

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ

226 «ФАРМАЦІЯ».

ДИСЦИПЛІНА "ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ".

РОЗДІЛИ: «ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА»,

«ХІМІЧНІ та ФАЗОВІ РІВНОВАГИ»

ЧАСТИНА 1

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 1 від 8.01.2023

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2023 р.

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 226 «Фармація». Дисципліна «Фізична і колоїдна хімія». Розділи: «хімічна термодинаміка», «хімічні та фазові рівноваги». Частина 1. / Укл.: Д.В. Гиренко . – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 108 с.

Укладач: Д.В. Гиренко, д.х.н.

Відповідальний за випуск А.Б. Веліченко, д.х.н.

Навчальне видання

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 226 «Фармація». Дисципліна «Фізична і колоїдна хімія». Розділи: «хімічна термодинаміка», «хімічні та фазові рівноваги». Частина 1.

Укладач: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Комп'ютерна верстка Т.М. Кижло

Підписано до друку 04.02.23. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов. друк. арк. 1,59. Обл.-вид. арк. 1,65. Тираж 50 прим. Зам. № 42. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.....	8
1.1. Основні поняття хімічної термодинаміки	11
<i>Термодинамічна система</i>	11
<i>Термодинамічні параметри</i>	11
<i>Енергія</i>	12
<i>Внутрішня енергія, теплота, робота</i>	12
1.3. Температура. Нульове начало термодинаміки.....	15
1.4. Перше начало термодинаміки.....	18
1.5. Теплоємність.....	21
<i>Емпіричні методи розрахунку теплоємності</i>	23
<i>Кінетична теорія теплоємності</i>	25
1.6. Термохімія.....	26
<i>Ізобарний та ізохорний теплові ефекти</i>	27
<i>Закон Гессу</i>	28
<i>Слідства із закону Гессу</i>	29
<i>Залежність теплового ефекту від температури. Закон Кірхгофа</i>	30
1.7. Друге начало термодинаміки	32
1.8. Стан рівноваги. Оборотні і необоротні процеси.....	39
<i>Нерівності Клаузіусу</i>	41
1.9. Третє начало термодинаміки. Постулат Планка.....	42
1.10. Розрахунок зміни ентропії різних процесів.....	43
<i>Нагрівання твердої або рідкої речовини від T_1 до T_2</i>	43
<i>Для різних процесів з ідеальним газом:</i>	44
<i>Зміна ентропії при взаємній дифузії двох ідеальних газів:</i>	44
<i>Процес фазового перетворення</i>	45
<i>Розрахунок абсолютного значення ентропії</i>	45
1.11. Термодинамічні функції	45
<i>Рівняння Гіббса-Гельмгольца</i>	50
<i>Розрахунок зміни енергії Гіббсу</i>	52
1.12. Хімічний потенціал	53
2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	56
2.1. Способи вираження констант рівноваги.....	58

2.2. Рівняння ізотерми Вант-Гоффа.....	60
2.3. Рівняння ізобари Вант-Гоффа. Вплив температури на стан рівноваги хімічної реакції.....	63
2.4. Вплив тиску на стан рівноваги хімічної реакції.....	64
2.5. Вплив присутності інертних газів на стан рівноваги хімічної реакції.....	65
2.6. Принцип Ле Шательє-Брауна.....	66
2.7. Гетерогенна хімічна рівновага.....	67
3. Фазові рівноваги.....	69
3.1. Діаграми стану однокомпонентної системи.....	72
3.2. Особливості процесів кипіння, возгонки і плавлення.....	73
<i>Кипіння.....</i>	<i>73</i>
<i>Сублімація (возгонка).....</i>	<i>74</i>
<i>Плавлення.....</i>	<i>74</i>
3.3. Діаграма стану води.....	76
3.4. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса.....	78
3.5. Термічний аналіз.....	81
3.6. Енантіотропні і монотропні перетворення.....	84
4. Діаграми стану двокомпонентних систем.....	87
4.1. Основи аналізу діаграм стану двокомпонентних систем.....	87
4.2. Діаграми плавкості двокомпонентних систем.....	91
<i>Діаграма плавкості речовин, що не утворюють твердих розчинів (I роду).....</i>	<i>92</i>
<i>Діаграма плавкості речовин, що необмежено розчинні у твердому стані (II роду).....</i>	<i>97</i>
<i>Діаграма плавкості речовин, обмежено розчинних у твердому стані (III роду).....</i>	<i>100</i>
<i>Діаграма взаємної розчинності обмежено розчинних речовин.....</i>	<i>105</i>
Рекомендована література.....	108

ВСТУП

Фізична хімія – це наука, що вивчає вплив різних факторів на властивості речовин та закономірності фізико-хімічних перетворень.

