює:

$$W = \frac{3!}{3!0!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1} = 1 \quad (0! = 1).$$

У другому макростані в одній комірці знаходяться дві частинки, а у інший – одна. Такому макростану відповідають три мікростани:



і його термодинамічна ймовірність складає:

$$W = \frac{3!}{1!2!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 1 \cdot 2} = 3.$$

Таким чином, термодинамічна ймовірність другого макростану більша, ніж першого.

При рівномірному розподілі N частинок в n фазових комірках термодинамічна ймовірність системи є максимальною і дорівнює:

$$W_{\max} = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}. \quad (4.59)$$

Якщо збільшувати кількість частинок у системі, то W_{\max} дуже швидко зростає. Тому газ, в одному молі якого міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, рівномірно розподіляється у наданому йому об'ємі, досягаючи рівноважного стану.

4.12.2. Ентропія і термодинамічна ймовірність

У статистичній термодинаміці стверджується, що кожна ізольована система сама по собі прагне досягти найбільш ймовірного стану. При цьому її термодинамічна ймовірність наближається до максимуму. З іншого боку, у відповідності до другого закону термодинаміки спонтанні процеси в ізольованій системі перебігають у напрямку збільшення ентропії системи і приводять її до рівноважного стану. Таким чином, і термодинамічна ймовірність, і ентропія ізольованої системи збільшуються внаслідок перебігу в ній самочинних процесів і досягають максимальних значень у стані рівноваги. Отже, між ентропією та термодинамічною ймовірністю існує взаємозв'язок, який Больцман виразив загальним рівнянням:

$$S = f(W). \quad (4.60)$$

Для того, щоб встановити дійсний вигляд рівняння (4.60), розглянемо систему, яка складається з двох частин, що характеризуються ентропіями S_1 і S_2 та ймовірностями W_1 і W_2 .

Ентропія всієї системи є сумою ентропій окремих її частин:

$$S = S_1 + S_2, \quad (4.61)$$

а термодинамічна ймовірність дорівнює добутку ймовірностей складових системи (ймовірність складної події є добутком ймовірностей її окремих подій):

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (4.62)$$

Після логарифмування виразу (4.62) одержуємо:

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2. \quad (4.63)$$

Порівняння формул (4.61) та (4.63) призводить до висновку, що ентропія прямо пропорційна логарифму термодинамічної ймовірності, тобто:

$$S = k \ln W, \quad (4.64)$$

де $k = \frac{R}{N_A}$ – константа Больцмана.

Вираз (4.64), який встановлений Больцманом, є основним рівнянням статистичної термодинаміки. Воно пояснює статистичний характер другого закону термодинаміки і свідчить про те, що цей закон є наслідком постулатів статистичної термодинаміки.

З точки зору статистичної теорії ентропія ідеального кристала індивідуальної речовини може дорівнювати нулю при 0 К (згадайте постулат Планка) тільки за умови $W = 1$, тобто коли даний макростан може

бути здійснений єдиним мікростаном (кристал перебуває у найупорядкованішому стані). Для всіх інших випадків ентропія кристалічної речовини за абсолютного нуля температур повинна бути більшою за нуль. Внаслідок зростання температури зростає ступінь неупорядкованості (ентропія) системи, зростає і термодинамічна ймовірність.

Питання для самоконтролю

1. Які процеси називають самочинними і несамочинними? Наведіть приклади.

2. Які властивості є екстенсивними, інтенсивними? Чи можна за їх допомогою визначати напрям перебігу самочинного процесу?

3. Наведіть формулювання та математичний вираз другого закону термодинаміки.

4. Наведіть та поясніть цикл Карно. Як визначають коефіцієнт корисної дії ідеальної теплової машини? Від чого він залежить?

5. В чому полягає різниця між оборотними та необоротними процесами з точки зору другого закону термодинаміки? Наведіть відповідні рівняння.

6. Як виглядає другий закон термодинаміки для ізольованої системи? Яких змін зазнає ентропія такої системи внаслідок перебігу в ній оборотних та необоротних процесів?

7. Як можна розрахувати зміну ентропії внаслідок нагрівання речовини, в результаті фазових переходів?

8. Виведіть рівняння для розрахунку зміни ентропії при ізотермічному розширенні ідеального газу та під час процесів, що супроводжуються зміною термодинамічних параметрів газу.

9. Як змінюється ентропія системи при змішуванні ідеальних газів в ізобарно-ізотермічних умовах? У чому полягає парадокс Гіббса?

10. Як формулюють і для чого використовують постулат Планка? Що називають абсолютною ентропією речовини?

11. Яким чином розраховують абсолютну ентропію речовини за певної температури? Як виглядає графік залежності ентропії речовини внаслідок її нагрівання від абсолютного нуля до температури, за якої ця речовина перебуває у газоподібному стані?

12. В чому полягає фізичний зміст ентропії?

13. Як розраховують зміну ентропії в ізотермічному хімічному процесі? Яких значень вона може набувати? Наведіть приклади.

14. Що таке ентропія утворення речовини? Як її позначають і обчислюють?

15. Який вигляд має другий закон термодинаміки для хімічного процесу? За допомогою яких рівнянь можна обчислити наближене та точне значення зміни ентропії в хімічній реакції за заданої температури?

16. Що розуміють під термодинамічною імовірністю? Як її обчислюють?

17. Який зв'язок існує між ентропією та термодинамічною імовірністю системи? Наведіть рівняння Больцмана.

Глава 5. ЗАСТОСУВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО НЕІЗОЛЬОВАНИХ СИСТЕМ

5.1. Метод термодинамічних функцій

Як зазначалося раніше, головне питання, на яке відповідає другий закон термодинаміки, полягає у визначенні можливості, напрямку та межі перебігу самочинних процесів. В п. 4.3 йшлося про два методи вирішення цієї проблеми. Нагадаємо, що одним з методів є метод термодинамічних функцій, в межах якого для кожної системи в залежності від умов її існування підбирається відповідна функція. Перебігу самочинного процесу відповідає зміна вибраної функції в напрямку збільшення або зменшення, а стану рівноваги – її максимальне або мінімальне значення.

Основне положення цього методу, який було запропоновано Гіббсом, формулюється так: *самочинний процес може перебігати тільки в напрямку досягнення відповідною термодинамічною функцією екстремального значення, яке реалізується в рівноважному стані системи.*

В ізольованій системі подібною функцією є ентропія (див. п. 4.7). Самочинний процес в такій системі можливий лише в напрямку збільшення ентропії, при максимальному значенні якої в системі настає рівновага.

Для неізольованих систем ентропія не може слугувати критерієм самочинності процесу. Відтак, в закритих та відкритих системах як критерії спонтанного перебігу процесів використовуються інші термодинамічні функції, які ми й розглянемо далі.

5.2. Критерії напрямку самочинного процесу і рівноваги в закритих системах. Енергія Гіббса і енергія Гельмгольца

Якщо зіставити математичні вирази першого (2.4) та другого (4.19) законів термодинаміки, то можна записати *об'єднане рівняння цих законів* для елементарного процесу у вигляді:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta A', \quad (5.1)$$

де, нагадаємо, знак рівності відповідає оборотним процесам, а знак нерівності – необоротним (самочинним). Зі співвідношення (5.1) випливає, що

$$\delta A' \leq TdS - dU - PdV. \quad (5.2)$$

Припустимо, що досліджувана система корисну роботу не виконує, тобто $\delta A' = 0$. Тоді вираз (5.2) набуває вигляду:

$$TdS - dU - PdV \geq 0. \quad (5.3)$$

За рівнянням (5.3) можна визначити, які саме термодинамічні функції слугуватимуть критеріями самочинного перебігу процесу в різних закритих системах. Розглянемо деякі з них.

Якщо процес відбувається в системі за сталих значень ентропії та об'єму ($S = const, V = const$), то згідно з (5.3), враховуючи, що $dS = 0$ та $dV = 0$, отримуємо:

$$-(dU)_{S,V} \geq 0 \quad \text{або} \quad (dU)_{S,V} \leq 0, \quad (5.4)$$

де знак нерівності стосується самочинного ізохорно-ізоентропійного процесу, а знак рівності – стану рівноваги системи.

Співвідношення (5.4) вказують на те, що критерієм самочинного процесу і рівноваги в системі, яка перебуває в умовах сталості ентропії та об'єму, є зміна внутрішньої енергії системи. Ізохорно-ізоентропійний процес перебігає в напрямку зменшення внутрішньої енергії системи до стану рівноваги, в якому вона набуває мінімального значення.

За умови $S = const$ ($dS = 0$) та $P = const$ ($dP = 0$) рівняння (5.3) призводить до

$$-d(U + PV)_{S,P} = -(dH)_{S,P} \geq 0 \text{ або } (dH)_{S,P} \leq 0. \quad (5.5)$$

Отже, з виразу (5.5) випливає, що в системах зі сталими ентропією та тиском самочинний процес відбувається в напрямку зменшення ентальпії системи. Рівновага в системі встановлюється тоді, коли ентальпія досягає свого мінімального значення.

Слід зауважити, що внутрішню енергію та ентальпію, зміни яких є критеріями напрямку та рівноваги самочинних процесів в ізохорно-ізоентропійних та ізобарно-ізоентропійних умовах, рідко використовують як термодинамічні функції при вирішенні практичних питань, оскільки ентропію неможливо виміряти безпосередньо і неможливо підтримувати її впродовж процесу сталою.

Внаслідок перебігу процесу в системі за $T = const$ та $V = const$ з рівняння (5.3) отримуємо:

$$-d(U - TS)_{V,T} \geq 0. \quad (5.6)$$

Вираз в дужках формули (5.6) позначають літерою F (в деяких підручниках – A), а саме:

$$F = U - TS \quad (5.7)$$

і називають *енергією Гельмгольца* або ізохорно-ізотермічним (скорочено – ізохорним) потенціалом. Оскільки величини у правій частині рівняння (5.7) є функціями стану, то і енергія Гельмгольца також є функцією стану. Крім того, внутрішня енергія і ентропія – екстенсивні властивості, тому за умови сталої температури ізохорно-ізотермічний потенціал F також є екстенсивною величиною, яка має розмірність енергії (Дж або кДж). Враховуючи те, що внутрішню енергію системи обчислити неможливо, ізохорно-ізотермічний потенціал також є невизначеним.

З аналізу рівняння (5.7) випливає, що за температур, відмінних від 0 К, $F < U$.

Вираз (5.6) на підставі (5.7) можна записати як

$$-(dF)_{V,T} \geq 0 \quad \text{або} \quad (dF)_{V,T} \leq 0, \quad (5.8)$$

тоді для скінченної зміни стану системи

$$(\Delta F)_{V,T} \leq 0. \quad (5.8 \text{ а})$$

У співвідношенні (5.8) міститься, по-перше, критерій самочинності процесу в системах зі сталими температурою та об'ємом. В таких системах самі по собі, тобто самочинно, можуть перебігати лише процеси, внаслідок яких енергія Гельмгольца зменшується:

$$(dF)_{V,T} < 0, \quad (5.9)$$

або для скінченної зміни

$$(\Delta F)_{V,T} < 0. \quad (5.9 \text{ а})$$

По-друге, в (5.8) також присутній критерій рівноваги. Оскільки будь-який самочинний процес веде систему до рівноважного стану і в той же час супроводжується зменшенням ізохорного потенціалу, то, зрозуміло, що припиненню процесу або стійкій рівновазі в системі відповідає мінімальне значення F . Умова стійкої рівноваги математично записується так:

$$(dF)_{V,T} = 0, \quad (d^2F)_{V,T} > 0. \quad (5.10)$$

Для скінченного процесу це означає, що за умови рівноваги $(\Delta F)_{V,T} = 0$.

Формули (5.9), (5.10) свідчать про наступне: *самочинні процеси в системах зі сталими температурою та об'ємом перебігають в напрямку зменшення енергії Гельмгольца і завершуються станом рівноваги, якому відповідає мінімальне значення F .*

Отже, функція F є зручною для дослідження систем, які існують за умови сталих об'єму та температури. Проте хімічні процеси зазвичай проводять за сталих тиску та температури. Тому виникає потреба визначення критерію самочинності та рівноваги для таких умов.

Якщо процес перебігає в системі за $T = const$ та $P = const$, то формула (5.3) набуває вигляду:

$$-d(U + PV - TS)_{P,T} = -d(H - TS)_{P,T} \geq 0. \quad (5.11)$$

Різницю $H - TS$ в (5.11) позначають літерою G

$$G = H - TS \quad (5.12)$$

ї називають *енергією Гіббса* або ізобарно-ізотермічним (скорочено – ізобарним) потенціалом, іноді – вільною ентальпією, тощо.

Енергія Гіббса вимірюється у Дж або кДж, належить до екстенсивних властивостей та функцій стану. Так само, як і для ентальпії, визначити її абсолютну величину неможливо.

За температур, відмінних від 0 К, у відповідності до співвідношення (5.12), $G < H$ і внаслідок зростання температури енергія Гіббса зменшується.

Рівняння (5.11) та (5.12) дають підстави записати

$$-(dG)_{P,T} \geq 0 \text{ або } (dG)_{P,T} \leq 0, \quad (5.13)$$

що для кінцевої зміни стану системи дає:

$$(\Delta G)_{P,T} \leq 0. \quad (5.13 \text{ а})$$

Знак нерівності в (5.13) стосується спонтанних процесів і свідчить про те, що зміна енергії Гіббса є критерієм їх самочинності в ізобарно-ізотермічних умовах:

$$(dG)_{P,T} < 0, \quad (5.14)$$

або для кінцевих змін у системі

$$(\Delta G)_{P,T} < 0. \quad (5.15)$$

Знак рівності в (5.13) відповідає умовам стійкої рівноваги в системі, а саме:

$$(dG)_{P,T} = 0, \quad (d^2G)_{P,T} > 0. \quad (5.16)$$

Для скінченного процесу рівноважний стан описується рівнянням $(\Delta G)_{P,T} = 0$.

Таким чином, проаналізувавши формули (5.15) та (5.16), можна зробити висновок: *самочинні ізобарно-ізотермічні процеси перебігають в напрямку зменшення енергії Гіббса системи до стану рівноваги, де ця енергія набуває мінімального значення.*

На рис. 5.1 показано можливу зміну енергій Гельмгольца та Гіббса системи внаслідок перебігу в ній необоротного самочинного процесу, а також необоротного несамочинного процесу, оскільки система не є ізольованою і не виключено втручання в неї ззовні.

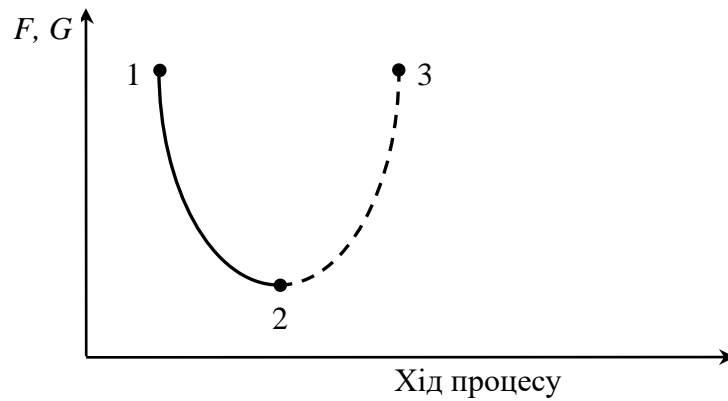


Рис. 5.1. Зміна в системі енергії Гельмгольца ($T = const, V = const$) і енергії Гіббса ($T = const, P = const$): 1-2 – необоротний самочинний процес; 2 – стан рівноваги; 2-3 – необоротний вимушений процес

В табл. 5.1 наведено критерії самочинності процесів, а також стану рівноваги для різних умов існування неізольованої системи.

Таблиця 5.1. – Критерії самочинності елементарних процесів і рівноваги в неізольованій системі за певних умов її існування

Умови існування системи	Критерій самочинності процесу	Критерій рівноваги системи
$S = const, V = const$	Зменшення внутрішньої енергії, $dU < 0$	Мінімум внутрішньої енергії, $dU = 0, d^2U > 0$
$S = const, P = const$	Зменшення ентальпії, $dH < 0$	Мінімум ентальпії, $dH = 0, d^2H > 0$
$T = const, V = const$	Зменшення енергії Гельмгольца, $dF < 0$	Мінімум енергії Гельмгольца, $dF = 0, d^2F > 0$
$T = const, P = const$	Зменшення енергії Гіббса, $dG < 0$	Мінімум енергії Гіббса, $dG = 0, d^2G > 0$

5.3. Термодинамічні потенціали. Корисна робота в різних процесах

При визначенні самочинних процесів (п. 4.2) йшлося про те, що внаслідок їх перебігу система може виконувати не тільки механічну роботу супротив сил зовнішнього тиску, а і так звану корисну роботу, яка описується формулою (5.2):

$$\delta A' \leq TdS - dU - PdV .$$

Наведений вираз свідчить про те, що корисна робота системи має бути в необоротному процесі меншою, а в оборотному дорівнювати правій частині рівняння.

Раніше було показано, що максимальна робота виконується системою в оборотному процесі. Відтак, для оборотного процесу вираз (5.2) набуває вигляду:

$$\delta A'_{\max} = TdS - dU - PdV . \quad (5.17)$$

За рівнянням (5.17) можна визначати величину максимальної корисної роботи залежно від умов перебігу оборотного процесу. Розглянемо деякі варіанти.

Якщо оборотний процес відбувається за умов $S = const$ та $V = const$, то згідно з (5.17)

$$\delta A'_{\max} = - (dU)_{S,V} \quad \text{та} \quad A'_{\max} = - (U_2 - U_1)_{S,V} = - (\Delta U)_{S,V} . \quad (5.18)$$

У цьому випадку корисна робота набуває властивостей функції стану і виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи.

Для необоротного ізохорно-ізоентропійного процесу згідно з (5.2) можемо записати:

$$\delta A' < -(dU)_{S,V} \quad \text{та} \quad A' < -(\Delta U)_{S,V}, \quad (5.19)$$

тобто в цьому випадку корисна робота менша, ніж зниження внутрішньої енергії і відповідно є меншою максимально можливого значення.

За умови $S = const$ та $P = const$ рівняння (5.17) дає:

$$\delta A'_{\max} = -d(U + PV)_{S,P} = -(dH)_{S,P}, \quad (5.20)$$

або

$$A'_{\max} = -(H_2 - H_1)_{S,P} = -(\Delta H)_{S,P}. \quad (5.20 \text{ a})$$

Рівняння (5.20 a) свідчить про те, що максимальна корисна робота в ізобарно-ізоентропійному процесі також має властивості функції стану і виконується завдяки зменшенню ентальпії системи.

У необоротному процесі система зі сталими ентропією та тиском виконує меншу за максимальну роботу, а саме:

$$\delta A' < -(dH)_{S,P} \quad \text{або} \quad A' < -(\Delta H)_{S,P}. \quad (5.21)$$

Внаслідок перебігу процесу за умов $T = const$ та $V = const$ на основі рівнянь (5.7) і (5.17) отримуємо:

$$\delta A'_{\max} = -d(U - TS)_{V,T} = -(dF)_{V,T}, \quad (5.22)$$

$$A'_{\max} = -(F_2 - F_1)_{V,T} = -(\Delta F)_{V,T}, \quad (5.22 \text{ a})$$

тобто *максимальна корисна робота ізохорно-ізотермічного процесу дорівнює зменшенню енергії Гельмгольца системи з протилежним знаком та набуває, як і в усіх попередніх випадках, властивостей функції стану.* Інакше кажучи, внаслідок перебігу за значених умов оборотного

(рівноважного) процесу здатність системи виконувати роботу реалізується повністю.

Для необоротного процесу, що здійснюється за умови сталості температури та об'єму, є справедливими такі співвідношення:

$$\delta A' < -(dF)_{V,T} \quad \text{і} \quad A' < -(\Delta F)_{V,T}, \quad (5.23)$$

згідно з якими здатність системи виконувати роботу є меншою за максимально можливу.

Нарешті, якщо оборотний процес перебігатиме в ізобарно-ізотермічних умовах ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$), то згідно з (5.11), (5.12) та (5.17) матимемо:

$$\delta A'_{\max} = -d(U + PV - TS)_{T,P} = -d(H - TS)_{T,P} = -(dG)_{T,P}, \quad (5.24)$$

або для скінченної зміни стану системи:

$$A'_{\max} = -(G_2 - G_1)_{P,T} = -(\Delta G)_{P,T}. \quad (5.24 \text{ a})$$

Отже, від'ємне зменшення енергії Гіббса системи є мірою максимальної корисної роботи, яку система спроможна виконати в термодинамічно оборотному процесі за умови сталих температури та тиску. Звідси випливає, що в оборотному ізобарно-ізотермічному процесі максимальна корисна робота стає функцією стану.

Якщо в такій системі перебігає необоротний процес, то величина можливої корисної роботи буде меншою:

$$\delta A' < -(dG)_{P,T} \quad \text{та} \quad A' < -(\Delta G)_{P,T}. \quad (5.25)$$

Таким чином, залежно від умов перебігу процесу корисна робота пов'язана зі зменшенням тієї чи іншої термодинамічної функції: U , H , F та G . За аналогією з механікою, де робота дорівнює зменшенню відповідного

потенціалу, зазначені функції також називають **термодинамічними потенціалами**. Внутрішня енергія – це ізохорно-ізоентропійний, ентальпія – ізобарно-ізоентропійний, енергія Гельмгольца – ізохорно-ізотермічний, енергія Гіббса – ізобарно-ізотермічний потенціали. Проте ентропія не є термодинамічним потенціалом, тому що ізольована система за визначенням не в змозі виконувати роботу.

Підсумовуючи вищезазначене, робимо висновок: **термодинамічні потенціали** – це такі термодинамічні функції системи, зміна яких в неізольованих системах характеризує:

- напрям перебігу самочинного процесу (зміна термодинамічного потенціалу менше нуля);
- стан рівноваги в системі (термодинамічний потенціал набуває мінімального значення, його зміна дорівнює нулю);
- величину максимальної корисної роботи, яку може виконати система в спонтанному процесі.

5.4. Зв'язок між енергіями Гіббса і Гельмгольца та їх змінами внаслідок перебігу процесу

Якщо в рівняння (5.12) замість ентальпії H підставити згідно з (2.16) суму $U + PV$, то математичне визначення енергії Гіббса матиме вигляд:

$$G = U + PV - TS. \quad (5.26)$$

З урахуванням формули (5.7), рівняння (5.26) перетворюється на вираз

$$G = F + PV, \quad (5.27)$$

який є рівнянням зв'язку між енергією Гіббса та енергією Гельмгольца системи.

З аналізу (5.27) випливає, що

$$G > F, \quad (5.28)$$

оскільки добуток PV завжди додатний, якщо $P > 0$.

Для ізобарного процесу, внаслідок якого система від початкового стану з енергією Гіббса $G_1 = F_1 + PV_1$ переходить до кінцевого стану з параметрами $G_2 = F_2 + PV_2$, можна записати:

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V. \quad (5.29)$$

Рівняння (5.29) пов'язує зміну двох найважливіших потенціалів: ізобарного та ізохорного. З нього випливає, що на відміну від співвідношення між енергіями Гіббса та Гельмгольца (5.28), яке є безальтернативним, співвідношення між змінами цих двох енергій може бути різним в залежності від зміни об'єму системи внаслідок перебігу процесу. Наприклад, якщо система в процесі розширюється, тобто її об'єм збільшується ($\Delta V > 0$), то згідно з (5.29) $\Delta G > \Delta F$. У разі стискання системи ($\Delta V < 0$) і $\Delta G < \Delta F$. І, нарешті, у випадку, коли об'єм системи в процесі не змінюється ($\Delta V = 0$), $\Delta G = \Delta F$.

5.5. Характеристичні функції

Характеристичні функції – це такі функції стану системи, за допомогою яких та їх похідних по відповідним параметрам можна просто і в явному вигляді виражати решту термодинамічних властивостей системи у певному стані (P, V, T, S та інші). Усі розглянуті раніше термодинамічні потенціали U, H, F, G належать до характеристичних функцій.

Поняття про характеристичні функції було вперше введено в термодинаміку Массьє у 1869 році Гіббс дав цим функціям дещо інше

тлумачення і послідовно застосував їх до вирішення низки термодинамічних питань.

Внутрішня енергія, приміром, є характеристичною функцією за умови змінних об'єму та ентропії, а саме:

$$U = f(V, S). \quad (5.30)$$

Дійсно, якщо записати об'єднане рівняння першого та другого законів термодинаміки (5.3) для рівноважного процесу в системі, яка виконує тільки механічну роботу, і виразити звідти dU , то отримуємо:

$$dU = TdS - PdV. \quad (5.31)$$

Частинні похідні внутрішньої енергії у відповідності до (5.31) становлять:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (5.32)$$

Отже, частинна похідна внутрішньої енергії по ентропії за сталого об'єму дорівнює температурі, а її похідна по об'єму за сталої ентропії – тиску зі знаком мінус. Інші змінні параметри не в змозі так просто описати властивості системи через похідні внутрішньої енергії. Відтак, внутрішня енергія – це характеристична функція, якщо змінними є V та S .

Ентальпія за математичним визначенням (2.16) – це $H = U + PV$. Диференціювання цієї функції дає:

$$dH = dU + PdV + VdP. \quad (5.33)$$

Додаючи до рівняння (5.31) вираз (5.33), матимемо:

$$dH = TdS + VdP. \quad (5.34)$$

Не важко помітити, що з (5.34) випливає наступне:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (5.35)$$

Таким чином, ентальпія є характеристичною функцією за умови змінних ентропії та тиску, тобто $H = f(P, S)$.

А зараз перейдемо до найважливіших характеристичних функцій – енергій Гельмгольца та Гіббса.

Згідно з (5.7) енергія Гельмгольца визначається як $F = U - TS$. Після диференціювання цього виразу і з врахуванням (5.31), одержуємо:

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV. \quad (5.36)$$

Рівняння (5.36) дозволяє представити частинні похідні F , як

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (5.37)$$

З (5.37) випливає, що енергія Гельмгольца є характеристичною функцією для систем зі змінними об'ємом та температурою, тобто

$$F = f(V, T). \quad (5.38)$$

Доречно нагадати, що об'єм і температуру на відміну від ентропії можна виміряти.

Рівняння (5.37) безпосередньо вказують на те, що функції $F = f(T)$ та $F = f(V)$ є спадаючими, оскільки S і P завжди додатні, а похідні цих функцій, відповідно, від'ємні.

Інакше кажучи, ентропія є мірою зменшення енергії Гельмгольца внаслідок нагрівання системи за умови сталого об'єму, а тиск – мірою її спадання внаслідок збільшення об'єму в ізотермічних умовах.

Крім того, друга частинна похідна енергії Гельмгольца по температурі за сталого об'єму дає змогу визначати ізохорну теплоємність:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V .$$

Тепер покажемо, що енергія Гіббса є характеристичною функцією, якщо змінюються температура та тиск, а саме:

$$G = f(P, T). \quad (5.39)$$

Згідно з (5.27) енергія Гіббса визначається як $G = F + PV$. Якщо цей вираз диференціювати

$$dG = dF + PdV + VdP$$

і, враховуючи (5.36), записати

$$dG = -SdT + VdP, \quad (5.40)$$

то матимемо можливість навести вирази для частинних похідних ізобарно-ізотермічного потенціалу:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V. \quad (5.41)$$

Напевне, в термодинаміці ці похідні мають найбільше значення серед тих, що було розглянуто. Надалі ми в цьому переконаємось.

А поки що проаналізуємо рівняння (5.41) і зробимо деякі висновки.

Оскільки похідна першого виразу в (5.41) від'ємна, а другого додатна, можна стверджувати, що функція $G = f(T)$ є спадаючою, а $G = f(P)$ – зростаючою. Іншими словами, ентропія є мірою зменшення енергії Гіббса внаслідок ізобарного нагрівання системи, а об'єм – мірою її зростання при збільшенні тиску за сталої температури.

За допомогою других частинних похідних енергії Гіббса можна обчислювати інші термодинамічні властивості системи, наприклад ізобарну теплоємність:

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P.$$

Щодо ентропії як характеристичної функції, то з цього приводу існують різні думки. В деяких підручниках стверджується, що вона є характеристичною функцією системи зі змінними U та V , тобто ізольованої. Проте в інших виданнях це твердження заперечується. Оскільки ізольована система є фізичною абстракцією, яка майже не використовується для вирішення практичних термодинамічних задач, ми це питання не обговорюватимемо.

Якщо вважати характеристичними функціями лише термодинамічні потенціали, то для їх запам'ятовування можна скористатися так званим мнемонічним квадратом (рис. 5.2).

Параметри, які характеризують частинні похідні, та їх знаки визначаються за допомогою стрілок, причому рух за стрілкою дає додатне значення параметра, а рух у протилежному напрямку – від'ємне.

Наприклад, частинна похідна F за змінним об'ємом при сталому тиску визначається шляхом руху за діагоналлю VP від V до P .

Оскільки рух відбувається проти стрілки, то параметр, який при цьому визначається, береться зі знаком мінус, тобто $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$, що відповідає рівнянню (5.37).

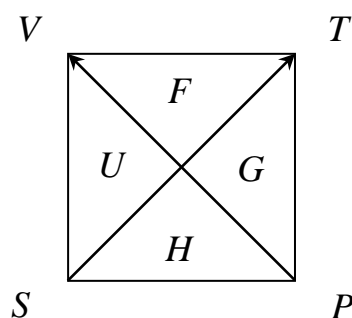


Рис. 5.2. Мнемонічний квадрат для визначення частинних похідних характеристичних функцій

Ми пропонуємо дещо інший варіант схеми, який дозволяє не тільки визначати величину та знак частинних похідних характеристичних функцій, але і встановлювати взаємозв'язок між цими функціями (рис. 5.3). Кожна з характеристичних функцій є явною функцією двох незалежних змінних, які позначено у вигляді стрілок, що спрямовані у різні сторони від відповідної функції. У напрямку руху від F до H енергія системи збільшується. Таким чином, мінімальній енергії системи відповідає енергія Гельмгольца, а максимальній – ентальпія.

Для визначення виду рівняння зв'язку між сусідніми характеристичними функціями за допомогою запропонованої схеми потрібно до функції, що стоїть ліворуч, додати добуток незалежних змінних параметрів, які розташовано між цими функціями. Наприклад, верхній ряд схеми дає такі співвідношення між сусідніми функціями:

$$U = F + TS \quad \text{і} \quad H = U + PV .$$

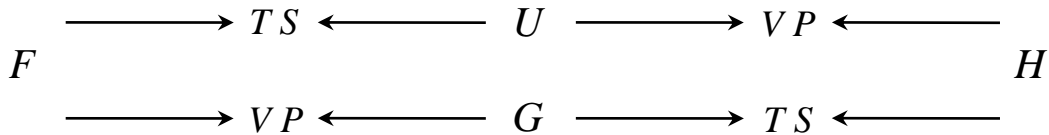


Рис. 5.3. Схема зв'язку між характеристичними функціями та їх незалежними змінними параметрами

Крім того, запропонована схема дозволяє доволі просто і зручно знаходити частинні похідні кожної з характеристичних функцій. Аналізуючи схему, неважко помітити, що частинна похідна будь-якої характеристичної функції по певному змінному параметру при фіксованому значенні другої змінної цієї функції відповідає змінному параметру сусідньої функції, який спрямований назустріч тому, по якому визначається частинна похідна. Знак частинної похідної визначається за

напрямом стрілки, якою цей параметр позначено. Якщо напрям стрілки збігається з напрямом збільшення енергії системи, то параметр, що відповідає частинній похідній характеристичної функції, має знак «плюс» і навпаки.

Наприклад, частинна похідна енергії Гіббса по змінному тиску за сталої температури дорівнює V зі знаком «плюс», оскільки стрілка біля об'єму спрямована в сторону зростання енергії системи, тобто $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$.

5.6. Рівняння Гіббса-Гельмгольца

Зв'язок між енергією Гельмгольца та внутрішньою енергією описується рівнянням (5.7). Проте цей вираз не дозволяє судити про безпосередній зв'язок між зазначеними величинами, оскільки крім F і U до нього входить ентропія S .

Однак враховуючи частинну похідну F по температурі за сталого об'єму (5.37) і підставляючи її в (5.7), отримуємо:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (5.42)$$

Аналогічним шляхом можна прийти до співвідношення між ізобарно-ізотермічним потенціалом та ентальпією. Порівнюючи (5.12) та одну з формул (5.41), яка стосується ентропії, можна записати:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \quad (5.43)$$

Вирази (5.42) та (5.43) називаються рівняннями Гіббса-Гельмгольца.

У наведеному вигляді вони характеризують зв'язок між F і U та G і H в неізолюваній системі за певних умов її існування.

Якщо в системі перебігає оборотний ізотермічний процес, внаслідок якого вона переходить із стану 1 в стан 2 за умови сталого об'єму, то згідно з (5.7) для такого процесу:

$$F_2 - F_1 = U_2 - U_1 + TS_2 - TS_1,$$

або

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S, \quad (5.44)$$

а на підставі (5.42)

$$F_2 - F_1 = U_2 - U_1 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V - T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V,$$

або

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (5.45)$$

Для рівноважного процесу за сталих P та T рівняння (5.12) дає:

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + TS_2 - TS_1,$$

звідки

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (5.46)$$

А з формули (5.43) випливає, відповідно,

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P,$$

або

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (5.47)$$

Вирази (5.45) та (5.47) також мають назву рівнянь Гіббса-Гельмгольца, однак вже для ізотермічних процесів. Вони пов'язують зміни ізохорно-

ізотермічного та ізобарно-ізотермічного потенціалів з тепловим ефектом процесу та з температурними коефіцієнтами ΔF та ΔG .

Порівнюючи рівняння (5.44) і (5.45), а також вирази (5.46) і (5.47), бачимо, що

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad (5.48)$$

і

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S. \quad (5.49)$$

Отже, температурні коефіцієнти ΔF та ΔG дорівнюють від'ємному значенню зміни ентропії системи внаслідок перебігу процесу. Тому за знаком ΔS можна робити висновки стосовно характеру температурних залежностей ΔF та ΔG .

Враховуючи те, що максимальна корисна робота для ізохорно-ізотермічного процесу дорівнює зменшенню енергії Гельмгольца зі знаком мінус, а для ізобарно-ізотермічного процесу – від'ємному зменшенню енергії Гіббса, рівняння (5.45) і (5.47) можна переписати у вигляді:

$$(A'_{\max})_{V,T} = -\Delta U + T \left(\frac{\partial (A'_{\max})_{V,T}}{\partial T} \right)_V, \quad (5.50)$$

$$(A'_{\max})_{P,T} = -\Delta H + T \left(\frac{\partial (A'_{\max})_{P,T}}{\partial T} \right)_P, \quad (5.51)$$

де $\Delta U = Q_V$ і $\Delta H = Q_P$ – теплові ефекти ізотермічних процесів, які перебігають без виконання корисної роботи і можуть бути визначені калориметричним методом або за законом Гесса, а

$T \left(\frac{\partial (A'_{\max})_{V,T}}{\partial T} \right)_V = T\Delta S$, $T \left(\frac{\partial (A'_{\max})_{P,T}}{\partial T} \right)_P = T\Delta S$ – це фізична теплота, що

виділяється або поглинається для підтримання сталої температури системи

при оборотному здійсненні процесів, внаслідок яких корисна робота є максимальною.

Формули (5.45), (5.47), (5.50) і (5.51) знаходять широке застосування в хімічній термодинаміці. З їх аналізу випливає дуже цікавий висновок. Якщо теплота $T\Delta S$, що відповідає оборотному характеру процесу, додатна, тобто поглинається з довкілля, то вона також витрачається на виконання роботи. У випадку екзотермічних реакцій робота, яку виконує система є більшою за кількість теплоти процесу. У разі ендотермічних реакцій максимальна корисна робота виконується тільки за рахунок поглиненої ззовні теплоти. Звідси стає зрозумілим, що енергію Гельмгольца некоректно вважати частиною внутрішньої енергії, яка тільки і здатна перетворюватись у корисну роботу за сталих температури та об'єму. Так само енергію Гіббса не слід розглядати як частину ентальпії системи, що може бути використана для отримання корисної роботи за умови сталих температури та тиску.

5.7. Залежність енергій Гіббса та Гельмгольца речовини від температури

Формули (5.7), (5.12), (5.37) та (5.41) показують, що внаслідок збільшення температури енергії Гельмгольца та Гіббса речовини зменшуються (рис.5.4), оскільки S за $T \neq 0$ завжди додатна. Крім того, зменшення F та G стає суттєвішим в результаті зростання ентропії. Тому температурні залежності термодинамічних потенціалів у межах одного агрегатного стану є випуклими від осі абсцис.

При фазовому переході зазначені термодинамічні потенціали не змінюються. Приміром, для зміни енергії Гіббса внаслідок фазового перетворення за формулами (4.34) та (5.46) маємо:

$$\Delta G_{\text{ф.н.}}^0 = \Delta H_{\text{ф.н.}}^0 - T_{\text{ф.н.}} \Delta S_{\text{ф.н.}}^0 = \Delta H_{\text{ф.н.}}^0 - T_{\text{ф.н.}} \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}^0}{T_{\text{ф.н.}}} = 0,$$

тобто, ізобарно-ізотермічний потенціал однієї фази за температури фазового переходу збігається з аналогічним потенціалом іншої фази. Враховуючи те, що для речовини $S_{\text{тв.}} < S_{\text{рід.}} < S_{\text{г.}}$, зменшення F та G буде найбільш стрімким для газоподібного стану (рис. 5.4).

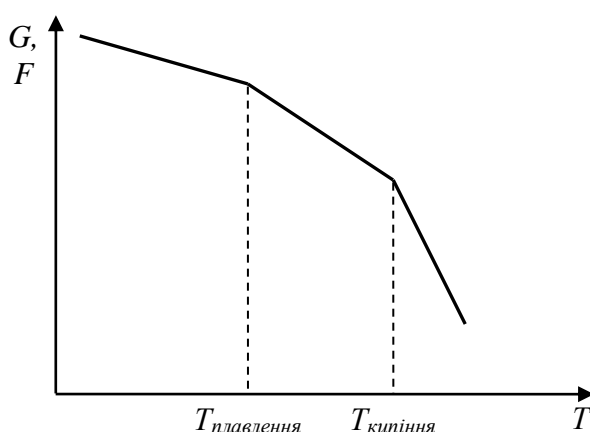


Рис. 5.4. Температурна залежність енергії Гіббса та енергії Гельмгольца

5.8. Використання зміни енергії Гіббса та енергії Гельмгольца для визначення напрямку перебігу хімічних процесів в закритих ізотермічних системах

5.8.1. Методи обчислення зміни енергії Гіббса хімічної реакції

Енергія Гіббса – найпоширеніший термодинамічний потенціал, який використовують в хімічній термодинаміці, оскільки переважна більшість хімічних процесів перебігає саме за умови сталих температури та тиску. Крім того, ці параметри легко визначаються експериментальним шляхом і так само легко підтримуються сталими упродовж перебігу процесу.

Розглянемо два найважливіші способи визначення зміни ізобарно-

ізотермічного потенціалу внаслідок перебігу хімічної реакції $\Delta G_{x.p.}^0$.

Перший полягає у використанні рівняння (5.46), яке є універсальним і придатним для будь-якого ізобарно-ізотермічного процесу, включаючи хімічні реакції.

Отже, згідно з (5.46) для хімічного процесу, що перебігає за умови стандартного тиску і сталої температури, можемо записати:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0, \quad (5.52)$$

де $\Delta H_{x.p.}^0$ – стандартний тепловий ефект процесу, який визначається за формулою (2.23), $\Delta S_{x.p.}^0$ – стандартна зміна ентропії в реакції, яка обчислюється за рівнянням (4.51).

Приклад 5 - 1. Визначити зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу за стандартних умов для реакції $S_{2(g)} + 2H_{2(g)} = 2H_2S_{(g)}$.

Розв'язок. Спочатку з довідника виписуємо необхідні для розрахунків дані. Наведемо їх у вигляді таблиці (5.2):

Таблиця 5.2. – Дані для розрахунку $\Delta G_{x.p.}^0$.

Речовина	$S_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2S_{(g)}$
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	128,37	0	- 20,60
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	228,03	130,52	205,70

За рівнянням (2.23) визначаємо стандартний тепловий ефект реакції:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = 2 \cdot (-20,60) - (128,37 + 2 \cdot 0) = -169,57 \text{ кДж/моль.}$$

За формулою (4.51) обчислюємо стандартну зміну ентропії в реакції:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = 2 \cdot 205,70 - (228,03 + 2 \cdot 130,52) = -77,67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

(Розмірність $\Delta S_{x.p.}^0$ так само, як і розмірність $\Delta H_{x.p.}^0$, ми відносимо до 1 моля всієї реакції (див. главу 2)).

За формулою (5.52) розраховуємо $\Delta G_{x.p.}^0$:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = -169,57 - 298 \cdot (-77,67 \cdot 10^{-3}) = -146,42 \text{ кДж/моль.}$$

Другий метод визначення $\Delta G_{x.p.}^0$ заснований на використанні поняття про ізобарний потенціал утворення речовини.

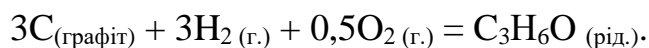
Ізобарно-ізотермічний (ізобарний) потенціал утворення речовини – зміна енергії Гіббса в реакції утворення 1 моля цієї сполуки із простих речовин, які перебувають у найбільш стійкому стані за заданих умов.

Стандартний ізобарний потенціал утворення речовини – це ізобарний потенціал утворення за стандартного тиску, тобто коли прості стійкі сполуки перебувають у стандартному стані. В довіднику наведено стандартні ізобарно-ізотермічні потенціали утворення речовин за стандартної температури, які позначаються $\Delta G_{f,298}^0$ (за аналогією з теплотою та ентропією утворення) і мають розмірність кДж/моль.

Так само, як і ентальпія та ентропія утворення, стандартні ізобарні потенціали утворення простих речовин, що перебувають у стандартному стані, дорівнюють нулю.

Приклад 5 - 2. Визначити стандартний ізобарний потенціал утворення рідкого ацетону за стандартної температури.

Розв'язок. Запишемо реакцію, ΔG^0 якої відповідає стандартному ізобарному потенціалу утворення рідкого ацетону:



$$\text{Звідси } \Delta G_{x.p.,298}^0 = \Delta G_{f,298(\text{Ac})}^0 = \Delta H_{x.p.,298}^0 - 298\Delta S_{x.p.,298}^0.$$

$$\text{За довідником } \Delta H_{x.p.,298}^0 = \Delta H_{f,298(\text{Ac})}^0 = -248.11 \text{ кДж/моль.}$$

Обчислюємо за рівнянням (4.51) та за абсолютними ентропіями речовин, які наведено у довіднику, стандартну ентропію утворення

ацетону $\Delta S_{x.p.}^0 = \Delta S_{f,298(Ac)}^0$:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = S_{Ac,298}^0 - (3S_{C(sp),298}^0 + 3S_{H_2,298}^0 + 0,5S_{O_2,298}^0) = 200,41 - (3 \cdot 5,74 + 3 \cdot 130,52 + 0,5 \cdot 205,04) = -310,87 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Тоді

$\Delta G_{x.p.,298}^0 = \Delta G_{f,298(Ac)}^0 = -248,11 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-310,87) = -155,42 \text{ кДж}/\text{моль}$, що повністю збігається з довідниковим значенням стандартного потенціалу утворення ацетону за температури 298 К. До речі, величини $\Delta G_{f,298}^0$ усіх інших сполук визначені саме так. Власне для розрахунку цих важливих для хімічної термодинаміки властивостей речовин нам і потрібна їхня ентропія утворення, про яку йшлося раніше (див. п. 4.11.1).