Фізична хімія — наука про закономірності хімічних процесів і фізичних явищ. Головним завданням фізичної хімії є вивчення і пояснення основних закономірностей, що визначають направленість хімічних процесів, швидкість їх протікання, вплив середовища, домішок, випромінювання, умови отримання максимального виходу корисного продукту. Вивчення фізичної хімії дає можливість зрозуміти закони хімії, а також, передбачати хімічні явища і керувати ними. Сучасна фізична хімія служить теоретичним обґрунтуванням хімічної технології, дозволяє вирішити завдання ефективного управління виробництвом, інтенсифікації та автоматизації виробничих процесів. Наприклад, найважливіші виробничі процеси у хімічній технології, такі як синтез та окислення аміаку, контактне отримання сірчаної кислоти, отримання етанолу з природного газу, крекінг нафти та багато інших, засновані на результатах фізико-хімічного дослідження реакцій, що лежать в основі цих процесів. Без знання фізичної хімії неможливо вирішити проблему створення речовин із заданими властивостями, розробити нові джерела струму та багато інших питань ефективного виробництва.

Фізична хімія складається з декількох основних розділів:

1. Хімічна термодинаміка;
2. Хімічні рівноваги;
3. Фазові рівноваги в одно - та багатокомпонентних системах, розчини;
4. Електрохімія;
5. Поверхневі явища і адсорбція;
6. Хімічна кінетика.

Короткий історичний нарис становлення фізичної хімії

Назва та визначення змісту фізичної хімії вперше дано М.В. Ломоносовим (1752): «Фізична хімія це наука, яка повинна на підставі положень і дослідів фізичних пояснити причину того, що відбувається через хімічні операції у складних тілах».

Найважливіші теоретичні та експериментальні дослідження Ломоносова привели його до відкриттів, які і зараз не втратили свого значення.

М.В. Ломоносов близько підійшов до правильного визначення принципу збереження матерії та руху, кінетичної природи теплоти, а також відмітив неможливість самодовільного переходу теплоти від більш холодного тіла до більш теплого, що є у теперішній час однією з формулювань другого начала

термодинаміки. Протягом наступного століття проводились дослідження, на основі яких було зроблено багато важливих відкриттів і узагальнень.

К.В. Шеєле у Швеції (1773) і Фонтана у Франції (1777) відкрили адсорбцію газів; Т.Є. Ловиць у Росії (1785) відкрив адсорбцію з розчинів. А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас у Франції (1779–1784) вивчали теплоємності речовин і теплові ефекти реакцій. На початку XIX ст. Г. Деві в Англії та Л.Ж. Тенар у Франції відкрили каталітичні реакції, а Є.Я. Берцеліус у Швеції (1835) розвинув далі уявлення про каталіз.

Основи електрохімії були закладені дослідженнями гальванічних елементів, електролізу і переносу струму в електролітах. Л. Гальвані та А. Вольта в Італії створили у 1799 р. гальванічний елемент. В.В. Петров у Росії (1802) відкрив явище електричної дуги. Т. Гротгус у Росії (1805) заклав основи теорії електролізу. В 1800 р. Г. Деві висунув електрохімічну теорію взаємодії речовин: він широко застосував електроліз для хімічних досліджень. М. Фарадей, ученик Деві, у 1833–1834 рр. сформулював кількісні закони електролізу. Б.С. Якобі у Росії, вирішуючи питання практичного використання процесу електролізу, відкрив у 1836 р. гальванопластику.

У першій половині XIX ст. завдяки працям Д. Дальтона в Англії (1801–1803), Ж. Л. Гей-Люссака у Франції (1802) та А. Авогадро в Італії (1811), що відкрили найважливіші закони газоподібного стану, широкий розвиток отримали атомістичні уявлення. До цього ж періоду належать роботи Г. І. Гесса (1802–1856) з термохімії.

К. Гульдберг і П. Вааге у Норвегії (1864–1867), Дж. В. Гіббс у США (1873–1878) розвили термодинамічне вчення про хімічну рівновагу, а А.Л. Ле-Шательє у Франції (1884) відкрив загальний принцип зсуву рівноваги при зміні зовнішніх умов. У роботах голландського хіміка Я.Х. Вант-Гоффа отримала розвиток термодинамічна теорія хімічної рівноваги. Він же розробив кількісну теорію розведених розчинів (1885–1889). Перенесення електрики у розчинах досліджували у Германії Й.В. Гітторф і Ф.В.Г. Кольрауш. Шведський вчений С.А. Арреніус розвинув у 1883–1887 рр. теорію електролітичної дисоціації. Глибокий слід у розвитку фізичної хімії залишив О.М. Бутлеров, який створив теорію побудови органічних сполук.

Великий російський хімік Д. І. Менделєєв (1834–1907) відкрив існування критичної температури (1860), вивів загальне рівняння стану газів, (1874) та розробив хімічну теорію розчинів (1887). Д. П. Коновалов (1889), ученик Менделєєва, є одним з основоположників теорії розчинів.

У кінці XIX ст. був зроблений ряд великих відкриттів в області вчення про будову речовини, що довели складність будови атому і зіграли величезну роль у розвитку фізичної хімії. До них відносяться відкриття електрону Ж. Б. Перреном (1895) і Дж. Томсоном (1897), квантової природи світла М. Планком (1900), існування світлового тиску П. М. Лебедевим (1899), вивчення (починаючи з 1898 р.) явищ радіоактивності П. Кюрі та М. Склодовською-Кюрі.

Викладання у Росії фізичної хімії як самостійної науки ввів проф. М. М. Бекетов у 1860 р. у Харківському університеті.

До початку ХХ ст. фізична хімія визначалась як наука, що вивчає будову речовини, хімічну термодинаміку, включаючи термохімію та вчення про рівноваги, розчини, хімічну кінетику і електрохімію. Були застосовані нові теоретичні методи і на перший план виступили дослідження будови атомів, молекул та кристалів.

Найбільш бурхливо у ХХ столітті розвивалося вчення про будову речовини, в особливості про будову атомів і молекул. Великим досягненням у цій області була ядерна теорія атома, запропонована Е. Резерфордом (1911), а потім розвинута у першій кількісній теорії атома водню, що розроблена датським фізиком Н. Бором (1913).

Дослідження природи хімічного зв'язку і будови молекул розвивалось паралельно з вивченням будови атома. До початку 20-х років ХХ століття В. Коссель і Г.Н. Льюїс розробили основи електронної теорії хімічного зв'язку. В.Г. Гайтлером і Ф. Лондоном (1927) була розвинута квантово-механічна теорія хімічного зв'язку.

Величезні відкриття фізики в області будови атома, теоретичні методи квантової механіки і статистичної фізики, нові експериментальні методи: рентгенівський аналіз, спектроскопія, маспектроскопія, магнітні методи, метод мічених атомів і т.ін. дозволили фізико-хімікам домогтися великих успіхів у вивченні будови молекул, кристалів та у пізнанні природи хімічного зв'язку.

Великий розвиток отримало вчення про швидкості хімічних реакцій, тобто, хімічна кінетика, що тепер конкретно пов'язана з дослідженнями будови молекул і міцності зв'язків між атомами в молекулі. Виникли та успішно розвиваються нові розділи фізичної хімії: магнетохімія, радіаційна хімія, фізична хімія полімерів, фізична хімія силікатів, газова електрохімія і т.ін.

Як і інші науки, фізична хімія та окремі її розділи виникали або починали розвиватися особливо успішно у ті періоди, коли та чи інша практична потреба викликала необхідність швидкого розвитку якоїсь галузі промисловості, а для цього розвитку була потрібна міцна теоретична основа. Фізичній хімії належить провідна роль при вирішенні численних проблем, що стояли перед хімічною наукою та практикою, наприклад, фундаментальні дослідження М.С. Курнакова з фізико-хімічного аналізу, роботи в області електрохімії О.Н. Фрумкіна, створення теорії ланцюгових реакцій М.М. Семеновим, розробка теорії гетерогенного каталізу О.О. Баландіним. У теперішній час фізична хімія – самостійна дисципліна зі своїми методами досліджень і являє собою теоретичну базу прикладних хіміко-технологічних дисциплін.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Термодина́міка (грец.: θερμη — «тепло», δύναμις — «сила») — розділ фізичної хімії, який вивчає взаємні перетворення різних форм і видів енергії, стан рівноваги, а також можливість перетікання довільних процесів.