За допомогою стандартних ізобарних потенціалів утворення подібних речовин можна робити висновки стосовно їхньої стійкості. Аналізуючи довідникові дані, нескладно дійти висновку, що *в ряді однотипних сполук найстійкішою є та, у якій ізобарний потенціал утворення найменший*. Наприклад, з даних табл. 5.3 випливає, що серед наведених оксидів найстійкішим є Al_2O_3 , а серед галогенідів аргентуму – AgF . Для озону $\Delta G_{f,298}^0 = +162,76 \text{ кДж}/\text{моль}$ – додатна величина. Це означає, що O_3 є нестійкою сполукою.

Таблиця 5.3. – Стандартні потенціали утворення деяких речовин за $T = 298 \text{ К}$

Оксид	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	Сіль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
Al_2O_3	- 1582	AgF	- 187
MgO	- 70	$AgCl$	- 109,5
CuO	- 134,3	$AgBr$	- 97,02
Ag_2O	- 10,9	AgI	- 66,35

Якщо відомо дані про стандартні потенціали утворення учасників реакції, $\Delta G_{x.p.}^0$ розраховують за рівнянням:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \sum (n_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{вих.реч.}}, \quad (5.53)$$

згідно з яким зміна стандартної енергії Гіббса системи, в якій перебігає хімічна реакція, дорівнює різниці сум стандартних потенціалів утворення продуктів реакції та стандартних потенціалів утворення вихідних речовин з урахуванням їхніх стехіометричних коефіцієнтів.

Приклад 5 - 3. Користуючись довідниковими даними про стандартні ізобарні потенціали утворення речовин, визначити зміну енергії Гіббса за стандартних умов для реакції $S_{2(g)} + 2H_{2(g)} = 2H_2S_{(g)}$.

Розв'язок. Випишуємо з довідника $\Delta G_{f,298}^0$ всіх учасників процесу та підставляємо у формулу (5.53):

$$\Delta G_{x.p.,298}^0 = 2\Delta G_{f,298}^0(H_2S) - (\Delta G_{f,298}^0(S_2) + 2\Delta G_{f,298}^0(H_2)) = 2 \cdot (-33,5) - (79,42 + 2 \cdot 0) = -146,42 \text{ кДж/моль.}$$

Отриманий результат повністю збігається зі значенням зміни енергії Гіббса досліджуваної реакції, наведеним у прикладі 5.1.

Зазвичай у термодинамічних розрахунках перевагу надають другому методу визначення $\Delta G_{x.p.}^0$, оскільки він значно простіший. Однак за відсутності даних про ізобарні потенціали утворення речовин, які беруть участь у реакції, потрібно користуватись першим.

5.8.2. Визначення зміни енергії Гельмгольца в хімічній реакції

Хоча ізохорний потенціал використовується в хімічній термодинаміці не так часто, як ізобарний, все ж цікаво дізнатися, яким чином його можна розрахувати.

Для обчислення $\Delta F_{x.p.}^0$ у нагоді стають формули (5.29) та (5.44), які для ізохорно-ізотермічного хімічного процесу набувають вигляду:

$$\Delta F_{x.p.}^0 = \Delta U_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0, \quad (5.54)$$

$$\Delta F_{x.p.}^0 = \Delta G_{x.p.}^0 - p\Delta V = \Delta G_{x.p.}^0 - \Delta nRT, \quad (5.55)$$

де Δn – зміна кількості молей газоподібних речовин внаслідок реакції (згадайте рівняння зв'язку між ΔU та ΔH).

Виходячи з рівняння (5.55), можна зробити висновок про те, що співвідношення між $\Delta G_{x.p.}^0$ та $\Delta F_{x.p.}^0$ може бути різним, залежно від знаку Δn (див. аналіз формул (2.22) та (2.22 а)).

5.8.3. Критерії напрямку самочинного хімічного процесу та стану рівноваги в ізотермічних умовах

Обчислення $\Delta G_{x.p.}^0$ та $\Delta F_{x.p.}^0$ за рівняннями (5.52 – 5.55) з використанням таблиць термодинамічних величин передбачають, що учасники процесу перебувають у стандартному стані. Тому всі висновки, які зроблено далі, стосуватимуться стандартного стану реагентів та системи у цілому.

Оскільки розраховані за рівняннями (5.52 – 5.55) величини $\Delta G_{x.p.}^0$ та $\Delta F_{x.p.}^0$ можуть набувати різних значень, критеріальні співвідношення (5.8 а) та (5.13 а) для зазначених умов перебігу реакції дають змогу стверджувати наступне:

- якщо $\Delta G_{x.p.}^0 \left(\Delta F_{x.p.}^0 \right) < 0$, то у системі перебігає пряма реакція;
- якщо $\Delta G_{x.p.}^0 \left(\Delta F_{x.p.}^0 \right) > 0$, то у системі має місце зворотний процес;

– якщо $\Delta G_{x.p.}^0 (\Delta F_{x.p.}^0) = 0$, то система перебуває у стані рівноваги.

Зауважимо, що зроблені висновки стосуються принципової можливості перебігу хімічного процесу в тому чи в іншому напрямку. Насправді він відбуватиметься тільки тоді, коли створено необхідні умови для його здійснення. Приміром, суміш водню та кисню може зберігатися без жодної ознаки утворення води як завгодно довго, хоча для процесу окиснення водню $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід.})}$ $\Delta G_{x.p.}^0 = -474,46$ кДж/моль. Річ у тім, що цей процес потрібно якось ініціювати, оскільки він має дуже високу енергію активації (ці питання відносяться до розділу «Хімічна кінетика»). Тоді він в змозі перебігати дуже швидко і навіть завершитись ланцюговим вибухом.

Проаналізуємо рівняння $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$, вважаючи, що $\Delta H_{x.p.}^0 \neq f(T)$ та $\Delta S_{x.p.}^0 \neq f(T)$, тобто вони є сталими величинами. Одержані висновки зведемо у табл. 5.4.

Табл. 5.4. – Результати аналізу рівняння $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$.

№	Знак $\Delta H_{x.p.}^0$	Знак $\Delta S_{x.p.}^0$	Можливий знак $\Delta G_{x.p.}^0$	Примітки
1	–	+	–	Пряма реакція можлива за будь-якої температури
2	–	–	–, +	Пряма реакція можлива тільки за доволі низьких температур
3	+	+	+, –	Пряма реакція можлива тільки за доволі високих температур
4	+	–	+	Пряма реакція неможлива за будь-яких температур, відбувається зворотний процес

А зараз проведемо відповідний аналіз графічно, враховуючи те, що за сталих $\Delta H_{x.p.}^0$ та $\Delta S_{x.p.}^0$ рівняння $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$ відображає прямолінійну залежність виду $y = kx + b$, побудовану в координатах $\Delta G - T$. Нагадаємо, що кутовий коефіцієнт k в рівнянні прямої відповідає тангенсу кута її нахилу, а вільний член b – це відрізок, який пряма відтинає на осі ординат при нульовому значенні аргументу x . Порівнюючи два наведені рівняння, спостерігаємо очевидну відповідність: $b = \Delta H_{x.p.}^0$, а $k = -\Delta S_{x.p.}^0$.

Розглянемо такі самі варіанти, які наведено в табл. 5.4.

1. Якщо $\Delta H_{x.p.}^0 < 0$, то відрізок, який відтинає пряма $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$ на осі ординат, лежить нижче нуля. При $\Delta S_{x.p.}^0 > 0$ тангенс кута нахилу прямої також буде від'ємним. Це означає, що лінійна залежність спадаюча (див. рис. 5.5, а). Оскільки пряма за будь-якої температури лежить нижче осі абсцис в області від'ємних значень $\Delta G_{x.p.}^0$, то підтверджується наведений в табл. 5.4 для даного випадку висновок, згідно з яким за будь-якої температури можливий перебіг тільки прямої реакції. Прикладом може слугувати процес $C_3H_{8(g)} + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O_{(г)}$.

2. Коли $\Delta H_{x.p.}^0 < 0$ і $\Delta S_{x.p.}^0 < 0$, пряма $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$ виходить, як і в попередньому випадку, з точки на осі ординат, що розташована нижче нуля, однак має додатний нахил, оскільки її кутовий коефіцієнт більше нуля. Як видно з графіка (рис. 5.5, б), за низьких температур значення $\Delta G_{x.p.}^0$ від'ємні, що вказує на принципову можливість перебігу прямої реакції. Однак вище деякої температури вони стають додатними, тобто напрям перебігу реакції змінюється на протилежний. Точка перетину прямої з віссю абсцис відповідає рівноважному стану

системи. Мається на увазі те, що за цієї температури стандартна хімічна система з самого початку є рівноважною. Приміром, такий графік притаманний реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.

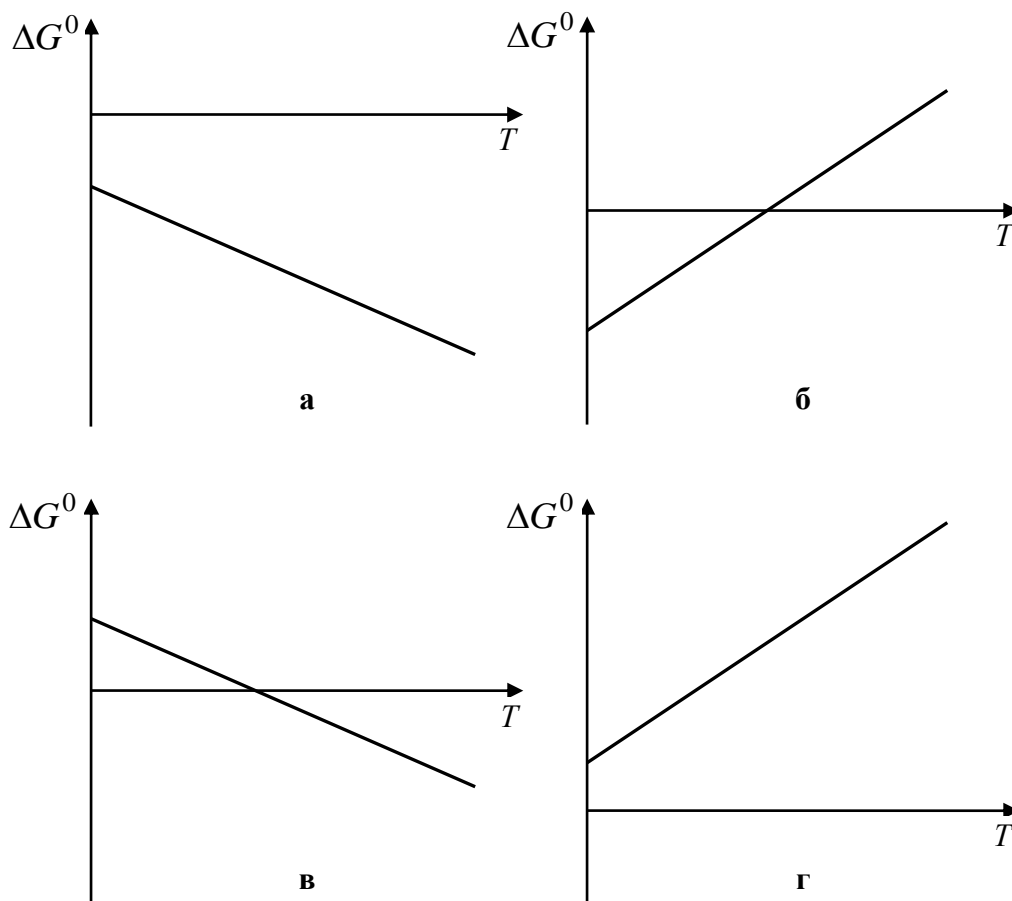


Рис. 5.5. Графічний аналіз рівняння $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$.

3. За умови $\Delta H_{x.p.}^0 > 0$ та $\Delta S_{x.p.}^0 > 0$ (наприклад, для реакції $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O_{(г.)}$) пряма $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$ починається з точки, яка знаходиться на осі ординат вище нуля і є спадаючою (рис. 5.5, в). За низьких температур можливі зворотні реакції, оскільки $\Delta G_{x.p.}^0$ має додатні значення. Внаслідок збільшення температури (після точки перетину прямою з температурною віссю) відбувається зміна напрямку перебігу процесу і стає вірогідною пряма реакція.

4. І, насамкінець, якщо $\Delta H_{x.p.}^0 > 0$, а $\Delta S_{x.p.}^0 < 0$, пряма має вигляд, який наведено на рис. 5.5, г. Такі реакції в прямому напрямку неможливі за жодної температури, тому що $\Delta G_{x.p.}^0$ на всьому температурному інтервалі більше нуля. Прикладом може бути реакція $N_2 + 2,5O_2 = N_2O_5$.

На основі наведеного аналізу можна зробити такі висновки:

– за низьких температур значення $T\Delta S$ невелике і знак $\Delta G_{x.p.}^0$ залежить від знаку $\Delta H_{x.p.}^0$, тому в прямому напрямку самочинно перебігатимуть лише екзотермічні реакції;

– за високих температур зростає внесок ентропійної складової $T\Delta S$, завдяки чому стають принципово можливими прямі реакції, які супроводжуються зростанням ентропії;

– хімічний процес можливий за будь-якої температури, якщо $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$.

Отже, рівняння $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0$ дає змогу прогнозувати, як саме змінюється ΔG^0 хімічної реакції внаслідок зміни температури. Якщо $\Delta S_{x.p.}^0 > 0$, то ΔG^0 зменшуватиметься внаслідок зростання температури; якщо $\Delta S_{x.p.}^0 < 0$, то ΔG^0 , навпаки, в результаті збільшення температури зростатиме.

5.8.4. Розрахунок зміни стандартної енергії Гіббса хімічної реакції за будь-якої температури

Зміну енергії Гіббса внаслідок перебігу хімічної реакції при заданій температурі обчислюють за формулою:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (5.56)$$

де ΔH_T^0 та ΔS_T^0 – відповідно стандартний тепловий ефект реакції та стандартна зміна ентропії внаслідок реакції при температурі T , які визначаються за рівняннями (2.23) та (4.51).

Обчислення за рівнянням (5.56) можна проводити з різним ступенем точності.

Якщо вважати, що $\Delta C_p^0 = 0$, то

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (5.57)$$

тобто ΔG_T^0 змінюється внаслідок збільшення температури за лінійним законом.

Якщо припустити, що $\Delta C_p^0 = const = \Delta C_{p,298}^0$, то згідно з формулами (3.34), (4.55) та (5.56)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0(T - 298) - T\left(\Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 \ln \frac{T}{298}\right). \quad (5.58)$$

В точних розрахунках слід враховувати залежність ΔC_p^0 хімічної реакції від температури, а саме: $\Delta C_p^0 = f(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2$, тоді

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \\ & - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - T \left(\Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \right. \\ & \left. + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (5.59)$$

Рівняння (5.59) можна записати в іншому вигляді:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \left[\Delta a \left(\ln \frac{T}{298} - \frac{T-298}{T} \right) + \Delta b \left(T - 298 - \frac{T^2 - 298^2}{2T} \right) + \Delta c \left(\frac{T^2 - 298^2}{2} - \frac{T^3 - 298^3}{3T} \right) + \Delta c' \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298T} - \frac{1}{2T^2} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} \right) \right]. \quad (5.60)$$

Тьомкін та Шварцман обчислили вирази в круглих дужках за різних температур (від 300 К до 3000 К через кожні 100 К), записавши їх у вигляді:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1; \quad M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0),$$

і одержані коефіцієнти M_i звели у таблицю. Перетворене рівняння (5.60) для обчислення ΔG_T^0 за методом Тьомкіна–Шварцмана виглядає так:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}). \quad (5.61)$$

Приклад 5 - 4. Для реакції $\text{CH}_4(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ визначити ΔG_{500}^0 за рівнянням (5.56) та за методом Тьомкіна–Шварцмана.

Розв'язок. Користуючись результатами обчислень, отриманих у прикладах 3-5 та 4-4, та формулою (5.56), знаходимо:

$$\Delta G_{500}^0 = \Delta H_{500}^0 - 500\Delta S_{500}^0 = -800,43 - 500 \cdot (-0,345 \cdot 10^{-3}) = -800,26 \text{ кДж/моль.}$$

Випишуємо з довідника значення коефіцієнтів M_i за температури 500 К: $M_0 = 0,1133$, $M_1 = 0,0407 \cdot 10^3$, $M_2 = 0,0140 \cdot 10^6$, $M_{-2} = 0,0916 \cdot 10^{-5}$ і підставляємо їх та обчислені раніше значення ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ (див. приклади 3-5 та 4-4) у рівняння (5.61) Тьомкіна–Шварцмана:

$$\Delta G_{500}^0 = -802,28 - 500 \cdot (-5,25) \cdot 10^{-3} - 500 \cdot (26,9 \cdot 0,1133 - 50,98 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0407 \cdot 10^3 + 17,43 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0140 \cdot 10^6 - 0,34 \cdot 10^5 \cdot 0,0916 \cdot 10^{-5}) \cdot 10^{-3} = -800,25 \text{ кДж/моль.}$$

5.8.5. Визначення теплового ефекту та зміни ентропії внаслідок хімічної реакції із температурної залежності зміни енергії Гіббса

В попередньому пункті ми показали, як за величинами ΔH_T^0 та ΔS_T^0 розраховується ΔG_T^0 хімічної реакції. Іноді виникає потреба вирішувати зворотну задачу, а саме: знаючи залежність ΔG_T^0 від температури знаходити ΔH_T^0 та ΔS_T^0 .

Якщо температурна залежність ΔG_T^0 задана аналітично, наприклад: $\Delta G_T^0 = -65000 + 25T$, то у відповідності до рівняння (5.56) можемо одразу записати: $\Delta H^0 = -65,00$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -25$ Дж/(моль · К).

У випадку, коли маємо графічну залежність $\Delta G_T^0 = f(T)$ у вигляді прямої (рис. 5.6 а), то ΔH^0 визначаємо, подовжуючи її до перетину з віссю ординат (обов'язково при нульовому значенні T) і встановлюючи величину відрізка, що вона відсікає на цій осі. ΔS^0 розраховуємо за тангенсом кута нахилу лінійної залежності: $\Delta S^0 = -tg\alpha$.

У разі нелінійної залежності $\Delta G_T^0 = f(T)$ (рис. 5.6 б) ΔS^0 при заданій температурі визначаємо так само, як і в попередньому випадку, але за допомогою дотичної, проведеної до кривої в точці, що відповідає досліджуваній температурі $\Delta S_T^0 = -tg\alpha_T$, а тепловий ефект обчислюємо як $\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 + T\Delta S_T^0$.

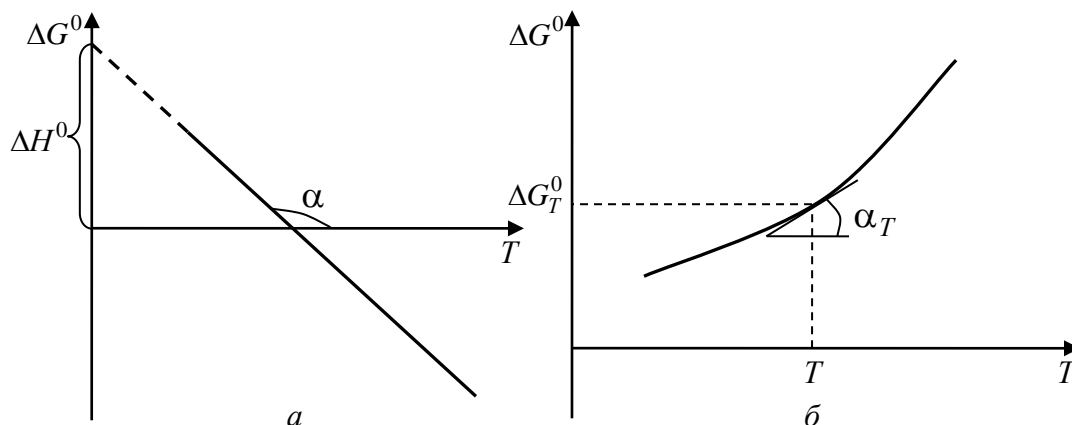


Рис. 5.6. Графічний спосіб визначення теплового ефекту і зміни ентропії внаслідок реакції

У випадку, коли $\Delta H^0 = const$ і $\Delta S^0 = const$ графічну залежність іноді будують в координатах $\frac{\Delta G^0}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Враховуючи те, що згідно з рівнянням (5.52) $\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S$, тепловий ефект реакції дорівнює тангенсу кута нахилу прямої $\Delta H^0 = tg\alpha$, а $-\Delta S^0$ – відрізка, який пряма відтинає на осі ординат за $T = 0$ К.

Якщо відомо тільки два значення ΔG_T^0 за двох температур (ΔG_1^0 за T_1 та ΔG_2^0 за T_2), то задачу можна розв'язувати, склавши систему з двох лінійних рівнянь, вважаючи, що у вузькому температурному інтервалі $\Delta H^0 \neq f(T) = const$ і $\Delta S^0 \neq f(T) = const$:

$$\begin{cases} \Delta G_1^0 = \Delta H^0 - T_1 \Delta S \\ \Delta G_2^0 = \Delta H^0 - T_2 \Delta S \end{cases} \quad \text{або} \quad \begin{cases} \frac{\Delta G_1^0}{T_1} = \frac{\Delta H}{T_1} - \Delta S \\ \frac{\Delta G_2^0}{T_2} = \frac{\Delta H}{T_2} - \Delta S \end{cases},$$

звідки розраховуємо ΔH^0 і ΔS^0 .

У випадку відомої апроксимаційної залежності $\Delta G_T^0 = f(T)$ на основі рівняння (5.49) за необхідної температури обчислюють ΔS_T^0 , а потім – $\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 + T\Delta S_T^0$.

5.9. Хімічний потенціал

Внаслідок перебігу фізико-хімічних процесів у закритих та відкритих системах кількість молей компонентів у системі або фазі може змінюватись. Так, наприклад, під час хімічних реакцій кількість вихідних речовин зменшується, а кількість продуктів реакції, навпаки, зростає. Деякі речовини внаслідок реакції виділяються у вигляді газу, інші випадають в осад. При фазових переходах також відбувається зменшення кількості компоненту в одній фазі і збільшення в іншій.