Хімічна термодинаміка вивчає перетворення різних видів енергії, які відбуваються при перебігу хімічних реакцій.

Термодинаміка базується на декількох законах (началах), з яких всі інші положення цієї науки можна отримати шляхом логічних міркувань. Закони термодинаміки були відкриті і потім сформульовані в результаті узагальнення людського досвіду.

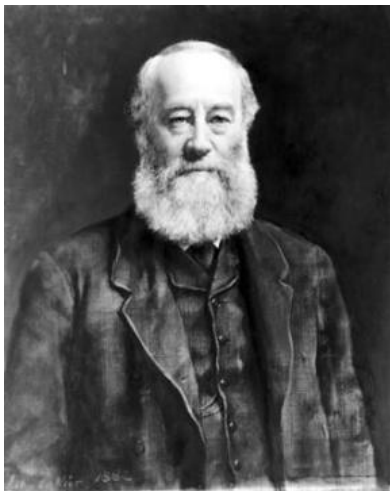
Термодинаміка як наука виникла у ХІХ столітті. Біля витоків молодшої науки стояли такі видатні вчені як Ніколя Леонард Саді Карно, Джеймс Прескотт Джоуль, Вільям Томсон (лорд Кельвін) і Рудольф Готтліб (Клаузіус).

Ніколя́ Леона́р Саді́ Карно́ (1796 — 1832) — французький фізик і математик. Син відомого політичного діяча та математика Лазара Карно і дядько названого на його честь Саді Карно, у 1887—1894 роках президента Франції.



Саді Карно отримав хорошу домашню освіту. У 1812 році блискуче закінчив лицей Карла Великого і вступив до Політехнічної школи — найкращий на той момент навчальний заклад Франції. В 1814 році він її закінчив шостим за успішністю і був направлений до Інженерної школи в місті Мец, після завершення якої у 1816 році був розподілений в інженерний полк, де провів декілька років. У 1819 році виграв конкурс на заміщення вакансії у Головному штабі корпусу у Парижі та перебрався туди. У Парижі Карно продовжив навчання. Відвідував лекції у Сорбоні, Колеж де Франс, Консерваторії Мистецтв і Ремесел. Там він познайомився з хіміком Ніколою Клеманом, який займався вивченням газів. Спілкування з ним пробудило інтерес у Карно до вивчення парових машин. І у 1824 році вийшла перша і єдина робота Саді Карно — «Роздуми про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу» (*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*). Ця робота вважається основоположною у термодинаміці. В ній був проведений аналіз існуючих на той час парових машин, та було виведено умови, за яких ККД досягає максимального значення (у парових машинах того часу ККД не перевищував 2 %). Крім цього, у цій роботі були запроваджені основні поняття термодинаміки: ідеальна теплова машина (див. теплова машина), ідеальний цикл (див. цикл Карно), оборотність і необоротність термодинамічних процесів.

У 1828 році Карно залишив військову службу. Не дивлячись на те, що у 1830 році сталася чергова французька революція, він продовжував багато працювати. Помер Карно у 1832 році у 36-літньому віці від холери.

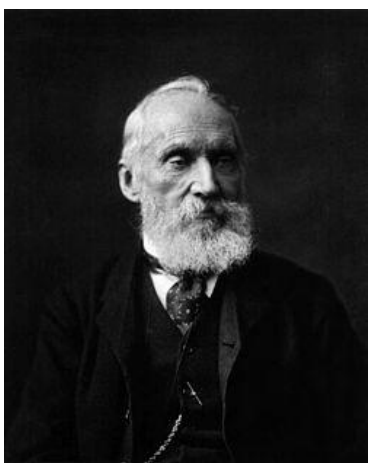


Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889) англійський фізик, який зробив значний внесок у становлення термодинаміки. Народився в родині заможного власника пивоварного заводу у Солфорді поблизу Манчестера, отримав домашню освіту, притому впродовж декількох років його вчителем з елементарної математики, почав хімії та фізики був Дальтон.

Дослідним шляхом обґрунтував закон збереження енергії, встановив закон, що визначає теплову дію електричного струму, обчислив швидкість руху молекул газу і залежність її від температури. Теоретично вивчав природу тепла і експериментально встановив її зв'язок із механічною роботою, що в результаті привело до концепції загального збереження енергії та забезпечило формулювання першого закону термодинаміки. Спільно з Томсоном (Кельвіном) працював над створенням абсолютної шкали температури, описав явище магнітострикції, відкрив зв'язок між током, що тече через провідник з визначеним опором і кількістю теплоти, що виділяється при цьому (закон Джоуля — Ленца). Зробив значний внесок у техніку фізичного експерименту, удосконалив конструкції багатьох вимірювальних приладів.

Результати експериментів опублікував у статті «Про тепловий ефект магнітоелектрики і механічне значення тепла» (1843). У 1844 році сформулював перший варіант закону теплоємності складних кристалічних тіл, відомий як закон Джоуля – Коппа, а у 1864 році дав його точне формулювання і остаточне експериментальне підтвердження).

Дослідним шляхом у 1844 році виміряв тепловиділення при продавлюванні рідини через вузькі трубки, теплоту при стисненні газу (1845), пізніше порівнює витрати на обертання мішалки в рідині з теплотою, що утворюється в результаті тертя (1847).



Вільям Томсон, лорд Кельвін (1824-1907). Народився в Белфасті (Ірландія) у родині відомого математика. Закінчив коледж в Глазго (Шотландія), вступив до Кембриджського університету, по закінченні якого направився до Парижу на стажування у лабораторії французького фізика-експериментатора А. Реньо.

У 1846 р. Томсон зайняв кафедру природознавства в Університеті Глазго. Він завідував кафедрою фізики протягом 53 років, в останні роки життя займав пост президента університету. В коло інтересів вченого входили термодинаміка, гідродинаміка, електромагнетизм, теорія пружності, теплота, математика, техніка. Ще студентом він опублікував кілька статей щодо застосування рядів Фур'є до різних розділів фізики; розробив метод «дзеркальних зображень» для рішення задач електростатики (1846 р.).

Ознайомившись з теоремою Карно, Томсон висловив ідею абсолютної термодинамічної шкали (1848 р.). Він сформулював друге начало термодинаміки (1851 р.); заклав основи теорії електромагнітних коливань і у 1853 р. вивів залежність періоду власних коливань контуру від його ємності та індуктивності (формула Томсона). У 1856 р. вчений відкрив третій термодинамічний ефект (ефект Томсона).

Томсон вніс великий вклад у розвиток практичного застосування науки: він був головним науковим консультантом при прокладанні перших трансатлантичних кабелів, сконструював ряд електрометричних і навігаційних приборів. Відомі дослідження Томсона з теплопровідності, роботи з теорії приливів, поширенню хвиль на поверхні, з теорії вихрового

руху. В 1892 р. вченому був подарований титул лорда Кельвіна. У 1896 р. вибраний почесним членом Петербурзької академії наук.

Рудольф Юліус Еммануель Клаузіус (ім'я при народж. — Рудольф Готтліб); 1822-1888 — німецький фізик, механік і математик.

Університетську освіту Клаузіус отримав у Берліні. Перша робота Клаузіуса з механічної теорії тепла була опублікована у 1850 році. У цьому ж році у вересні він отримав запрошення на посаду професора у Берлінську Королівську артилерійську інженерну школу. З 1855 року — займав кафедру математичної фізики у Швейцарській Політехнічній школі, тоді ж отримав призначення в університет Цюріха. В 1867 році він прийняв запрошення на посаду професора у Вюрцбурзькому університеті, а з 1869 року був професором у Бонні.



Славу Клаузіусу створили його роботи з теоретичної термодинаміки, яка до нього була у початковому періоді розвитку; лише завдяки трудам Клаузіуса, одночасно з роботами Джоуля, Гельмгольца и Ренкіна, термодинаміка отримала остаточну розробку.

В роботі «Про рушійну силу теплоти і про закони, які можна звідси отримати для теорії теплоти», що опублікована у 1850 р., Клаузіус сформулював твердження, яке пізніше назвав *тепловою аксіомою*: «Теплота сама собою не може переходити від тіла холодного до тіла гарячого». Теплова аксіома Клаузіуса стала першим формулюванням другого начала термодинаміки, нині відомим як *формулювання Клаузіуса*. У багатьох наступних роботах з механічної теорії тепла Клаузіус уточнив своє формулювання другого начала і довів кілька нових теорем, що носять тепер його ім'я.

У 1865 р. з'явилась робота «Про різні зручні для застосування форми другого начала математичної теорії теплоти», в якій Клаузіус ввів найважливіше для термодинаміки поняття ентропії.

Завдяки ясності викладу Клаузіуса механічна теорія тепла з самого початку свого розвитку стала застосовуватись і до пояснення явищ із зовсім іншої області наукового знання. Так, у 1867 р. встановлюється аналогія між випаровуванням та розкладенням хімічних сполук.