У цих випадках будь-яка термодинамічна функція системи залежатиме не тільки від притаманних їй змінних, але і від числа молей усіх речовин системи. Приміром, для енергії Гіббса можна записати:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i), \quad (5.62)$$

де n_i – кількість молей кожного компоненту системи (фази).

Повний диференціал енергії Гіббса матиме вигляд:

$$\begin{aligned} dG = & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_{i-1}} dn_1 + \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_{i-1}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i-1}} dn_i, \end{aligned} \quad (5.63)$$

де n_i означає сталу кількість молей усіх без винятку компонентів системи, а n_{i-1} – сталу кількість молей усіх компонентів системи, крім одного, зміна якого розглядається.

Частинна похідна загальної енергії Гіббса системи по кількості молей компоненту i за умови, що тиск, температура та кількість молей інших компонентів є сталими, називається **хімічним потенціалом** компоненту i та позначається як μ_i , тобто

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i-1}} . \quad (5.64)$$

Іншими словами, μ_i дорівнює зміні енергії Гіббса системи внаслідок додавання **1 моля** компоненту i до великої кількості молей усіх компонентів системи за сталих температури та тиску. При цьому склад системи фактично не змінюється.

Хімічний потенціал є інтенсивною властивістю, яка має розмірність енергії і може набувати будь-яких значень: додатних, від'ємних, нульових. На відміну від інших інтенсивних властивостей, таких як температура, тиск, густина тощо, виміряти хімічний потенціал неможливо. Для одного моля чистої речовини хімічний потенціал дорівнює молярному значенню енергії Гіббса цієї речовини:

$$\mu = G_{1 \text{ моль}} , \quad (5.65)$$

тобто при зміні кількості чистої речовини у системі на 1 моль загальна енергія Гіббса системи зміниться на величину, яка збігається з енергією Гіббса одного моля речовини.

Якщо процес перебігає за умови $T = \text{const}$ та $P = \text{const}$, то рівняння (5.63) з урахуванням (5.64) запишеться у вигляді:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = \sum (\mu_i dn_i)_{P, T} . \quad (5.66)$$

Оскільки критерієм самочинного процесу та стану рівноваги в ізобарно-ізотермічних умовах є $dG \leq 0$, то з рівняння (5.66) випливає:

$$\sum (\mu_i dn_i)_{P,T} \leq 0, \quad (5.67)$$

де, як і раніше, знак нерівності відповідає самочинному необоротному процесу, а знак рівності – рівноважному стану системи. Вираз (5.67) є загальним критерієм напрямку перебігу самочинного процесу та стану рівноваги у відкритих системах та у закритих системах зі змінною кількістю молей речовин за умови сталих температури та тиску.

Для інших характеристичних функцій (термодинамічних потенціалів) у випадку систем змінного складу можна написати співвідношення, які подібні (5.62 – 5.67). При цьому частинні похідні будь-якої загальної характеристичної функції системи по кількості молей певного компонента за умови того, що притаманні цій функції змінні та склад багатокомпонентної системи залишаються сталими, також називаються хімічними потенціалами цього компонента, а саме:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T, n_{i-1}}. \quad (5.68)$$

Хімічний потенціал речовини має дуже важливе значення в хімічній термодинаміці. Незважаючи на те, що він не підлягає безпосередньому вимірюванню, за його допомогою встановлюються вкрай важливі співвідношення, які використовуються при дослідженні різних явищ у закритих та відкритих багатокомпонентних системах.

5.9.1. Хімічний потенціал ідеального газу

З рівнянь (5.40) та (5.65) випливає, що для будь-якого агрегатного стану індивідуальної речовини в кількості один моль за сталої температури

$$dG = d\mu = VdP, \quad (5.69)$$

де V – молярний об'єм речовини.

Для 1 моля ідеального газу з урахуванням рівняння (1.1) маємо:

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP. \quad (5.70)$$

Інтегрування виразу (5.70) дає:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \int_{P^0=1\text{атм}}^P \frac{RT}{P} dP, \quad (5.71)$$

звідки хімічний потенціал ідеального газу становить $\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{P}{P^0}$ або

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{P}, \quad (5.72)$$

де \tilde{P} – відносний тиск ідеального газу; μ^0 – стандартний хімічний потенціал ідеального газу, тобто його потенціал за одиничного відносного тиску газу, який залежить тільки від температури.

Якщо ідеальний газ знаходиться у суміші газів, то загальний тиск в такій системі дорівнює сумі парціальних тисків окремих газів. В цьому випадку в рівняння (5.70) – (5.72) підставляють парціальний тиск. Тоді хімічний потенціал газу i в ідеальній суміші описується рівнянням:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i, \quad (5.73)$$

де \tilde{P}_i – відносний парціальний тиск i -ого газу у суміші.

5.9.2. Хімічний потенціал реального газу

Рівняння (5.72) та (5.73) можна використовувати також для реальних газоподібних систем, що за властивостями наближаються до ідеальних газів. А це має місце при наближених до стандартного тисків. Внаслідок

зростання тиску відхилення властивостей реальних газових систем від ідеальних стають більшими.

Для обчислення хімічних потенціалів реальних газів Льюїс запропонував формальний прийом, який дозволяє застосовувати термодинамічні співвідношення, що описують ідеальні газові системи, і до реальних також. Для цього у вирази (5.72) та (5.73) замість тиску підставляють так звану фугітивність f та парціальну фугітивність f_i , які мають розмірність тиску. Таким чином, **фугітивність** – це така допоміжна величина (скоригований, ефективний, діючий тиск), яку потрібно підставляти у вирази для хімічного потенціалу ідеального газу, щоб одержати значення хімічного потенціалу для реального газу.

Відтак, для хімічного потенціалу чистого реального газу можна записати:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{f}, \quad (5.74)$$

де μ^0 – стандартний хімічний потенціал реального газу, який залежить від температури та природи газу; $\tilde{f} = \frac{f}{f^0}$ – відносна фугітивність реального газу, де f^0 – стандартна фугітивність, яка вважається рівною стандартному тиску. Хімічний потенціал реального газу залежить від температури, тиску та природи газу.

Якщо реальний газ перебуває у суміші, то його хімічний потенціал описується рівнянням

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{f}_i, \quad (5.75)$$

де \tilde{f}_i – відносна парціальна фугітивність цього газу.

Фугітивність виміряти неможливо, але її можна визначити, обчисливши *коефіцієнт фугітивності* γ – відношення фугітивності до тиску реального газу або відношення тиску реального газу до тиску, який би цей газ мав, якби він був ідеальним:

$$\gamma = \frac{f}{P_{реал.}} = \frac{P_{реал.}}{P_{ід.}}, \quad (5.76)$$

звідки

$$f = \gamma \cdot P_{реал.} = \frac{P_{реал.}^2}{P_{ід.}} \quad (5.77)$$

або

$$P_{реал.} = \sqrt{P_{ід.} \cdot f}. \quad (5.78)$$

Рівняння (5.78) свідчить про те, що тиск реального газу можна приблизно вважати середньою геометричною величиною між фугітивністю та тиском ідеального газу.

Фугітивність та коефіцієнт фугітивності залежать від температури, тиску, природи газів, якісного та кількісного складу системи. γ може бути більше, менше та дорівнювати одиниці. Фугітивність враховує відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеальних перш за все внаслідок міжмолекулярної взаємодії, тому за низьких тисків реальні газові системи наближені до ідеальних і $\gamma = 1$.

Слід зазначити, що фугітивність на практиці застосовують замість парціального тиску тільки при високих тисках, коли відхилення від рівнянь стану ідеальних газів стають досить значними (наприклад, для реальних газів відхилення від ідеальності 5 – 10 % спостерігаються при тисках 50 – 100 атм). За низьких тисків (1 – 10 атм) парціальна фугітивність практично дорівнює парціальному тиску.

Питання для самоконтролю

1. Які критерії напрямку самочинного процесу і рівноваги в закритих системах? Що таке енергія Гіббса та енергія Гельмгольца?
2. Які термодинамічні функції системи називають термодинамічними потенціалами? Для вирішення яких питань вони використовуються?
3. Що являє собою корисна робота в ізохорно-ізотермічних та ізобарно-ізотермічних процесах? Які її можливі максимальні значення?
4. Як пов'язані між собою G та F , ΔG та ΔF ?
5. Які термодинамічні функції називають характеристичними? Наведіть приклади.
6. Як виглядають рівняння Гіббса – Гельмгольца для системи та для процесу? Для чого їх використовують?
7. Який вигляд мають температурні залежності F та G речовини? Наведіть та поясніть відповідні графіки.
8. Як можна розрахувати ΔG та ΔF в хімічній реакції? Які висновки можна зробити з цих розрахунків?
9. Що називають ізобарним потенціалом утворення хімічної сполуки? Як його розраховують? Яку інформацію про стійкість речовини можна отримати за його допомогою?
10. Проаналізуйте рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Які реакції можуть перебігати за низьких, а які – за високих температур? За яких умов реакція принципово можлива за будь-якої температури? Наведіть приклади.
11. Як розраховують наближене та точне значення ΔG внаслідок хімічної реакції за заданої температури?
12. В чому полягає метод точного розрахунку ΔG за Тьомкіним-Шварцманом?

13. Чим визначається характер температурної залежності ΔG хімічного процесу? В яких випадках цю залежність можна визначити за рівнянням хімічної реакції?

14. Як за температурною залежністю ΔG визначають ΔH та ΔS ?

15. Що називають хімічним потенціалом? Для чого його використовують?

16. Як виглядає критеріальне співвідношення для визначення напрямку перебігу самочинного процесу та стану рівноваги у системах зі змінною кількістю речовин за умов сталої температури?

17. Як записують вирази для хімічного потенціалу ідеального та реального газів? Що таке фугітивність?

18. Що називають коефіцієнтом фугітивності? Яких значень він може набувати?

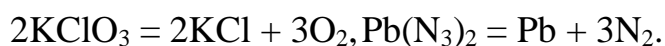
ГЛАВА 6. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

6.1. Хімічно оборотні та хімічно необоротні реакції

Переважає більшість реакцій є *оборотними з хімічної точки зору*, оскільки вони одночасно перебігають у двох протилежних напрямках (пряма і зворотна реакції). Їх ще називають двосторонніми. Такі процеси перебігають не до кінця, а до того моменту, коли швидкості прямої та зворотної реакції стануть рівними, тобто коли у системі настає рівновага. Отже, у *рівноважній системі присутні як продукти реакції, так і вихідні речовини*.

Зустрічаються і такі процеси, які перебігають практично односторонньо до повного витрачання вихідних речовин. Вони є *хімічно необоротними*.

Зовсім хімічно необоротних або односторонніх хімічних процесів дуже мало. До них, наприклад, можна віднести реакції:



За звичайних умов неможливо отримати бертолетову сіль KClO_3 з хлориду калію та кисню, а також синтезувати $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ зі свинцю та азоту.

В деяких випадках хімічно оборотні реакції можна вважати односторонніми, тому що в них переважає якась одна реакція, зазвичай пряма. Це трапляється тоді, коли продукти взаємодії вилучаються якимось чином з реакційної зони. Наприклад, випадає осад, виділяється газ, у розчині утворюються практично недисоційовані сполуки тощо. Таким чином, унеможливлення перебігу зворотного процесу за рахунок зазначених явищ створює умови для того, щоб реакція відбувалася майже до кінця. В реакції нейтралізації, приміром, утворюється вода, яка є дуже слабким електролітом. І хоча цей процес насправді є хімічно оборотним,

його можна вважати практично одностороннім, тому що кількість іонів H^+ та OH^- , яка обумовлює можливість перебігу зворотного процесу, надзвичайно мала і в практичному сенсі нею можна знехтувати.

З термодинамічної точки зору зазначену вище різницю у характері перебігу хімічно оборотних та хімічно необоротних реакцій за умов сталих температури та тиску схематично ілюструє рис. 6.1. На відрізку осі абсцис цього рисунку відкладено склад реакційної суміші. На рис. 6.1, а енергія Гіббса (Гельмольца) спадає від вихідних речовин до продуктів, тобто її зміна у напрямку прямого процесу є від'ємною, що згідно з (5.9, 5.14) вказує на принципову можливість повного перетворення вихідних речовин у продукти реакції. Рис. 6.1, б відповідає двосторонній хімічній реакції, яка перебігає до стану рівноваги, де енергія Гіббса (Гельмольца) є мінімальною.

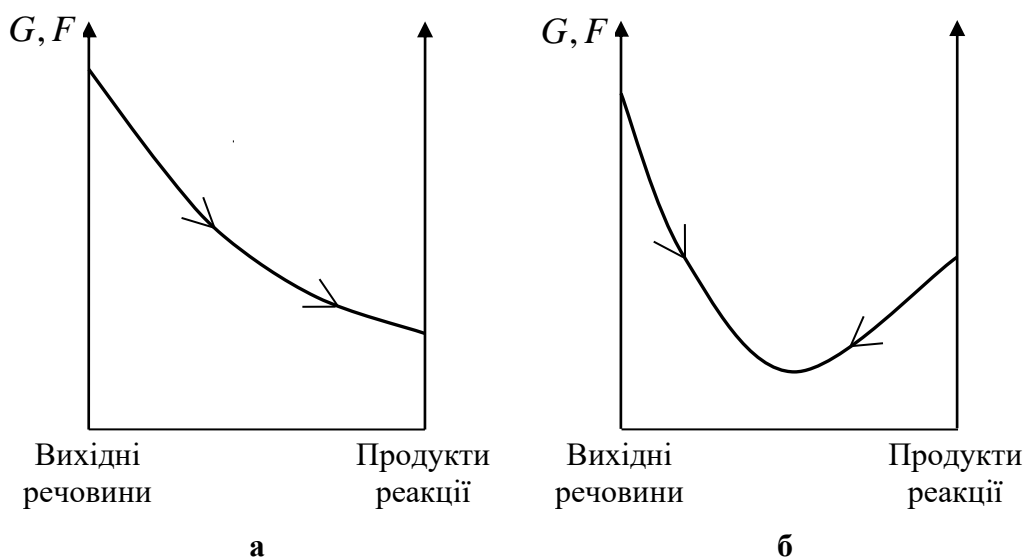


Рис. 6.1. Залежність енергій Гіббса та Гельмольца від складу системи в односторонніх (а) і хімічно оборотних реакціях (б)

Нагадаємо, що у п. 1.2.4 вже йшлося про те, що хімічну оборотність не можна ототожнювати з термодинамічною. Оскільки на початку хімічного процесу пряма та зворотна реакції перебігають з різними кінцевими

швидкостями, хімічно оборотні реакції, що здійснюються в якомусь одному напрямку і ще не досягли стану рівноваги, з термодинамічної точки зору є необоротними. Проте, коли система стає рівноважною, швидкості протилежних за напрямом реакцій вирівнюються, і загальна швидкість процесу набуває нульового значення. Відтак, хімічно оборотна реакція, яка перебуває в рівноважному стані, є також термодинамічно оборотним процесом, і тому до неї можна застосовувати рівняння, що описують загальні умови термодинамічної рівноваги.

Для хіміка-технолога, який вирішує проблему практичного здійснення певного хімічного процесу, головними є два питання. На перше, що стосується можливості самочинного перебігу реакції, ми вже відповіли у попередньому розділі. Друге, не менш важливе питання, формулюється так: *за яких умов потрібно проводити процес, щоб отримати максимальний вихід продуктів?* Відповідь на це питання стане зрозумілою після опанування цього розділу, який досліджує саме залежність положення рівноважного стану хімічної системи від різних чинників.

6.2. Ознаки та властивості хімічної рівноваги

Внаслідок оборотного хімічного процесу в системі настає істинна (стійка) рівновага. Вона характеризується наступними ознаками та властивостями:

а) за відсутності зовнішнього впливу стан системи з часом не змінюється;

б) рівновага є динамічною, тобто, попри те, що стан системи залишається незмінним у часі, у ній продовжують перебігати як пряма, так і зворотна реакції;

в) швидкості прямої та зворотної реакцій в рівноважному стані однакові (рис. 6.2):

$$\bar{v} = \bar{v}. \quad (6.1)$$

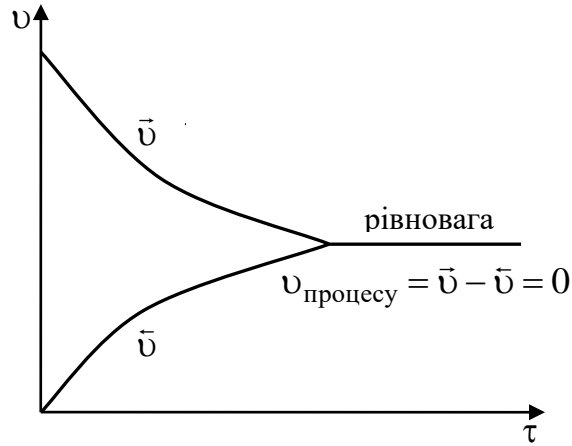


Рис. 6.2. Залежність швидкостей прямої та зворотної реакцій від часу перебігу процесу

г) концентрації (парціальні тиски) всіх учасників процесу у рівноважному стані є сталими, тобто не залежними від часу (рис. 6.3):
 $c_i = const (P_i = const)$;

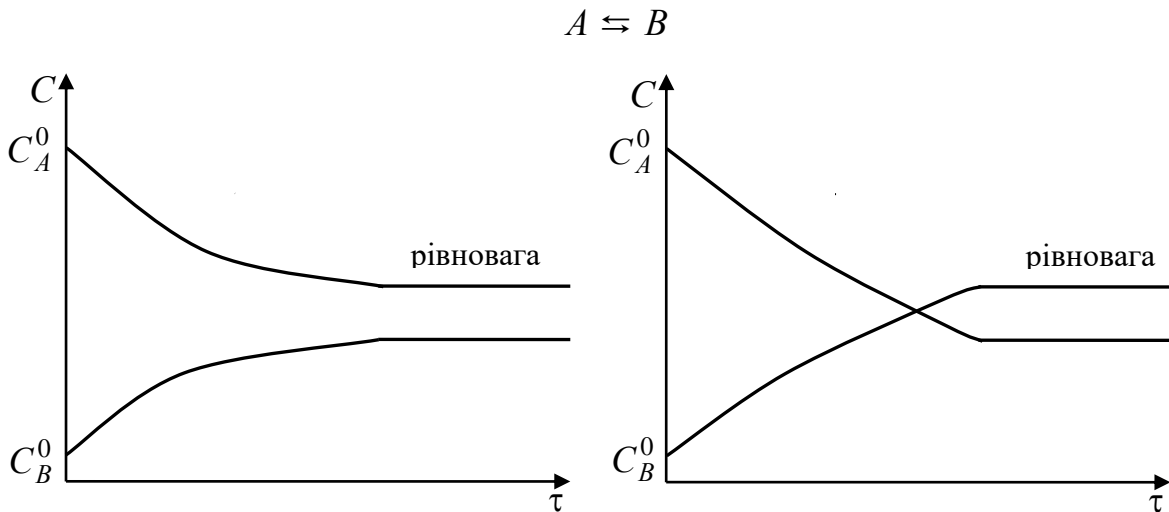


Рис. 6.3. Залежність концентрацій вихідних речовин та продуктів реакції від часу перебігу процесу

д) рівновага є рухливою, оскільки вона здатна зміщуватись в той чи інший бік внаслідок дії на неї ззовні та самочинно поновлюватись до вихідного стану, якщо зовнішні фактори набувають початкових значень;

е) рівновага може бути досягнута як з боку вихідних речовин, так і з боку продуктів реакції (див. рис. 6.1, б). Приміром, якщо взяти деяку кількість пари йоду та водню, то внаслідок перебігу реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ утвориться певна кількість йодиду гідрогену, і в системі настане рівновага. Можна взяти тільки HI, розклад якого призведе до появи у системі водню та йоду і до встановлення відповідного рівноважного стану;

Нагадаємо, що згідно зі співвідношеннями (5.16) та (5.67) термодинамічна умова стійкої хімічної рівноваги за сталих температури та тиску в закритих та відкритих системах записується як:

$$(dG)_{T, P} = \sum (\mu_i dn_i)_{T, P} = 0.$$

Деякі хімічні системи здаються рівноважними, однак не є такими. Як приклад можна навести суміш водню та кисню, що здатна існувати без ознак хімічного перетворення скільки завгодно довго. Таку рівновагу називають уявною або загальмованою. Як вже зазначалося раніше, реакція між воднем та киснем принципово можлива, але для її початку необхідно створити певні умови, інакше кажучи, ініціювати систему. Достатньо суміш газів підпалити або внести до неї платиновий каталізатор у вигляді черні для того, щоб почалася енергійна взаємодія, внаслідок якої у системі настане істинна рівновага. У разі припинення зовнішнього впливу розглянута система вже не повернеться у вихідний стан, оскільки спочатку вона не була істинно рівноважною. Уявну рівновагу не можна вважати рівноважним станом, тому що вона збігається з істинною рівновагою лише за однією ознакою – незмінністю стану системи впродовж часу.

6.3. Закон діючих мас для рівноважного стану. Константи рівноваги гомогенних реакцій

Математичним виразом законів термодинаміки для рівноважного стану хімічних процесів є *закон діючих мас*, який для ідеальних газових або рідких розчинів формулюється наступним чином: *відношення добутку рівноважних концентрацій (або рівноважних парціальних тисків) продуктів реакції у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до аналогічного добутку для вихідних речовин за незмінної температури є величиною сталою.*

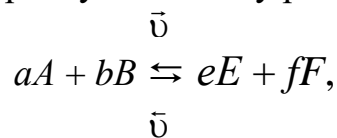
Запропоновано два варіанти виведення закону діючих мас: кінетичний та термодинамічний.

6.3.1. Кінетичний вивід закону діючих мас для стану рівноваги

Вперше закон діючих мас був виведений на основі кінетичних уявлень у 1867 р. Гульдбергом та Вааге.

Згідно з кінетичним варіантом цього закону у рівноважному стані швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин з показниками степенів, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам.

Розглянемо хімічно оборотну гомогенну реакцію



яка перебігає в ізобарно-ізотермічних умовах.

За законом діючих мас для швидкостей прямої та зворотної реакцій можна записати:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad \text{та} \quad \bar{v} = \bar{k} \cdot c_E^e \cdot c_F^f,$$

де \vec{k} і \bar{k} – *константи швидкості* прямої та зворотної реакцій, відповідно. За сталої температури вони не залежать від концентрації, тому що за визначенням *константа швидкості* – це швидкість реакції за *одиничних концентрацій реагуючих речовин*.

Оскільки в рівноважному стані виконується співвідношення (6.1), то

$$\vec{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b = \bar{k} \cdot c_E^e \cdot c_F^f,$$

звідки за $T = const$

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{c_E^e \cdot c_F^f}{c_A^a \cdot c_B^b} = const \quad \text{або}$$

$$K_C = \frac{c_E^e \cdot c_F^f}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad (6.2)$$

де K_C – *константа рівноваги хімічної реакції*, яку виражено через рівноважні молярні концентрації учасників хімічного процесу. Рівняння (6.2) є однією з форм математичного виразу закону діючих мас для стану рівноваги гомогенної хімічної системи.

Як було зазначено раніше, константи швидкості прямої та зворотної реакцій не залежать від концентрації або пропорційного їй тиску (у разі газофазних процесів). Рівняння (6.2) свідчить про те, що на K_C ці параметри також не впливають. Отже, в ідеальних розчинах K_C є *функцією тільки природи реагентів та температури*.

Розмірність константи рівноваги K_C залежить від одиниць вимірювання концентрацій.

Якщо рівноважні концентрації виражено у моль/л, то K_C має розмірність $\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right)^{\Delta n}$, де $\Delta n = (e + f) - (a + b)$. Надалі таку константу позначатимемо саме як K_C . Якщо концентрації вимірюються згідно з

Міжнародною системою одиниць СІ у моль/м³, то розмірність константи

рівноваги – $\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}\right)^{\Delta n}$. Цю константу позначимо як K'_C .

Оскільки $1 \text{ м}^3 = 1000 \text{ л}$, то неважко переконатися, що зв'язок між цими двома константами описується рівнянням:

$$K'_C = K_C \cdot (1000)^{\Delta n}. \quad (6.3)$$

Якщо $\Delta n = 0$, то значення K_C і K'_C збігаються, а самі константи є безрозмірними.

Аналіз рівняння (6.2) вказує на те, що склад системи у стані рівноваги може бути різним, але рівноважні концентрації речовин за умови сталої температури у кожному випадку повинні бути такими, щоб константа рівноваги залишалася незмінною.

Приклад 6 - 1. У посудину ємністю 1 л за температури 700 К знаходиться газу: 0,5 моля водню та 0,5 моля йоду. Визначити кількість утвореного за реакцією $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ продукту HI, якщо константа рівноваги реакції дорівнює 49.

Розв'язок. Концентрації вихідних речовин згідно з умовою задачі є рівними і становлять 0,5 моль/л. У відповідності до стехіометрії взаємодії 1 моль H_2 реагує з 1 молем I_2 з утворенням 2 молей HI. Якщо вважати, що концентрація кожної вихідної речовини зменшилась внаслідок перебігу реакції від початкового стану до стану рівноваги на x , то рівноважна концентрація продукту реакції становитиме $2x$.

Отже, усі ці міркування можна записати таким чином:

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Вихідні концентрації (моль/л):	0,5		0,5		0
Рівноважні концентрації (моль/л):	$0,5 - x$		$0,5 - x$		$2x$

Згідно з формулою (6.2)
$$K_C = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = \frac{(2x)^2}{(0,5 - x)^2} = 49.$$

Оскільки $\Delta n = 0$, то константа рівноваги розмірності не має.

Розв'язавши отримане спрощене рівняння $\frac{2x}{0,5 - x} = 7$, знаходимо, що

$x = 0,389$ моль/л. Звідси рівноважна концентрація HI складає $0,778$ моль/л.

Отже, за зазначених умов концентрації вихідних речовин зменшуються внаслідок перебігу реакції до рівноважного стану приблизно на 78% кожна (було $0,5$ моль/л, прореагувало $0,389$ моль/л, тобто $0,389:0,5 \cdot 100 \approx 78\%$).

В неідеальних рідких розчинах відхилення від законів ідеальних систем враховують за допомогою активності a , яку запропонував Льюїс. *Активність (ефективна, скоригована, діюча концентрація) – це така розрахункова величина, підстановка якої замість концентрації у рівняння, що описують властивості ідеальних рідких систем, дозволяє використовувати ці рівняння і для неідеальних розчинів.*

Отже, константа рівноваги у випадку неідеального рідкого розчину позначається як K_a і має вигляд:

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

де a_i – рівноважна активність компоненту i в розчині.

6.3.2. Термодинамічний вивід закону діючих мас для стану рівноваги

Термодинамічний варіант виводу закону діючих мас було запропоновано у 1885 році Вант-Гоффом.

Припустимо, що гомогенна газофазна реакція $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$ за умови сталих температури та тиску перебуває у рівноважному стані. Термодинамічною умовою рівноваги для скінченного ізобарно-ізотермічного процесу є рівності:

$$\Delta G = \sum (\mu_i n_i)_{P,T}$$

або

$$\Delta G = \sum (\mu_i n_i)_{\text{прод.}} - \sum (\mu_i n_i)_{\text{вих.реч.}} = e\mu_E + f\mu_F - a\mu_A - b\mu_B.$$

Якщо вважати, що всі учасники процесу мають властивості ідеального газу, то для кожного з них згідно з (5.73) можна записати:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i.$$

Підставляючи наведений вираз для хімічного потенціалу кожного газу в попередню формулу, отримуємо:

$$\begin{aligned} \Delta G &= e(\mu_E^0 + RT \ln \tilde{P}_E) + f(\mu_F^0 + RT \ln \tilde{P}_F) - a(\mu_A^0 + RT \ln \tilde{P}_A) - \\ &- b(\mu_B^0 + RT \ln \tilde{P}_B) = (e\mu_E^0 + f\mu_F^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{\tilde{P}_E^e \cdot \tilde{P}_F^f}{\tilde{P}_A^a \cdot \tilde{P}_B^b} = 0, \end{aligned}$$

звідки

$$\ln \frac{\tilde{P}_E^e \cdot \tilde{P}_F^f}{\tilde{P}_A^a \cdot \tilde{P}_B^b} = - \frac{e\mu_E^0 + f\mu_F^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0}{RT}. \quad (6.4)$$

Стандартний хімічний потенціал μ_i^0 , як було зазначено у розділі 5.9.1, залежить тільки від природи газу i та температури, тому за $T = \text{const}$ права частина рівняння (6.4) є сталою величиною. Це дає підстави записати:

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_E^e \cdot \tilde{P}_F^f}{\tilde{P}_A^a \cdot \tilde{P}_B^b}, \quad (6.5)$$

де K^0 – *стандартна або термодинамічна константа рівноваги реакції*, яку виражено через рівноважні відносні парціальні тиски учасників

реакції. Оскільки \tilde{P}_i не має розмірності, K^0 також є безрозмірною величиною.

Рівняння (6.5) – це ще одна форма математичного виразу закону діючих мас для стану рівноваги. Його можна використовувати для опису хімічної рівноваги в реальних газових системах тільки за невисоких тисків, тому що підвищення загального тиску змінюватиме \tilde{P}_i , і права частина рівняння (6.5) вже не буде збігатися зі стандартною константою рівноваги.

З рівнянь (6.4) та (6.5) випливає, що

$$RT \ln K^0 = - \sum (\mu_i^0 \cdot n_i)_{T,P}. \quad (6.6)$$

Вираз (6.6) означає наступне. Якщо всі гази рівноважної хімічної системи є ідеальними та їх парціальні тиски мають стандартні значення, то алгебраїчна сума стандартних хімічних потенціалів цих газів дорівнює $-RT \ln K^0$. Як буде показано далі, стандартну константу рівноваги обчислюють теоретично за відповідними значеннями $\Delta G_{xim.p.}^0$.

На практиці закон діючих мас для ідеальних газових сумішей з хімічною взаємодією виражають через рівноважні парціальні тиски учасників процесу, а саме:

$$K_P = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (6.7)$$

де K_P – так звана емпірична константа рівноваги реакції, яку можна розрахувати за експериментальними значеннями P_i . K_P , як і K^0 , не залежить від тиску (концентрації) газів, наявності домішок у системі, але визначається природою учасників хімічного процесу та температурою.

На відміну від стандартної константи рівноваги K^0 емпірична константа K_P має розмірність. Якщо P_i в рівнянні (6.7) виражається в

атмосферах (атм), то розмірність K_P буде $\text{атм}^{\Delta n}$. Якщо тиск виражено згідно з міжнародною системою одиниць СІ у паскалях (Па), то розмірність константи рівноваги, яку ми позначимо як K'_P , буде $\text{Па}^{\Delta n}$. З урахуванням того, що $1 \text{ атм} \approx 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, зв'язок між K'_P та K_P описується рівнянням:

$$K'_P = K_P \cdot (1,013 \cdot 10^5)^{\Delta n}. \quad (6.8)$$

Вочевидь, якщо $\Delta n = 0$, то $K'_P = K_P$ і вони є безрозмірними величинами.

Оскільки у формулі (6.5) $\tilde{P}_i = \frac{P_i}{P_i^0}$, неважко переконатися у тому, що рівняння зв'язку між K_P та K^0 має вигляд:

$$K_P = K^0 \cdot (P^0)^{\Delta n}. \quad (6.9)$$

Якщо стандартний тиск виражено в атмосферах ($P^0 = 1 \text{ атм}$), то значення K_P збігається зі значенням K^0 . Враховуючи це, подалі ми будемо вважати K_P та K^0 тотожними. У разі, коли стандартний тиск виражено в паскалях, константа рівноваги, яка обчислюється за рівнянням (6.9), відповідатиме K'_P і матиме розмірність $\text{Па}^{\Delta n}$.

Константи рівноваги реакцій, учасниками яких є реальні гази за достатньо високих тисків, виражають через рівноважні фугітивності (див. п. 5.9.1):

$$K_f = \frac{f_E^e \cdot f_F^f}{f_A^a \cdot f_B^b}. \quad (6.10)$$

Іноді закон діючих мас записують, використовуючи рівноважні молярні частки учасників процесу:

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_F^f}{N_A^a \cdot N_B^b}, \quad (6.11)$$

де $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$. K_N – безрозмірна величина і, як буде показано далі, на

відміну від K_P та K_C залежить від тиску.

Слід підкреслити, що *величина будь-якої константи рівноваги характеризує глибину перебігу хімічного процесу. Іншими словами, вона є мірою зсуву рівноваги у тому чи іншому напрямку. Якщо, наприклад, K_P має велике значення, то це означає, що в рівноважній суміші вміст продуктів реакції значно перевищує кількість вихідних речовин, тобто процес змістився у прямому напрямку достатньо суттєво. І навпаки, коли константа рівноваги – величина маленька, тобто присутність продуктів реакції у рівноважному стані незначна, рівновага наближена до вихідних речовин.*

6.3.3. Зв'язок між константами рівноваги K_P , K_C та K_N

Для встановлення зв'язку між K_P та K_C скористаємось рівнянням Клапейрона (1.1). З нього випливає, що

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT, \quad (6.12)$$

де n_i та c_i – кількість молей та молярна концентрація наближеного до ідеального газу i в реакційній суміші, відповідно.

Підставляючи вираз (6.12) для кожного газу у рівняння для K_P (6.7), отримаємо:

$$K_P = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{c_E^e (RT)^e \cdot c_F^f (RT)^f}{c_A^a (RT)^a \cdot c_B^b (RT)^b} = \frac{c_E^e \cdot c_F^f}{c_A^a \cdot c_B^b} (RT)^{(e+f-a-b)} = K_C (RT)^{\Delta n}.$$

Отже,

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}. \quad (6.13)$$

Проводячи розрахунки за рівнянням (6.13), слід пам'ятати, що значення універсальної газової сталої залежить від одиниць вимірювання об'єму та тиску.

Якщо розмірність K_C становить $\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right)^{\Delta n}$, то в рівняння (6.13) слід

підставляти $R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Отже,

$$K_P = K_C \cdot (0,082T)^{\Delta n}. \quad (6.14)$$

В цьому випадку K_P матиме розмірність $\text{атм}^{\Delta n}$.

У разі, коли константа рівноваги вимірюється у $\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}\right)^{\Delta n}$, $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Відповідно K_P , що розраховується за рівнянням (6.13), будемо позначати K'_P

$$K'_P = K'_C \cdot (8,31T)^{\Delta n}, \quad (6.15)$$

і вона матиме розмірність $\text{Па}^{\Delta n}$.

Зв'язок між K_P та K_N можна отримати за допомогою закону Дальтона, згідно з яким

$$P_i = N_i \cdot P, \quad (6.16)$$

де P – загальний тиск у рівноважній ідеальній газовій системі.

Підставляючи для кожного газу вираз (6.16) в рівняння (6.7), матимемо:

$$K_P = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{(N_E P)^e \cdot (N_F P)^f}{(N_A P)^a \cdot (N_B P)^b} = \frac{N_E^e \cdot N_F^f}{N_A^a \cdot N_B^b} \cdot P^{(e+f-a-b)} = K_N \cdot P^{\Delta n}.$$

Отже,

$$K_P = K_N \cdot P^{\Delta n}. \quad (6.17)$$

Аналіз рівняння (6.17) доводить висловлене раніше твердження про те, що K_N , на відміну від K_P , залежить від тиску. Дійсно, якщо тиск змінюється, то K_N також повинна змінюватися, оскільки ліва частина рівняння (6.17) в цей час залишається сталою.

Рівняння зв'язку між K_C та K_N випливає з формул (6.13) та (6.17), за якими $K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = K_N \cdot P^{\Delta n}$.

Таким чином,

$$K_C = K_N \left(\frac{P}{RT} \right)^{\Delta n}. \quad (6.18)$$

Ще раз зауважимо, якщо $\Delta n = 0$, то всі константи, незалежно від способу вираження складу рівноважної системи, будуть однаковими і не матимуть розмірності.

Приклад 6 - 2. Внаслідок змішування 1 моля CO та 1 моля Cl₂ за температури 825 К утворюється 0,2 моля COCl₂ за реакцією CO + Cl₂ ⇌ COCl₂. Визначити константу рівноваги реакції K_P , якщо загальний тиск у рівноважній системі дорівнює P .

Розв'язок. За аналогією з прикладом 6.1. запишемо:

	CO	+	Cl ₂	⇌	COCl ₂
Вихідні кількості речовин (молі):	1		1		0
Рівноважні кількості речовин (молі):	1 - 0,2		1 - 0,2		0,2

Загальна кількість молей газів у рівноважній системі дорівнює:

$$\sum n_i = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{COCl_2} = 0,8 + 0,8 + 0,2 = 1,8 \text{ молей.}$$

Молярні частки реагентів становлять, відповідно:

$$N_{CO} = N_{CO_2} = \frac{0,8}{1,8} = \frac{4}{9} \quad \text{і} \quad N_{COCl_2} = \frac{0,2}{1,8} = \frac{1}{9}.$$

Звідси, згідно з (6.11), $K_N = \frac{N_{COCl_2}}{N_{CO} \cdot N_{Cl_2}} = \frac{1 \cdot 9 \cdot 9}{9 \cdot 4 \cdot 4} = \frac{9}{16}$.

З огляду на те, що в реакції $\Delta n = -1$, і у відповідності до (6.17) маємо:

$$K_P = \frac{9}{16} P^{-1} \text{ атм}^{-1}. \text{ Якщо тиск становить 1 атм, то } K_P = 0,563 \text{ атм}^{-1}.$$

6.3.4. Залежність величини та розмірності константи рівноваги від форми запису рівняння хімічної реакції

Розмірність та чисельне значення константи рівноваги залежать від форми запису стехіометричного рівняння реакції.

Розглянемо процес утворення амоніаку, але запишемо рівняння реакції по-різному:

$$1. \quad 3H_2 + N_2 = 2NH_3; \quad K_{P,1} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} \text{ (атм}^{-2}\text{)};$$

$$2. \quad 1,5H_2 + 0,5N_2 = NH_3; \quad K_{P,2} = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5} \cdot P_{N_2}^{0,5}} \text{ (атм}^{-1}\text{)}.$$

Порівняння виразів для констант рівноваги першої та другої реакцій свідчить про те, що

$$K_{P,1} = K_{P,2}^2 \quad \text{або} \quad K_{P,2} = \sqrt{K_{P,1}}.$$

Наведений приклад наочно ілюструє залежність величини константи рівноваги та її розмірності від форми запису рівняння реакції.

Отже, наводячи значення константи рівноваги, необхідно вказувати, до якого саме рівняння хімічної реакції воно відноситься (константа рівноваги характеризує певну реакцію, а не процес у цілому).

6.4. Гетерогенні хімічні рівноваги

Гетерогенними називаються реакції, учасники яких перебувають у різних фазах.

Розглянемо хімічний процес, у якому разом з газоподібними реагентами беруть участь рідкі або тверді речовини (конденсовані фази). За сталої температури тиск насиченої пари кожного з учасників реакції, що перебуває у конденсованому стані, постійний і не залежить від кількості таких реагентів. Наприклад, тиск насиченої водяної пари над рідкою водою за фіксованої температури є сталим і незалежним від того, скільки води знаходиться у рівновазі з парою. Саме тому парціальні тиски насиченої пари над конденсованими речовинами за умови незмінної температури також є незмінними.

Термодинамічна умова хімічної рівноваги при $T = const$ та $P = const$ для гетерогенних реакцій така ж сама, що і для гомогенних, а саме:

$$\Delta G = \sum (\mu_i n_i)_{T,P}.$$

Хімічний потенціал речовини у конденсованій фазі можна замінити рівним йому за значенням хімічним потенціалом насиченої пари цієї речовини. За допомогою наведеного вище рівняння так само, як це було зроблено для гомогенних процесів, можна одержати вираз закону діючих мас для гетерогенних систем (див. рівняння (6.7)). У випадку гетерогенних реакцій у формулу для константи рівноваги входять поряд з парціальними тисками газоподібних речовин також і тиски насиченої пари речовин, що знаходяться у конденсованому стані. Враховуючи те, що

останні за фіксованої температури є сталими, їх значення включають у константу рівноваги. Тому закон діючих мас для гетерогенних процесів записують так, щоб до нього входили тільки рівноважні парціальні тиски газоподібних учасників реакції.

Отже, підсумовуючи все вище зазначене, можна зробити такі висновки:

- за $T = const$ сталі парціальні тиски пари речовин, що перебувають у конденсованому стані, незалежно від того, які значення вони мають, відомі чи невідомі, включаються у величину константи рівноваги;
- вираз K_P (K'_P) гетерогенної хімічної реакції містить тільки рівноважні парціальні тиски газоподібних її учасників.

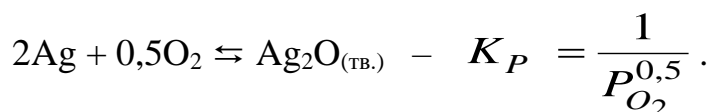
Наприклад, для реакції $\text{FeO}_{(тв.)} + \text{H}_{2(г.)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(тв.)} + \text{H}_2\text{O}_{(пара)}$ константа рівноваги з урахуванням рівноважних парціальних тисків усіх речовин повинна була б мати вигляд:

$$K_P^* = \frac{P_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}(пара)}}{P_{\text{FeO}} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

Однак, як було зазначено вище, P_{Fe} та P_{FeO} за $T = const$ є сталими величинами, тому вони можуть бути включені до значення самої константи. Тоді константа рівноваги цієї реакції, яку виражено через рівноважні парціальні тиски, записуватиметься так:

$$K_P = K_P^* \cdot \frac{P_{\text{FeO}}}{P_{\text{Fe}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(пара)}}{P_{\text{H}_2}}$$

Для реакції $\text{Ca(OH)}_2 (\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пара})}$ вираз константи рівноваги матиме вигляд: $K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}$, а для реакції



Парціальний тиск газу, який утворюється внаслідок розкладу речовини у конденсованому стані (термодисоціація), називається **тиском (пружністю) дисоціації**. Він збільшується в результаті підвищення температури, оскільки процес розкладу є ендотермічним. Наприклад, для реакції $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ тиск дисоціації дорівнює P_{CO_2} . Коли цей тиск при нагріванні системи стає рівним зовнішньому тиску, відбувається бурхливий розпад речовини. Температура, за якої речовина розкладається повністю, називається температурою розкладу. За цієї температури рівновага у системі вже неможлива.

Приклад 6 - 3. За деякої температури загальний тиск у рівноважній системі, в якій перебігає реакція $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(\text{г.})} + \text{HCl}_{(\text{г.})}$, становить P . Записати вираз для константи рівноваги K_P .

Розв'язок. Загальний тиск P у системі дорівнює сумі парціальних тисків газоподібних речовин:

$$P = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}}.$$

Виходячи із рівняння реакції, можна стверджувати, що $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{P}{2}$.

$$\text{Тоді } K_P = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = \frac{P}{2} \cdot \frac{P}{2} = \frac{P^2}{4}.$$

Приклад 6 - 4. За деякої температури константа рівноваги реакції $2\text{CaSO}_4(\text{тв.}) \rightleftharpoons 2\text{CaO}(\text{тв.}) + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ складає $K_P = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^3$. Визначити рівноважні тиски газів у суміші.

Розв'язок. За стехіометрією розкладу CaSO_4 на 2 моля SO_2 припадає 1 моль O_2 . Отже, $P_{\text{SO}_2} = 2P_{\text{O}_2}$.

Загальний тиск у системі дорівнює: $P = P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2} = 2P_{\text{O}_2} + P_{\text{O}_2} = 3P_{\text{O}_2}$.

Тоді $P_{\text{O}_2} = \frac{P}{3}$, а $P_{\text{SO}_2} = \frac{2}{3}P$.

Запишемо вираз для константи рівноваги реакції:

$$K_P = P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2} = (2P_{\text{O}_2})^2 \cdot P_{\text{O}_2} = 4P_{\text{O}_2}^3 = 4\left(\frac{P}{3}\right)^3 = \frac{4}{27}P^3 = 3,2 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Звідси } P = \sqrt[3]{\frac{27 \cdot 3,2 \cdot 10^{-5}}{4}} = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ атм.}$$

$$\text{Тоді } P_{\text{O}_2} = \frac{P}{3} = \frac{0,06}{3} = 0,02 \text{ атм, а } P_{\text{SO}_2} = 2P_{\text{O}_2} = 0,04 \text{ атм.}$$

Приклад 6 - 5. За стандартних умов константа рівноваги реакції $\text{FeO}(\text{тв.}) + \text{CO}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$ становить 184. Визначити рівноважні тиски газів.

Розв'язок. Загальний тиск у системі складає: $P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$, але $P_{\text{CO}} \neq P_{\text{CO}_2}$. Якщо позначити $P_{\text{CO}_2} = x$, то $P_{\text{CO}} = 1 - x$. Тоді

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{x}{1-x} = 184.$$

Розв'язання цього рівняння дає такий результат: $P_{\text{CO}_2} = 0,9946 \text{ атм}$, а $P_{\text{CO}} = 0,0054 \text{ атм}$.

Для фізичних процесів фазових переходів, внаслідок яких утворюється пара, вираз константи рівноваги, що характеризує стан

співіснування двох рівноважних фаз, записується так само, як і для гетерогенних хімічних реакцій. Приміром, якщо насичена водяна пара знаходиться у рівновазі з льодом або рідкою водою, то константи рівноваги процесів випаровування та сублімації мають однаковий вигляд:

$$K_P = P_{H_2O}.$$

6.5. Вплив вихідного складу системи на напрямок перебігу хімічного процесу. Рівняння ізотерми хімічної реакції

Припустимо, що в момент приготування ідеальної газової суміші, в якій за $T = const$ та $P = const$ перебігає реакція $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$, були присутні усі реагуючі речовини: як вихідні, так і продукти.

Позначимо початкові (нерівноважні) відносні парціальні тиски учасників процесу через \tilde{P}'_i . Тоді хімічні потенціали усіх газоподібних компонентів вихідної системи можна виразити у відповідності до (5.72) як

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}'_i. \quad (6.19)$$

Згідно з формулою (5.66) для скінченного нерівноважного ізобарно-ізотермічного процесу

$$\Delta G = \sum (\mu_i n_i) \neq 0.$$

Підставляючи в останнє співвідношення вираз (6.19) для хімічного потенціалу кожного газу, отримуємо:

$$\begin{aligned} \Delta G = & e(\mu_E^0 + RT \ln \tilde{P}'_E) + f(\mu_F^0 + RT \ln \tilde{P}'_F) - a(\mu_A^0 + RT \ln \tilde{P}'_A) - \\ & - b(\mu_B^0 + RT \ln \tilde{P}'_B) = (e\mu_E^0 + f\mu_F^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{\tilde{P}'_E{}^e \cdot \tilde{P}'_F{}^f}{\tilde{P}'_A{}^a \cdot \tilde{P}'_B{}^b}. \end{aligned}$$

Якщо добуток нерівноважних парціальних тисків газів $\frac{\tilde{P}'_E \cdot \tilde{P}'_F}{\tilde{P}'_A \cdot \tilde{P}'_B}$ позначити як $\Pi(P_i'^{n_i})$ і врахувати рівняння (6.6), то попередній вираз можна записати у скороченій формі:

$$\Delta G = RT(\ln \Pi(P_i'^{n_i}) - \ln K^0). \quad (6.20)$$

Рівняння (6.20) вперше було виведено Вант-Гоффом у 1886 році і має назву *рівняння ізотерми хімічної реакції*.

У разі, коли вихідні парціальні тиски газів мають розмірність «атмосфери», K^0 можна замінити на K_p і записати рівняння ізотерми у вигляді:

$$\Delta G = RT(\ln \Pi(P_i'^{n_i}) - \ln K_p), \quad (6.21)$$

де P_i' – вихідний (початковий, нерівноважний) парціальний тиск газу i у системі; K_p – константа рівноваги, яку виражено через рівноважні парціальні тиски всіх учасників газофазної реакції.

Для ізохорно-ізотермічного процесу можна записати формулу, подібну до (6.21):

$$\Delta F = RT(\ln \Pi(c_i'^{n_i}) - \ln K_C), \quad (6.22)$$

яке також називають *рівнянням ізотерми*. У формулі (6.22) c_i' – вихідна (нерівноважна) молярна концентрація реагенту i у системі, K_C – константа рівноваги, яку виражено через рівноважні молярні концентрації учасників хімічного процесу.

ΔG і ΔF в рівняннях ізотерми називають **хімічною спорідненістю** реагуючих речовин, яка характеризує їх здатність хімічно взаємодіяти одна з одною за певних умов.

За рівняннями ізотерми, знаючи вихідні нерівноважні парціальні тиски (або концентрації) реагентів та відповідні константи рівноваги, можна зробити висновок про напрямок перебігу процесу за певних умов.

Слід підкреслити, що для визначення напрямку перебігу самочинного процесу зовсім не обов'язково розраховувати за рівняннями (6.21) та (6.22) значення ΔG або ΔF . Достатньо тільки порівняти величини добутків нерівноважних парціальних тисків (або концентрацій) учасників реакції з відповідними величинами констант рівноваги.

Це підтверджує, наприклад, аналіз рівняння ізотерми (6.21), який свідчить про наступне:

- якщо $\Pi(P_i^{n_i}) < K_P$, то $\Delta G < 0$, тобто за заданих умов самочинно перебігає пряма реакція;
- якщо $\Pi(P_i^{n_i}) > K_P$, то $\Delta G > 0$ і пряма реакція неможлива, самочинно відбувається зворотний процес;
- якщо $\Pi(P_i^{n_i}) = K_P$, то $\Delta G = 0$, тобто хімічна система перебуває у стані динамічної рівноваги.

Таким чином, рівняння ізотерми надають унікальну можливість впливати на напрям перебігу процесу шляхом зміни вихідних парціальних тисків або концентрацій з метою досягнення максимального виходу продуктів реакції.

Якщо всі учасники реакції, в якій беруть участь наближені до ідеальних газів, за $T = const$ та $P = const$ перебувають у стандартному стані (див. п. 2.2.3.1), тобто для кожного з них нерівноважний парціальний тиск

дорівнює одиниці ($P'_i = 1$ атм), то у рівнянні (6.21) $\prod(P_i'^{n_i})=1$, а $\ln \prod(P_i'^{n_i})=0$.

В цьому випадку рівняння ізотерми (6.21) набуває вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P \quad (6.23)$$

і отримує назву *рівняння ізотерми хімічної реакції для стандартного стану або рівняння стандартної ізотерми*. ΔG^0 в співвідношенні (6.23) являє собою зміну стандартної енергії Гіббса внаслідок реакції (зверніть увагу на верхній нульовий індекс при G).

Аналогічно, припускаючи, що нерівноважні молярні концентрації кожного з учасників хімічного процесу є одиничними ($C'_i = 1$ моль/л), з рівняння (6.22) можна отримати вираз для зміни стандартної енергії Гельмгольца у вигляді рівняння:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C, \quad (6.24)$$

яке також є *рівнянням ізотерми для стандартного стану*, але за умови $T = const$ та $V = const$.

ΔG^0 та ΔF^0 в рівняннях стандартної ізотерми називають *стандартними хімічними спорідненостями* реагуючих речовин. Чим більш від'ємні значення вони мають, тим більшими є величини K_P та K_C і, відповідно, тим суттєвіше рівновага зміщена у напрямі утворення продуктів реакції.

З рівнянь (6.23) та (6.24) випливає:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^0}{RT}; \quad (6.25)$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta F^0}{RT}. \quad (6.26)$$

Важливість наведених рівностей, особливо першого, важко переоцінити.

Рівняння (6.25) – це єдина можливість теоретичного визначення константи рівноваги реакції K_P без проведення експериментальних досліджень. Константи рівноваги реакцій за участю газів обчислюють саме за цією формулою.

І ще дуже важливо запам'ятати наступне: константі рівноваги K_P , яку розраховано за рівнянням (6.25), можна одразу надати розмірність $\text{атм}^{\Delta n}$! Взагалі за цим рівнянням визначають стандартну безрозмірну константу K^0 , яка, нагадаємо, збігається за значенням з емпіричною константою K_P , але тільки за умови, коли парціальні тиски всіх газів є стандартними і вимірюються в атмосферах.

Співвідношення (6.26) використовують значно рідше, переважно для розрахунків K_C реакцій, що відбуваються у рідких розчинах.

Зауважимо, що K_C , яку розраховано в одному випадку за (6.26), а в іншому – за величиною K_P , отриманою з (6.25), та формулою (6.13), зазвичай має різні значення (див. подалі приклад 6 - 6). Це пояснюється тим, що рівняння (6.25) та (6.26) відповідають різним стандартним станам речовин. Дійсно, якщо газ перебуває у стандартному стані і має парціальний тиск 1 атм, це зовсім не означає, що концентрація цього газу в газовій суміші є стандартною одиничною. І тільки у разі, коли кількість молей газів в реакції не змінюється ($\Delta n = 0$), розраховані за допомогою формул (6.25) та (6.26) значення K_C збігаються. Тому K_C для газових сумішей обчислюють за величиною K_P , а не за рівнянням (6.26), оскільки

довідникові дані, на основі яких розраховують усі термодинамічні властивості, відповідають стандартному тиску.

Довести те, що у випадку газових реакцій K_C , які відповідають різним стандартним станам, відрізняються, можна також наступним чином. Якщо у рівняння (6.26) замість ΔF^0 підставити вираз $\Delta F^0 = \Delta G^0 - \Delta nRT$, то отримаємо

$$\ln K_C = -\frac{\Delta F^0}{RT} = -\frac{\Delta G^0 - \Delta nRT}{RT} = -\frac{\Delta G^0}{RT} + \Delta n = \ln K_P + \Delta n,$$

звідки випливає, що

$$K_C = K_P e^{\Delta n}.$$

Втім отримане рівняння не збігається з формулою зв'язку між K_P та K_C (6.13), яку було виведено раніше.

З урахуванням виразів (6.23) та (6.24) рівняння ізотерми хімічної реакції (6.21) і (6.22) набувають вигляду:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Pi(P_i^{n_i}); \Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \Pi(c_i^{n_i}).$$

Аналіз двох останніх рівностей свідчить про те, що зміна початкового складу реакційної суміші, якою обумовлене значення другого доданку в наведених рівняннях, надає можливість впливати на рівноважний стан системи, примушуючи його зміщуватись у напрямку збільшення виходу продукту реакції. Для цього треба підбирати вихідні нерівноважні парціальні тиски або концентрації реагентів таким чином, щоб зміна відповідної енергії була якомога більш від'ємною.

Приклад 6 - 6. Для реакції $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, що перебігає за стандартних умов і для якої $\Delta G_{298}^0 = -4,90$ кДж/моль, визначити:

- а) K_P, K'_P, K_C, K'_C за температури 298 К;
- б) значення K_C за формулою (6.26);

г) напрямом перебігу процесу у системі стехіометричного складу, якщо загальний тиск складає 3 атм та 0,03 атм.

Розв'язок.

а) за формулою (6.25) розраховуємо константу рівноваги реакції K_P :

$$\ln K_{P, 298} = - \frac{(-4900)}{8,31 \cdot 298} = 1,979 \quad (\text{мантиса логарифма повинна мати не}$$

менш трьох цифр);

$$\text{Враховуючи те, що } \Delta n = 1 - 2 = -1, \quad K_{P, 298} = 7,24 \text{ атм}^{-1}.$$

За рівнянням (6.8) обчислюємо $K'_{P, 298}$:

$$K'_{P, 298} = 7,24 \cdot (1,013 \cdot 10^5)^{-1} = 7,15 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

За рівняннями (6.14) і (6.15) знаходимо K_C та K'_C :

$$K_{C, 298} = \frac{K_{P, 298}}{(0,082 \cdot 298)^{-1}} = 7,24 \cdot 0,082 \cdot 298 = 177 \text{ (моль/л)}^{-1};$$

$$K'_{C, 298} = 7,15 \cdot 10^{-5} \cdot 8,31 \cdot 298 = 0,177 \text{ (моль/м}^3\text{)}^{-1}.$$

$K'_{C, 298}$ можна також обчислити за формулою (6.3):

$$K'_{C, 298} = 177 \cdot (1000)^{-1} = 0,177 \text{ (моль/м}^3\text{)}^{-1}.$$

б) з рівняння $\Delta G = \Delta F + \Delta nRT$ виражаємо і обчислюємо ΔF^0 :

$$\Delta F_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 - \Delta nRT = -4,90 - (-1) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -2,42 \text{ кДж/моль}.$$

За формулою (6.26) визначаємо K_C :

$$\ln K_{C, 298} = - \frac{(-2420)}{8,31 \cdot 298} = 0,977 \quad \text{і} \quad K_{C, 298} = 2,66 \text{ (моль/л)}^{-1},$$

що значно відрізняється від значення $K_{C, 298} = 0,177 \text{ (моль/л)}^{-1}$, розрахованого у пункті а).

в) суміш має стехіометричний склад, якщо відношення кількостей всіх речовин у системі таке саме, як і відношення їхніх стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції.

Для досліджуваної реакції стехіометричний склад становить:

$$n_{NO_2} : n_{NO} = 2 : 1.$$

Можна вважати, що загальна кількість молей газів дорівнює 3, тоді їх молярні частки дорівнюють:

$$N_{NO_2} = \frac{2}{3} \quad \text{і} \quad N_{N_2O_4} = \frac{1}{3}.$$

Звідси нерівноважні парціальні тиски NO_2 та N_2O_4 за умови, що загальний тиск у системі становить 3 атм, дорівнюють відповідно $P_{NO_2} = 2$ атм і $P_{N_2O_4} = 1$ атм, а за $P = 0,03$ атм – $P_{NO_2} = 0,02$ атм і $P_{N_2O_4} = 0,01$ атм.

Для визначення напрямку перебігу реакції у відповідності до рівняння ізотерми порівняємо добуток нерівноважних парціальних тисків газів з $K_{P, 298}$.

Якщо загальний тиск $P = 3$ атм, то:

$$\Pi(P_i^{n_i}) = \frac{P'_{N_2O_4}}{(P'_{NO_2})^2} = \frac{1}{2^2} = 0,25 \text{ атм}^{-1}; \quad K_{P, 298} = 7,23 \text{ атм}^{-1}.$$

Отже, в рівнянні ізотерми (6.21) $\Pi(P_i^{n_i}) < K_P$ і $\Delta G < 0$, тому самочинно перебігає пряма реакція.

Якщо загальний тиск $P = 0,03$ атм:

$$\Pi(P_i^{n_i}) = \frac{P'_{N_2O_4}}{(P'_{NO_2})^2} = \frac{0,01}{0,02^2} = 25 \text{ атм}^{-1}; \quad K_{P, 298} = 7,23 \text{ атм}^{-1}.$$

В цьому випадку $\Pi(P_i^{n_i}) > K_P$ і $\Delta G > 0$. Отриманий результат вказує на те, що за цих умов процес відбувається у зворотному напрямку.

6.6. Вплив зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги.

Принцип рухомої рівноваги Ле Шательє – Брауна

Раніше, коли розглядалися властивості хімічної рівноваги, зазначалося, що вона є рухомою. Зміна будь-якого параметра рівноважної системи внаслідок дії ззовні призводить до порушення рівноважного стану. При цьому рівновага зміщується у той чи інший бік доти, доки система не набуде нового стану рівноваги, який відповідає новим умовам її існування.

Вплив зміни умов на положення рівноваги визначається правилом, яке називається принципом Ле Шательє – Брауна (1884 р.) або принципом рухомої рівноваги (скорочено – принцип Ле Шательє): *якщо на рівноважну систему впливати, змінюючи зовнішні фактори, то рівновага в ній зміщується у напрямку процесу, який протидіятиме зовнішньому впливу.*

Зазначені у наведеному принципі зміни положення рівноваги в хімічній системі пов'язані з тим, що зовнішній вплив по різному змінює швидкості прямої та зворотної реакцій.

Принцип Ле Шательє є універсальним і справедливим не тільки для хімічних реакцій, але й для рівноважних систем, де хімічна взаємодія відсутня: до процесів фазових перетворень, розчинення, дисоціації у розчинах тощо.

Розглянемо вплив різних факторів на стан рівноваги.

6.6.1. Вплив тиску на положення рівноваги

У розділі 6.3. вже зазначалось, що за сталої температури зміна тиску в газових системах, компоненти яких перебувають у наближених до ідеального стану, не призводить до зміни значень жодної з констант

рівноваги, крім K_N . Отже, в ідеальних газових системах від тиску залежить тільки K_N !

Проте сама рівновага реагує на зміну тиску зміщенням у певному напрямку. Згідно з принципом Ле Шательє зростання тиску, що супроводжується стисненням системи, повинно зміщувати рівновагу у напрямку процесу, перебіг якого призводить до зменшення об'єму. І, навпаки, зменшення тиску (розширення системи) зміщує рівновагу в сторону процесу, внаслідок якого об'єм системи стає більшим.

Для встановлення математичного зв'язку між зміною тиску у рівноважній системі та напрямком зміщення рівноваги згадаємо рівняння (6.17), що поєднує K_P та K_N . Логарифмування цього рівняння дає:

$$\ln K_P = \ln K_N + \Delta n \ln P .$$

Диференціюючи останній вираз по тиску за умови сталої температури, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P} \right)_T + \frac{\Delta n}{P} ,$$

або з урахуванням того, що $K_P \neq f(P)$,

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta n}{P} . \quad (6.27)$$

З огляду на те, що для ідеальної газової системи $\Delta n = \frac{P\Delta V}{RT}$, попереднє співвідношення перетворюється на рівняння Планка:

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} . \quad (6.28)$$

Аналіз рівнянь (6.27) та (6.28) свідчить про те, що *напрямок зміщення рівноваги внаслідок зміни тиску у системі визначається знаками Δn або ΔV* , а саме:

– якщо $\Delta V (\Delta n) > 0$, то права частина виразів (6.27) та (.28) (похідна $\ln K_N$ по тиску) є від'ємною, тому збільшення тиску призводить до зменшення K_N , і рівновага зміщується в напрямку вихідних речовин;

– якщо $\Delta V (\Delta n) < 0$, то похідна $\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P}\right)_T$ додатна, внаслідок чого зі збільшенням тиску K_N зростає, тобто рівновага рухається в напрямі продуктів;

– якщо $\Delta V (\Delta n) = 0$, то похідна дорівнює 0. Відтак, зміна тиску не впливає на значення K_N , і рівновага у системі не порушується.

Іншими словами, *збільшення тиску у рівноважній хімічній системі зміщує рівновагу в напрямку зменшення кількості молей газів.*

Наприклад, внаслідок перебігу реакції $\text{NH}_4\text{Cl}_{(тв.)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(г.)} + \text{HCl}_{(г.)}$ кількість молей газів зростає ($\Delta n > 0$) і об'єм системи збільшується ($\Delta V > 0$). Тому підвищення зовнішнього тиску в системі зміщує рівновагу ліворуч, туди, де газів немає зовсім.

В реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$ відбувається зменшення кількості молей газів і відповідне зменшення об'єму. Зі збільшенням тиску в системі рівновага зсувається знов-таки в напрямку меншого числа молей газів. Втім, у даному випадку вона зміщується праворуч, оскільки газів менше саме там.

І, нарешті, за сталої температури будь-яка зміна зовнішнього тиску в системі, де у рівновазі перебуває реакція з незмінною кількістю молей газів, приміром $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$, не порушує рівноважного стану.

Крім того, аналіз рівняння Планка дозволяє дійти ще одного важливого висновку: *вплив тиску на рівновагу тим менший, чим менше абсолютне значення ΔV або Δn .* Приміром, на рівновагу в реакціях

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ та $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH_{(г.)}$ збільшення тиску впливає однаково, тому що в них $\Delta n = -2$. Натомість, ступінь зміщення рівноваги в реакції $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ менший, оскільки менше за абсолютною величиною значення Δn , яке дорівнює -1 . Отже, чим менші абсолютні значення Δn , тим вплив тиску на ступінь зміщення рівноваги є менш ефективним.

6.6.2. Вплив інертного газу на хімічну рівновагу

Внаслідок додавання до рівноважної системи, яка містить газоподібні компоненти, за умови *незмінного загального тиску* інертного газу, який не бере участі у реакції, об'єм системи збільшується, а парціальні тиски реагентів зменшуються. Це означає, що сумарний тиск речовин, що хімічно взаємодіють між собою, стає меншим ніж той, що був без інертного газу.

Іншими словами, введення інертного газу в рівноважну систему призводить до такого ж ефекту, що і зменшення зовнішнього тиску. За принципом Ле Шательє такий вплив на систему зміщує рівновагу в сторону більшої кількості газів (збільшення об'єму). Тому, якщо перебіг процесу пов'язаний зі зменшенням об'єму, то додавання інертного газу у систему сприяє зміщенню рівноваги в напрямку вихідних речовин. Натомість, в реакціях, які супроводжуються збільшенням об'єму, рівновага завдяки додаванню інертного газу зміщується в напрямку продуктів.

Якщо інертний газ вводити до системи за сталого об'єму, то сумарний тиск у системі зростатиме. В цьому випадку інертний газ впливає на зміщення рівноваги так само, як і підвищення загального тиску.

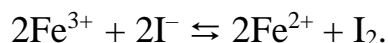
6.6.3. Вплив зміни кількості реагентів на рівноважний стан

Згідно з принципом Ле Шательє введення в рівноважну систему з хімічною взаємодією додаткової кількості будь-якої речовини, що бере участь у реакції, призводить до зміщення рівноваги в напрямку зменшення вмісту цієї речовини у системі. Те ж саме можна сформулювати інакше: *якщо в рівноважній системі збільшити вміст одного із учасників реакції, то рівновага зміститься у напрямі зменшення його кількості.*

Саме тому надлишок однієї або усіх вихідних речовин зміщує рівновагу до продуктів, тобто праворуч, збільшуючи глибину перебігу процесу. Проте додавання продукту (продуктів) реакції примушує рівновагу зміщуватись ліворуч, до вихідних речовин, зменшуючи ступінь повноти їх перетворення. При цьому всі константи рівноваги, крім K_N , за умови сталої температури залишаються незмінними.

Аналізуючи вплив концентрації або парціального тиску певної речовини на положення хімічної рівноваги, слід пам'ятати наступне: *напрямок зміщення рівноваги визначається тим, яку речовину взято у надлишку, а ступінь зміщення рівноваги – величиною її стехіометричного коефіцієнта.*

Розглянемо реакцію $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{I}_2$, яка перебігає у водному розчині. У скороченій іонній формі ця реакція має вигляд:



В результаті додавання до рівноважної суміші FeCl_3 , KI або обох цих компонентів рівновага зміщується праворуч. Це можна виявити візуально за посиленням інтенсивності забарвлення розчину, яке відбувається внаслідок зростання у ньому концентрації йоду. Збільшення у рівноважному розчині концентрації FeCl_2 або I_2 (чи обох одночасно) зміщує рівновагу до вихідних речовин.

Константа рівноваги цієї реакції K_C згідно зі співвідношенням (6.2) та іонною формою запису рівняння реакції записується як

$$K_C = \frac{c_{Fe^{2+}}^2 \cdot c_{I_2}}{c_{Fe^{3+}}^2 \cdot c_{I^-}^2}.$$

Цей вираз дозволяє визначати не тільки напрям, але й ступінь зміщення рівноваги внаслідок додавання певного компонента. Дійсно, збільшення, наприклад, концентрації Fe^{2+} або I_2 призведе до зміщення рівноваги ліворуч. Проте, у разі однакових змін зростання вмісту іонів Феруму матиме значно більший ефект, тому що стехіометричний коефіцієнт в рівнянні реакції для Fe^{2+} вдвічі більший, ніж для I_2 .

6.6.4. Вплив температури на стан рівноваги

Згідно з принципом Ле Шательє нагрівання системи зміщує рівновагу в напрямку того процесу, в якому надана теплота поглинається, тобто ендотермічного процесу. І, навпаки, охолодження реакційної суміші супроводжується зміщенням рівноваги в напрямку екзотермічного процесу, який відбувається з виділенням теплоти. Інакше кажучи, *підвищення температури сприяє перебігу ендотермічних процесів, а зниження – екзотермічних процесів.*

Таким чином, напрямок зміщення рівноваги внаслідок зміни температури залежить від знаку теплового ефекту процесу ΔH або ΔU .

Приміром, реакція $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$ є ендотермічною. Отже, в результаті збільшення температури системи рівновага зміщується до продуктів. Зворотна реакція є екзотермічною, тому для зміщення рівноваги в напрямку вихідних речовин температуру слід зменшувати.

Якщо напрямок зміщення рівноваги внаслідок зміни температури залежить від знаку теплового ефекту процесу, то його ступінь за цих умов

визначається величиною теплового ефекту реакції. Чим більшими за абсолютною величиною є ΔH або ΔU , тим значніший вплив температури на рівноважний стан. І, навпаки, якщо тепловий ефект наближається до нуля, то температура майже не впливає на рівновагу.

Особливо важливо підкреслити те, що *внаслідок зміни температури зазнають змін значення всіх констант рівноваги без винятку!* Це означає, що K_p , K_C і K_N є функціями температури. Як впливає з принципу Ле Шательє, константи рівноваги ендотермічних реакцій з підвищенням температури збільшуються, а екзотермічних – зменшуються.

Приклад 6 - 7. Внаслідок перебігу деякої реакції ентальпія системи зростає суттєвіше, ніж її внутрішня енергія. Як слід змінювати температуру та тиск, щоб збільшити рівноважний вихід продуктів?

Розв'язок. Оскільки внаслідок перебігу реакції ентальпія системи зростає, то реакція є ендотермічною, тобто $\Delta H > 0$. За принципом Ле Шательє для ендотермічного процесу для зміщення рівноваги до продуктів температуру потрібно підвищувати.

Оскільки за умовою $\Delta H > \Delta U$, то з рівняння зв'язку між ізобарним та ізохорним тепловими ефектами процесу (2.22) випливає, що $\Delta n > 0$. Якщо $\Delta n > 0$, то зростання тиску змістить рівновагу ліворуч (див. рівняння (6.27)). Отже, для того, щоб одержати більше продукту, тиск у системі необхідно зменшувати.

Таким чином, для збільшення рівноважного виходу продуктів розглянутої реакції температуру системи потрібно підвищувати, а тиск – знижувати.

6.7. Залежність констант рівноваги K_P і K_C хімічної реакції від температури. Рівняння ізобари та ізохори Вант-Гоффа

Принцип Ле Шательє дозволяє тільки робити прогноз стосовно того, куди буде зміщуватися рівновага внаслідок зміни температури і як буде змінюватися константа рівноваги певної реакції. Нажаль, кількісний зв'язок між константою рівноваги та температурою він не описує.

Рівняння, за допомогою яких можна математично оцінювати вплив температури на константу рівноваги реакції, вивів Вант-Гоффа.

Якщо вираз (6.23), тобто стандартну ізотерму $\Delta G^0 = -RT \ln K_P$, диференціювати по температурі за умови сталого тиску, отримуємо:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -R \ln K_P - RT \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P. \quad (6.29)$$

Замінивши в рівнянні Гіббса-Гельмгольца $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P$ на $-RT \ln K_P$ (див. формулу стандартної ізотерми), а $\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P$ на вираз (6.29), маємо:

$$-RT \ln K_P = \Delta H^0 - RT \ln K_P - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P.$$

Після скорочення та перетворення попередньої формули одержуємо **рівняння ізобари хімічної реакції Вант-Гоффа:**

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (6.30)$$

Наведений вираз відображує диференціальну форму цього надзвичайно важливого рівняння.

Оскільки константа рівноваги K_p для реакцій за участю ідеальних газів не залежить від тиску, частинну похідну в (6.30) можна замінити на повну. Тоді диференціальна форма рівняння ізобари записується таким чином:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (6.30 \text{ a})$$

Скориставшись формулами $\Delta F^0 = -RT \ln K_C$ та $\Delta F^0 = \Delta U^0 + \left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V$ і діючи аналогічно до попереднього виводу, за умови сталого об'єму отримуємо:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (6.31)$$

Останній вираз є *рівнянням ізохори хімічної реакції Вант-Гоффа у диференціальній формі*.

У рівняннях (6.30 а) і (6.31) величини ΔH^0 і ΔU^0 – це стандартні теплові ефекти реакції за сталого тиску або за сталого об'єму, відповідно. Слід зауважити, що вид рівнянь ізобари та ізохори буде такий самий і у разі, коли теплові ефекти відповідають іншим умовам. Приміром, за сталого тиску, який не є стандартним, рівняння ізобари записується таким чином:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Рівняння ізобари (6.30 і 6.30 а) та ізохори (6.31) відображують у диференціальному вигляді залежність відповідної константи рівноваги реакції від температури в системах, де реакції перебігають за участю ідеальних газів.

Якщо реакція відбувається у суміші реальних газів, то в рівнянні ізобари замість K_p слід записувати K_f (за сталого тиску):

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

У разі, коли реакція перебігає у неідеальному рідкому розчині за сталого об'єму, K_C в рівнянні ізохори треба замінити на K_a :

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Ліві частини рівнянь (6.30 а) і (6.31), а саме $\frac{d \ln K_p}{dT}$ та $\frac{d \ln K_C}{dT}$, називають **температурними коефіцієнтами константи рівноваги**. Зазначені рівняння вказують на те, що *знаки температурних коефіцієнтів констант рівноваги залежать від знаків теплових ефектів ΔH і ΔU , а їх значення – від величин теплових ефектів процесу та температури*.

Рівняння ізобари та ізохори надають можливість передбачати та оцінювати (якісно та кількісно) залежність константи рівноваги від температури. У диференціальному вигляді вони дають змогу робити це тільки на якісному рівні. Дійсно, аналіз, наприклад, рівняння (6.30 а) свідчить про наступне:

– якщо $\Delta H^0 > 0$, то і $\frac{\Delta H^0}{RT^2} > 0$. Звідси похідна $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, тобто залежність $K_p = f(T)$ зростаюча, тому внаслідок підвищення температури $\ln K_p$ і сама константа рівноваги ендотермічної реакції завжди збільшуються і рівновага зміщується в напрямку продуктів;

– якщо $\Delta H^0 < 0$, то і $\frac{\Delta H^0}{RT^2} < 0$. Похідна $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ (функція спадаюча), тому внаслідок зростання температури $\ln K_p$ та K_p

екзотермічної реакції зменшуються і рівновага зміщується ліворуч до вихідних речовин;

– якщо $\Delta H^0 = 0$, то $\frac{\Delta H^0}{RT^2} = 0$. Температурний коефіцієнт $\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$,

відтак $K_p = \text{const} \neq f(T)$ і температура не впливає на константу та стан рівноваги.

Аналогічно проводять аналіз рівняння ізохори (6.31).

Приклад 6 - 8. Визначити, константа рівноваги якої реакції $\text{Ca} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CaO}$ чи $\text{Mg} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MgO}$, що перебувають у рівновазі за однакової температури, суттєвіше залежить від зміни температури.

Розв'язок. Оскільки наведені реакції є реакціями утворення оксидів кальцію та магнію, за довідником знаходимо стандартні теплоти утворення CaO та MgO , які складають відповідно $-635,09$ кДж/моль та $-601,49$ кДж/моль.

Дивлячись на праву частину рівняння (6.30 а) і враховуючи те, що температура в обох реакційних системах однакова, робимо висновок: обидва температурні коефіцієнти констант рівноваги є від'ємними, тому що реакції перебігають з виділенням теплоти. Втім, виходячи з того, що екзотермічність першої реакції є більшою, значення $\frac{\Delta H^0}{RT^2}$ для неї буде більш від'ємним, ніж для другої. Отже, внаслідок зростання температури константи рівноваги обох реакцій зменшуються, проте це зменшення буде суттєвішим у випадку реакції утворення CaO .

В результаті зниження температури обидві константи рівноваги збільшуються. Однак і в цьому випадку зростання константи рівноваги першої реакції відбуватиметься більш стрімко. Інакше кажучи, зміна

температури сильніше впливає на константу рівноваги реакції утворення оксиду кальцію.

6.8. Методи розрахунку константи рівноваги хімічної реакції за будь-якої температури

З огляду на те, що переважну більшість хімічних реакцій, які перебігають за участю газів, проводять за умови сталого тиску, усі наведені далі методи стосуватимуться розрахунків саме K_p . Втім, знаючи K_p газофазної реакції за будь-якої температури, можна за вже відомими рівняннями розрахувати і K_c .

Константи рівноваги реакцій, які відбуваються у рідких розчинах, розраховують так само, як і K_p , тому що для процесів у конденсованих системах, де $\Delta V = 0$, $\Delta H = \Delta U$ і $\Delta G = \Delta F$.

6.8.1. Розрахунок константи рівноваги K_p за різних температур на основі рівняння ізобари

Як вже було зазначено раніше, рівняння ізобари (6.30 а) уможливило оцінювання впливу температури на константу рівноваги не тільки якісно, але й і кількісно. Проте, для того, щоб проводити за цим рівнянням необхідні розрахунки, його треба проінтегрувати.

Якщо взяти визначений інтеграл, записавши $\int_{K_{p,T_1}}^{K_{p,T_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$, то

отримуємо:

$$\ln K_{p,T_2} = \ln K_{p,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT. \quad (6.32)$$

Вираз (6.32) є *рівнянням ізобари в інтегральному вигляді*. Він надає можливість розраховувати константу рівноваги хімічної реакції за будь-якої заданої температури, якщо відомо константу рівноваги для деякої іншої температури та температурну залежність теплового ефекту.

Визначення K_p за рівнянням (6.32) можна проводити з різним ступенем точності:

а) якщо тепловий ефект реакції близький до нуля, то другим доданком у рівнянні (6.32) можна знехтувати і вважати, що константа рівноваги не залежить від температури, тобто $K_p = const$;

б) у невеликому температурному інтервалі або для наближених розрахунків можна припустити, що величина ΔH є сталою. У цьому випадку рівняння (6.32) набуває вигляду:

$$\ln K_{p,T_2} = \ln K_{p,T_1} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (6.33)$$

Якщо прийняти $T_1 = 298 \text{ K}$, а $T_2 = T \text{ K}$, тоді в формулу (6.33) можна підставити константу рівноваги і тепловий ефект, які зазвичай розраховують для стандартних умов за довідниковими даними, і записати її як:

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} - \frac{\Delta H_{298}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (6.33 \text{ a})$$

Ще раз зауважимо, що обчислена за рівняннями (6.33) та (6.33 а) константа рівноваги матиме наближене значення. Крім того, її розмірність збігатиметься з розмірністю відомої константи, яку можна підставляти в рівняння (6.33) та (6.33а) в будь-яких одиницях вимірювання (атм, Па, мм рт. ст.).

Приклад 6 - 9. Визначити наближене значення константи рівноваги K_p реакції $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ за температури 500 К.

Розв'язок. Спочатку, користуючись першим наслідком закону Гесса, обчислимо за довідниковими даними стандартний тепловий ефект реакції за температури 298 К:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,N_2O_4}^0 - 2\Delta H_{f,NO_2}^0 = 11,11 - 2 \cdot 34,19 = -57,27 \text{ кДж/моль.}$$

Значення $\ln K_{P,298}$ для наведеної реакції візьмемо з прикладу 6 – 6 і розрахуємо $\ln K_{P,500}$:

$$\ln K_{P,500} = 1,979 - \frac{-57270}{8,31} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) = -7,364.$$

Враховуючи цей результат і те, що в реакції $\Delta n = -1$, а $\ln K_{P,298}$ визначено у прикладі 6 – 6 за стандартною ізотермою, запишемо величину і розмірність константи рівноваги реакції за температури 500 К:

$$K_{P,500} = 6,34 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}.$$

Якщо здійснити невизначене інтегрування диференціального рівняння ізобари $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$, то за умови $\Delta H^0 = \text{const}$ отримуємо:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + I, \quad (6.33 \text{ б})$$

де I – стала інтегрування, зміст якої поки що залишається невідомим. Проте, якщо згадати стандартну ізотерму (6.25) і підставити в неї вираз $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, одержуємо:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (6.33 \text{ в})$$

Порівняння правих частин співвідношень (6.33 б) і (6.33 в) свідчить про те, що $I = \frac{\Delta S^0}{R}$.

Якщо натуральний логарифм у виразі (6.33 в) замінити на десятковий, то отримаємо:

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H^0}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{2.303 \cdot R}. \quad (6.33 \text{ г})$$

Згідно з рівняннями (6.33 б) та (6.33 в) залежності $\ln K_P$ від $\frac{1}{T}$ відображуються графічно у вигляді прямих ліній (див. рис. 6.4), тангенс кута нахилу яких дорівнює $-\frac{\Delta H}{R}$, а відрізки, що прямі відтинають на осі ординат при $\frac{1}{T} = 0$, становлять $\frac{\Delta S^0}{R}$.

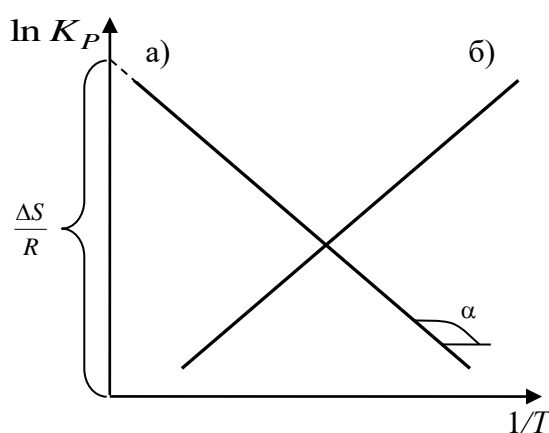


Рис. 6.4. Залежність логарифма константи рівноваги від оберненої температури для реакцій:
а) ендотермічних; б) екзотермічних

Ще раз зауважимо, що залежність $\ln K_P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ є лінійною тільки за умови $\Delta H = const$ і $\Delta S = const$. Однак результати досліджень свідчать про те, що для багатьох реакцій в широкому температурному інтервалі, незважаючи на залежність теплового ефекту та зміни ентропії від температури, лінії на графіках, побудованих в координатах $\ln K_P - \frac{1}{T}$, є прямими.

в) у точних розрахунках потрібно враховувати температурну залежність теплового ефекту, яка згідно з рівнянням (3.39) має вигляд:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \frac{\Delta c'}{T}.$$

Підставляючи цю залежність у рівняння (6.32) і вважаючи, що $T_1 = 298 \text{ К}$, а $T_2 = T$, отримуємо вираз:

$$\ln K_{P,T} = \ln K_{P,298} + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta H_0^0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta cT}{3R} - \frac{\Delta c'}{RT^3} \right) dT,$$

після інтегрування якого маємо:

$$\begin{aligned} \ln K_{P,T} = \ln K_{P,298} - \frac{\Delta H_0^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T}{298} + \frac{\Delta b}{2R} (T - 298) + \\ + \frac{\Delta c}{6R} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c'}{2R} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \end{aligned}$$

Якщо у попередньому виразі розкрити дужки і зібрати всі складові, що стосуються температури 298 К, у сталу інтегрування B :

$$B = \ln K_{P,298} + \frac{\Delta H_0^0}{R \cdot 298} - \frac{\Delta a}{R} \ln 298 - \frac{\Delta b}{2R} \cdot 298 - \frac{\Delta c}{6R} 298^2 - \frac{\Delta c'}{2R} \frac{1}{298^2},$$

то одержимо остаточне рівняння для точного розрахунку константи рівноваги за будь-якої температури:

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2RT^2} + B. \quad (6.34)$$

Проводячи розрахунки для визначення сталої інтегрування B і константи рівноваги за рівнянням (6.34), слід пам'ятати, що значення ΔH_0^0 повинно бути виражено у Дж!

Приклад 6 - 10. Для реакції $2\text{NO}_{2(\text{г.})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г.})}$ вивести рівняння температурної залежності логарифма константи рівноваги та розрахувати за ним точне значення $K_{P,500}$.

Розв'язок. З прикладів 6-6 і 6-9 візьмемо $\ln K_{P,298} = 1,979$, $\Delta H_{298}^0 = -57,27 \text{ кДж/моль}$.

Після обчислень за формулами (3.30) та (3.38) одержуємо:

$$\Delta a = 1,57, \Delta b = 0,01709, \Delta c' = -8,6 \cdot 10^4, \Delta H_0^0 = -58785,3 \text{ кДж/моль}.$$

Розраховуємо сталу інтегрування B з точністю до трьох цифр після коми:

$$B = \ln K_{P,298} + \frac{\Delta H_0^0}{R \cdot 298} - \frac{\Delta a}{R} \ln 298 - \frac{\Delta b}{2R} \cdot 298 - \frac{\Delta c'}{2R} \frac{1}{298^2} = 1,979 +$$

$$+ \frac{-58785,3}{8,31 \cdot 298} - \frac{1,57}{8,31} \cdot \ln 298 - \frac{0,01709}{2 \cdot 8,31} \cdot 298 - \frac{-8,6 \cdot 10^4}{2 \cdot 8,31} \cdot \frac{1}{298^2} = -23,084.$$

Виводимо рівняння температурної залежності логарифма константи рівноваги на основі (6.34):

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c'}{2RT^2} + B = -\frac{-58785,3}{8,31 \cdot T} +$$

$$+ \frac{1,57}{8,31} \ln T + \frac{0,01709}{2 \cdot 8,31} T + \frac{-8,6 \cdot 10^4}{2 \cdot 8,31 \cdot T^2} - 23,084.$$

Таким чином,

$$\ln K_{P,T} = \frac{7074}{T} + 0,189 \cdot \ln T + 1,0283 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{5,174 \cdot 10^3}{T^2} - 23,084.$$

Розрахована за цим рівнянням константа рівноваги $K_{P,500} = 6,97 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$. Для порівняння: наближене значення константи рівноваги реакції за температури 500 К, яку розраховано у прикладі 6 – 9, становить $6,34 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$.

6.8.2. Розрахунок константи рівноваги K_P за величиною зміни енергії Гіббса

Константа рівноваги реакції однозначно пов'язана зі зміною стандартної енергії Гіббса рівнянням (6.25). Якщо відомо значення ΔG_T^0 за необхідної температури, то K_P визначається за формулою:

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}.$$

У разі, коли величину ΔG_T^0 невідомо, можна скористатися рівнянням залежності зміни енергії Гіббса від температури (5.58) і записати:

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^0 dT}{T}. \quad (6.35)$$

Для розрахунків за формулою (6.35) потрібно мати величини стандартного теплового ефекту і стандартної зміни ентропії внаслідок реакції за температури 298 К, а також знати температурну залежність ΔC_P^0 .

Розглянемо можливі варіанти розрахунку $K_{P,T}$ за рівнянням (6.35).

Якщо реакція відбувається в конденсованій системі, то можна прийняти $\Delta C_P^0 \approx 0$. В цьому випадку маємо:

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}, \quad (6.36)$$

тобто логарифм константи рівноваги лінійно залежить від оберненої температури. Рівняння (6.36) тотожне виразу (6.33 в), який було отримано при дослідженні рівняння ізобари.

Якщо температурною залежністю ΔC_P^0 знехтувати і вважати, що $\Delta C_P^0 = \Delta C_{P,298}^0$, то рівняння (6.35) перетворюється на вираз:

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{\Delta C_{P,298}^0}{RT} (T - 298) + \frac{\Delta C_{P,298}^0}{R} \ln \frac{T}{298}.$$

Вочевидь, за цим рівнянням обчислюють наближене значення $K_{P,T}$.

І, нарешті, проводячи точні обчислення з урахуванням залежності зміни теплоємності від температури, у рівняння (6.35) під знаки інтегралів потрібно підставити замість ΔC_P^0 праву частину формули (3.29):

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}) dT +$$

$$+ \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}) dT}{T}$$

і провести визначене інтегрування.

Проте, значно простіше можна розрахувати $K_{P,T}$ за одержаною формулою, скориставшись методом Тьомкіна-Шварцмана (див. розділ 5.8.4), згідно з яким

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2})$$

і відповідно

$$\ln K_{P,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{1}{R}(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}).$$

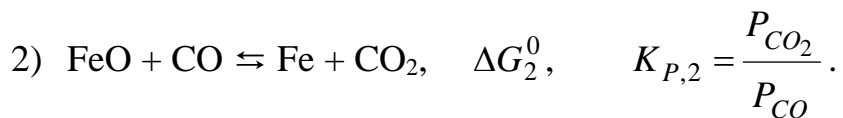
6.8.3. Метод комбінування рівноваг

Цей метод заснований на такому самому підході, що і розрахунки за законом Гесса теплових ефектів реакцій, які неможливо здійснити експериментально, або які ще не досліджено.

Враховуючи те, що енергія Гіббса є функцією стану, величина ΔG не залежить від шляху процесу і визначається тільки природою його учасників та початковим і кінцевим станами системи. Отже, ΔG будь-якого процесу можна вважати алгебраїчною сумою змін енергії Гіббса на окремих стадіях цього процесу: $\Delta G = \sum \Delta G_i$.

Це дає можливість визначати константу рівноваги невідомої реакції, комбінуючи рівноваги відомих хімічних процесів за участю таких самих речовин, які перебувають у такому самому, зазвичай стандартному, стані та за однакової температури.

Пояснимо суть методу на конкретному прикладі. Припустимо, що нам відомо зміни стандартної енергії Гіббса за однакової температури для наведених реакцій і запишемо вирази для їх констант рівноваги через рівноважні парціальні тиски реагентів:



За цими даними потрібно визначити константу рівноваги процесу



Якщо уважно подивитися на два перші процеси, то можна збагнути, що останню реакцію можна отримати, віднявши від рівняння другого процесу поділене на 2 рівняння першої реакції. Так само можна вчинити і з величинами змін стандартної енергії Гіббса:

$$\Delta G^0 = \Delta G_2^0 - 0,5\Delta G_1^0.$$

Поділивши попередній вираз на $(-RT)$, отримуємо:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta G_2^0}{RT} - \left(-\frac{0,5\Delta G_1^0}{RT} \right),$$

або згідно з рівнянням (6.25)

$$\ln K_P = \ln K_{P,2} - 0,5 \ln K_{P,1} = \ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}^{0,5}}$$

Після потенціювання (прибирання логарифмів) остаточно маємо:

$$K_P = \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}^{0,5}}.$$

Підставляючи у це співвідношення вирази констант рівноваги реакцій 1) і 2), які наведено біля їх рівнянь, отримуємо вираз $K_P = P_{O_2}^{0.5}$, що повністю збігається з попереднім.

Отже, якщо відомо величини ΔG_i^0 реакцій, за допомогою яких можна записати рівняння досліджуваного процесу, то K_P цього процесу визначають за стандартною ізотермою після обчислення за наведеним вище алгоритмом величини ΔG^0 , що відповідає досліджуваному процесу.

У разі, коли відомо значення констант рівноваги реакцій, внаслідок комбінування яких можна одержати рівняння досліджуваного процесу, потрібно спочатку записати вираз, що поєднує ці константи, а потім, впевнившись у його вірності, обчислити за ним невідому константу рівноваги.

На останок зробимо дуже важливе зауваження: *вираз, який поєднує константи рівноваги комбінованих реакцій, не повинен містити чисельних множників та математичних дій додавання та віднімання*. Приміром, для розглянутого вище прикладу хибним буде співвідношення між константами рівноваги, записане як $K_P = K_{P,2} - 0,5K_{P,1}$.

6.8.4. Визначення константи рівноваги K_P процесу за логарифмами констант рівноваги реакцій утворення його учасників

Якщо рівняння (5.53)

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \sum (n_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{вих.реч.}}$$

помножити на $\left(-\frac{1}{RT}\right)$, отримаємо вираз:

$$\ln K_{P,x.p.} = \sum (n_i \ln K_{P,f,i})_{\text{прод.}} - \sum (n_i \ln K_{P,f,i})_{\text{вих.реч.}} \quad (6.37)$$

або

$$\lg K_{P,x.p.} = \sum (n_i \lg K_{P,f,i})_{\text{прод.}} - \sum (n_i \lg K_{P,f,i})_{\text{вих.реч.}}, \quad (6.37 \text{ а})$$

де $K_{P,x.p.}$ – константа рівноваги хімічної реакції, а $K_{P,f,i}$ – константа рівноваги реакції утворення її учасника i . Значення $\lg K_{P,f,i}$ наведено у довідниках для деяких температур.

Цей метод дозволяє обчислювати тільки наближені значення $K_{P,x.p.}$, оскільки розрахунок $\lg K_{P,f,i}$ проведено з використанням величин середніх, а не істинних теплоємностей речовин.

Приклад 6 - 11. Для реакції $2\text{NO}_{2(\text{г.})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г.})}$ обчислити за рівнянням (6.37 а) константу рівноваги $K_{P,500}$ і порівняти її величину з розрахованими у прикладах 6 – 9 і 6 – 10 значеннями.

Розв'язок. Знаходимо за довідником значення $\lg K_{P,f,i}$ для $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г.})}$ та $\text{NO}_{2(\text{г.})}$ за температури 500 К. Вони становлять відповідно – 16,69 і – 6,77.

Підставляємо ці значення у рівняння (6.37 а):

$$\lg K_{P,500} = -16,69 - 2 \cdot (-6,77) = -3,15.$$

Константа рівноваги реакції $K_{P,500}$, яку обчислено за цим результатом, дорівнює $7,08 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$. У прикладі 6 – 9 вона складала приблизно $6,34 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$, а у прикладі 6 – 10 її точне значення становило $6,97 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$. Отже, розглянутий метод дає більш точний результат, ніж наближений розрахунок за рівнянням ізобари.

6.9. Визначення теплового ефекту хімічної реакції за температурною залежністю її константи рівноваги

Тепловий ефект реакції обчислюють за залежністю K_p від T зазвичай тоді, коли під час його безпосереднього експериментального визначення або розрахунків за законом Гесса виникають певні труднощі. Наприклад, якщо реакція відбувається тільки за високих температур, то встановити її тепловий ефект калориметричним методом практично неможливо.

В основі зазначеного методу визначення теплового ефекту лежить рівняння ізобари (6.30 а) в його інтегральних формах (6.33) і (6.33 в).

Якщо відомо тільки два значення емпіричних констант рівноваги K_p за двох температур, то доцільно скористатися формулою (6.33), перетворивши її на вираз, за допомогою якого можна одразу обчислювати тепловий ефект процесу:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}}}{T_2 - T_1}. \quad (6.38)$$

Приклад 6 - 12. Константа рівноваги деякої реакції зростає у 25 разів внаслідок збільшення температури від 400 К до 500 К. Визначити тепловий ефект процесу.

Розв'язок. Згідно з умовою задачі відношення констант рівноваги за двох заданих температур складає 25, тобто $\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = 25$. Підставляючи всі

дані у рівняння (6.38), маємо:

$$\Delta H = \frac{8,31 \cdot \ln 25 \cdot 400 \cdot 500}{500 - 400} = 53500 \text{ Дж/моль.}$$

У випадку, коли відомо декілька констант рівноваги реакції за різних температур, більш зручним і точним є графічний метод визначення

теплого ефекту, в основі якого лежить лінійна залежність між $\ln K_p$ та $\frac{1}{T}$, що описується рівнянням (6.33 в). До речі, цей метод дозволяє знаходити не тільки тепловий ефект, але й зміну ентропії внаслідок процесу. Нагадаємо (див. розділ 6.8.1), що тангенс кута нахилу лінійної залежності, побудованої в координатах $\ln K_p - \frac{1}{T}$ дорівнює $-\frac{\Delta H}{R}$, тобто $\operatorname{tg}\alpha = -\frac{\Delta H}{R}$, а відрізок, який відтинає пряма на осі ординат, якщо $\frac{1}{T} = 0$, відповідає $\frac{\Delta S}{R}$ (див. рис. 6.4).

Таким чином, маючи графік залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, визначають тангенс кута нахилу прямої і розраховують тепловий ефект за формулою:

$$\Delta H = -R \operatorname{tg}\alpha. \quad (6.39)$$

Згідно з останньою формулою, чим більше тепловий ефект реакції за абсолютним значенням, тим більший за таким самим значенням тангенс кута нахилу прямої, тобто константа рівноваги сильніше залежить від температури. Якщо графік побудований в координатах $\lg K_p - \frac{1}{T}$, то формула (6.39) набуває вигляду:

$$\Delta H = -2,303 R \operatorname{tg}\alpha.$$

Приклад 6 - 13. Для деякої реакції після математичної обробки експериментальних даних температурної залежності її константи рівноваги за допомогою лінійної апроксимації отримано рівняння $\lg K_p = \frac{3560}{T} - 4,25$. Визначити тепловий ефект та зміну ентропії внаслідок перебігу процесу.

Розв'язок. Порівнюючи наведене в умові прикладу рівняння з виразом (6.33 г), маємо:

$$-\frac{\Delta H^0}{2,303 \cdot R} = 3560, \text{ а } \frac{\Delta S^0}{2,303 \cdot R} = -4,25.$$

Звідси

$$\Delta H = -2,303 \cdot 8,31 \cdot 3560 \cdot 10^{-3} \approx -68,13 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S = 2,303 \cdot 8,31 \cdot (-4,25) \approx -81,34 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

У порівняно невеликої кількості випадків лінійна залежність між $\ln K_p$ та $\frac{1}{T}$ у широкому температурному інтервалі не виконується. Це є ознакою того, що температура суттєво впливає на ΔH та ΔS . Однак у всякому разі математична обробка дослідних даних дозволяє визначати величини теплового ефекту та зміни ентропії внаслідок реакції за будь-якої температури. Наприклад, для ΔH можна записати:

$$\Delta H = -R \frac{d \ln K_p}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (6.40)$$

де $\frac{d \ln K_p}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$ – тангенс кута нахилу дотичної, проведеної до температурної

залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ за досліджуваної температури. Визначивши на основі рівняння (6.40) ΔH і розрахувавши для заданої температури за стандартною ізотермою ΔG , можна обчислити ΔS за формулою:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

Питання для самоконтролю

1. Наведіть ознаки та властивості хімічної рівноваги.
2. Як записують вирази констант рівноваги K_P , K_C та K_N у випадку ідеальних газозфазних реакцій? Які вони мають розмірності?
3. Наведіть кінетичний вивід закону діючих мас. Які параметри впливають на K_C ?
4. В чому полягає термодинамічне обґрунтування закону діючих мас? Від яких факторів залежить K_P ?
5. Як пов'язані між собою K_P , K_C та K_N ? В яких випадках $K_P > K_C$, $K_P < K_C$, $K_P = K_C$? Наведіть приклади.
6. Чим K_N принципово відрізняється від K_P та K_C ?
7. Як залежать величина константи рівноваги та її розмірність від форми запису рівняння хімічної реакції? Поясніть на прикладах.
8. Як і чому записують константи рівноваги гетерогенних хімічних процесів? Поясніть на 2 – 3 прикладах.
9. Виведіть та поясніть рівняння ізотерми хімічної реакції.
10. Які питання можуть бути вирішені за допомогою рівняння ізотерми хімічної реакції?
11. Яким чином можна змінити напрямок реакції, що перебігає за сталої температури? Поясніть на прикладі.
12. Який вигляд має рівняння ізотерми хімічної реакції для стандартного стану? Яку розмірність має константа рівноваги, що розрахована за цим рівнянням?
13. Як розрахувати K_P хімічної реакції за стандартних умов за допомогою довідникових даних?

14. Сформулюйте принцип рухомої рівноваги Ле Шательє - Брауна. Поясніть на прикладах, як впливає тиск на рівновагу в хімічній системі. Чи змінюються при цьому константи рівноваги K_P , K_C та K_N ?

15. Як впливає на рівновагу додавання до газоподібної хімічної системи інертного газу за умови сталого загального тиску?

16. Як зміщується рівновага внаслідок зміни кількості певного компонента системи? Наведіть приклади.

17. Яка термодинамічна характеристика хімічної реакції визначає вплив температури на хімічну рівновагу? Поясніть на прикладах. Чи залежать від температури константи рівноваги K_P , K_C та K_N ?

18. В якому напрямку зміщується хімічна рівновага внаслідок нагрівання хімічної системи? Поясніть на прикладах.

19. Виведіть рівняння ізобари хімічної реакції у диференціальній формі та проаналізуйте його.

20. Наведіть та проаналізуйте рівняння ізохори хімічної реакції.

21. Що називають температурним коефіцієнтом константи рівноваги хімічної реакції? Від чого залежать його знак та величина?

22. Як за рівнянням ізобари розрахувати константу рівноваги K_P хімічної реакції за заданої температури, якщо відомо константу рівноваги за стандартної температури? Які дані необхідні для наближеного та точного обчислень?

23. Як визначають тепловий ефект хімічної реакції за величинами констант рівноваги за двох чи декількох температур?

24. Як можна визначити тепловий ефект та зміну ентропії в хімічній реакції, користуючись графічною залежністю $\ln K_P = f(1/T)$?

25. У чому полягає метод розрахунку K_P за величиною ΔG_T^0 з різним ступенем точності?

26. Як розраховують константу рівноваги реакції на основі методу Тьомкіна-Шварцмана і за допомогою констант рівноваги реакцій утворення учасників хімічного процесу?

27. У чому суть методу розрахунку K_p , який базується на комбінуванні рівноваг?

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗЧИК

Активність компоненту розчину 198

Алотропія 48

Вічний двигун

другого роду 106

першого роду 31

Властивості

екстенсивні 103-105

інтенсивні 103-105

Внутрішня енергія (див. Енергія внутрішня)

ідеального газу 27, 36

Газ

ідеальний 18, 27, 33-37, 64, 184, 185

реальний 40, 185-187

Гетерогенний процес 206-209

Енергія

внутрішня 25-27, 30, 33, 35-37, 40, 63

залежність від температури 61, 62

зміна внаслідок реакції 43-45

Гельмгольца 148-151, 153, 157

залежність від температури 167, 168

зміна внаслідок хімічної реакції 172, 173

Гіббса 151-153

залежність від температури 167, 168
зміна внаслідок хімічної реакції 168-172
при фазових переходах 167, 168

кінетична системи 25

коливального руху молекул 26, 63-67
обертального руху молекул 26, 63-67

потенціальна системи 25

поступального руху молекул 63-67

Ентальпія 39, 40

утворення (див. Тепло утворення)

залежність від температури 61, 62

зміна

внаслідок хімічної реакції 43-56

внаслідок фазових переходів 53, 91, 92

Ентропія 111-114

абсолютна 131-134

стандартна 132-134

зміна

в адіабатному процесі 129

в ізольованій системі 116-119

внаслідок хімічної реакції 136, 137

внаслідок змішування ідеальних газів 127, 128

внаслідок нагрівання речовини 120-123

внаслідок фазових переходів 123, 124

у процесах з ідеальним газом 124-129

утворення речовини 137, 138

як міра неупорядкованості системи 134-136

як міра необоротності процесу 116-119

Закон(и)

Гесса 45-50

Дальтона 203

діючих мас 195-202

збереження енергії 30

Кірхгофа 83-92

термодинаміки

другий 101-114, 116, 117

статистичний характер 140-144

перший 30-33

третій 129-131

Імовірність термодинамічна 143-145

Калориметр 93

теплоємність 93, 94

Калориметрія 92-100

Коефіцієнт

корисної дії ідеальної теплової машини 106

температурний

теплового ефекту (див. Тепловий ефект реакції)

константи рівноваги реакції (див. Константа рівноваги реакції)

фугітивності 187

Константа

рівноваги реакції

гетерогенної 206-210

гомогенної 195-206

залежність від температури 225-229

температурний коефіцієнт 227

термодинамічна (стандартна) 199-201, 211, 214

швидкості реакції 196

універсальна газова 18

Критерії напрямку перебігу процесів

в ізольованій системі 116-119

в неізольованих системах 148-153, 173-177, 184

Критерії рівноваги

в ізольованій системі 116, 188

в неізольованих системах 150-152, 174, 184, 192-194

Макросистема 11, 141

Макростан 141-144

Метод(и)

активності Льюїса 198

комбінування рівноваг 236-238

термодинамічних функцій 147

Тьомкіна-Шварцмана 178, 179, 236

Мікростан 141

Молекули

лінійні 67

нелінійні 67

Нормальні умови (див. Умови нормальні)

Парадокс Гіббса 128

Параметри системи

внутрішні 16-18

- зовнішні 19
- стану 17, 18
- Постулат Планка 129-131
- Потенціал
 - термодинамічний 154-157
 - ізобарно-ізотермічний (див. Енергія Гіббса)
 - ізохорно-ізотермічний (див. Енергія Гельмгольца)
 - хімічний (див. Хімічний потенціал)
- Правило
 - адитивності Неймана-Коппа 70,71
 - Дюлонга та Пті 68, 69
- Принцип
 - Каратеодорі 114-116
 - рухомої рівноваги Ле Шательє- Брауна 218-224
- Процес
 - адіабатичний 36, 37
 - елементарний 21
 - ізобарний 35, 37
 - ізотермічний 35,37
 - ізохорний 34, 37
 - змішування ідеальних газів 127, 128
 - круговий (циклічний) 20, 22
 - необоротний 25
 - нерівноважний 22
 - несамочинний 102, 103
 - оборотний 21-25
 - рівноважний 21-25
 - самочинний 102, 103

скінченний 21
термодинамічний 20-25

Реакції

гетерогенні 206
гомогенні 195
екзотермічні 43
ендотермічні 43

Рівняння

Гіббса-Гельмгольца 164-167
ізобари Вант-Гоффа 225-229
ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа 210-212
 стандартної 213-217
ізохори Вант-Гоффа 225-227
Кірхгофа 82-85
Клапейрона 18
Планка 219, 220
стану системи 18
Тьомкіна-Шварцмана 178, 179
термохімічне реакції 43

Робота

елементарна 28, 32-34
корисна 32, 154-156
максимальна 24, 154-156
механічна розширення 32

Рівновага

стійка 192
термодинамічна 21-25
рухлива 194

динамічна 192

хімічна 190

Рівноважний стан системи (див. Стан рівноважний)

Система

відкрита 15, 16

гетерогенна 14, 15

гомогенна 14

закрита 15, 16

ізольована 15, 16, 116-119

неоднорідна 15

однорідна 15

термодинамічна 14-16

Стан

макроскопічний 141-144

рівноважний 19, 152-158, 190-194, 215, 222, 224

системи 16-19

стандартний 48

Стандартні умови (див. Умови стандартні)

Температура

нормальна 17, 19

стандартна 17, 19

Тепловий ефект реакції

ізобарний 37-56

ізохорний 37-45, 53

залежність від температури 82-92

розрахунок 45-56

стандартний 51

температурний коефіцієнт 82

Теплоємність

газів 63-67

ідеального 64

загальна 58

залежність від температури 72-76

зміна внаслідок перебігу реакції 79-81

зміна при фазових перетвореннях 79-81

ізобарна 60-63

ізохорна 60-63

істинна 59-61

калориметра (див. Калориметр)

кристалічних речовин 68-71

молярна 58

об'ємна 58

питома 58

рідин 71, 72

середня 59, 76-79

стандартна 61

Теплота

гідратоутворення 96, 97

згоряння 54,55

ізобарного процесу 37-56

ізохорного процесу 37-45

нейтралізації 97-99

приведена 111

розведення 96

розчинення 95, 96
утворення речовини 48-56
фазового переходу 53, 91, 92

Термодинаміка

загальна 13
статистична 140-143
хімічна 13
загальні поняття 14-28

Термодинамічні функції 147

Термохімія 42

Термохімічна схема 47, 51

Тиск

дисоціації 208
загальний 200, 221
зовнішній 22, 23
парціальний 193, 199, 200, 206, 207
відносний 185, 210
стандартний 17, 19

Умова рівноваги в системі (див. Критерії рівноваги)

Умови

нормальні 19
стандартні 19

Фаза 206

Фазова комірка 142

Фазовий простір 142

Фактор

екстенсивності (див. Властивості екстенсивні)

ємності (див. Властивості інтенсивні)

Фугітивність 186, 187, 201

Функція

переходу 20

стану 19, 20, 26

характеристична 158

Хімічна рівновага 190

Хімічна спорідненість 212

стандартна 213

Хімічний потенціал 182

ідеального газу 184

індивідуальної речовини 183

реального газу 185-187

стандартний 186

Цикл Карно 107-110

Циклічний процес (див. Процес круговий)

ЛІТЕРАТУРА

1. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высш. школа, 1991. – 376 с.
2. Глазов В.М. Основы физической химии. – М.: Высш. школа, 1981. – 456 с.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. школа, 1988. – 383 с.
4. Даниэльс Ф., Ольберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
5. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. школа, 1978. – 391 с.
6. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. – М.: Высш. школа, 1981. – 333 с.
7. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983, 1999 – 232 с.
9. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. школа, 1991. – 527 с.
10. Курс физической химии / Под ред. проф. Я.И. Герасимова. – М.: Химия, 1973. – Т. 1, 2.
11. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
12. Еремин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Изд-во «Экзамен», 2005. – 480 с.
13. Полторацк О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высш. школа, 1991. – 320 с.
14. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / Под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш. школа, 1988, 2001. – 496 с.

15. Товбин М.В. Физическая химия. – Киев: Вища школа, 1975. – 488 с.
16. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. школа, 1982. – 687 с.
17. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
18. Эткинс П. Физическая химия. В 2 т. / П. Эткинс; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 582 с, Т. 2. – 584 с.
19. Яцимирський В.К. Фізична хімія. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512 с.
20. Рудницька Г.А., Каменська Т.А. Схема зв'язку між характеристичними термодинамічними функціями та їх змінними параметрами // Укр. хім. журн. – 2011. Т. 77, № 12. – С. 91 – 94.