1.1. Основні поняття хімічної термодинаміки

Термодинамічна система

Термодинамічна система – це частина простору (матеріального світу), що відділена від довкілля уявними або фізичними межами, яка піддана вивченню або розгляду.

(Достатньо часто у термодинаміці застосовується поняття Всесвіт, як синонім Оточуючого середовища, Довкілля)

Система відкрита – система, яка може обмінюватись із оточуючим середовищем як речовиною так і енергією. Прикладом подібної системи може служити відкрита склянка з водою.

Система закрита – система, яка не може обмінюватись із довкіллям речовиною, але може обмінюватись енергією, наприклад, запаяна ампула з речовиною.

Система ізольована – система, яка не може обмінюватись із оточуючим середовищем ані речовиною, ані енергією. Приклад: закритий термос. Ізольована система завжди ізохорна $V = \text{const}$.

Термодинамічні системи можуть бути гомогенними або гетерогенними.

Гомогенна система – між окремими частинами немає поверхні розділу.

Гетерогенна (багатофазна) система – між частинами системи є поверхня (межа) розділу.

Фаза – гомогенна (однорідна) частина гетерогенної системи, що обмежена поверхнею розділу та характеризується однаковими у всіх точках фізичними і хімічними властивостями.

Прикладом однокомпонентної багатофазної системи може служити склянка з водою, в якій знаходиться шматочок льоду (три фази - газоподібна, тверда, рідка). В якості прикладу однофазної двокомпонентної системи можна навести розчин глюкози у воді.

Термодинамічні параметри

Макроскопічні термодинамічні параметри – це термодинамічні величини, що характеризують стан системи.

Термодинамічні параметри діляться на **екстенсивні** та **інтенсивні**.

Екстенсивні (фактори екстенсивності) – це термодинамічні параметри, величина яких залежить від кількості речовини системи (наприклад, маса, об'єм, енергія). Екстенсивні параметри мають властивість **адитивності** (їх значення підсумовуються).

Інтенсивні параметри (фактори інтенсивності) – це термодинамічні параметри, величина яких **не залежить** від маси (наприклад, температура і тиск). Можна одночасно збільшити масу і об'єм системи у будь-яке число разів, при цьому температура і тиск залишаться постійними.

Більшість питомих величин, які віднесені, наприклад, до одиниці маси або об'єму, також являються інтенсивними (концентрація, густина, теплоємність).

Енергія.

Вперше термін *енергія* був використаний у 1807 році Томасом Юнгом замість поняття *жива сила*. Вільям Томсон (лорд Кельвін) уперше застосував термін «*кінетична енергія*» не пізніше 1851 року, а у 1853 році Вільям Ренкін уперше ввів поняття «*потенціальна енергія*».

Енергія (др.-грец. *ἐνέργεια* — дія, діяльність, сила, міць) — **фізична величина, що є єдиною мірою (еквівалентом) різних форм руху і взаємодії матерії, мірою переходу руху матерії з одних форм в інші.**

Енергія – це здатність здійснювати роботу.

Одиниця виміру енергії – калорія (Кал) і у системі СІ – джоуль (Дж).

$$1 \text{ Кал} = 4,18 \text{ Дж.}$$

Внутрішня енергія, теплота, робота

Внутрішня енергія системи – це повний запас енергії системи за виключенням потенційної енергії положення і кінетичної енергії руху системи як цілого.

Складові внутрішньої енергії системи:

- кінетична енергія поступового, обертального і коливального руху молекул;
- потенційна енергія взаємодії атомів і молекул;
- внутрішньоатомна і внутрішньоядерна енергії.

Внутрішня енергія є функцією стану системи. Функцією стану називається така змінна характеристика системи, яка не залежить від шляху протікання процесу, а залежить тільки від початкового та кінцевого стану системи. Перед функцією стану завжди ставиться знак повного диференціалу.

На сьогоднішній день повний запас внутрішньої енергії системи не може бути розрахований або виміряний. Однак, можна розрахувати та виміряти її зміну ($\Delta U = U_2 - U_1$).

Теплота (Q) – спосіб передачі енергії шляхом неупорядкованого руху часточок.

Робота (W) – це спосіб передачі енергії шляхом упорядкованого руху часточок.

Таким чином, теплота і робота – це два способи передачі енергії.

Без передачі енергії не існує ні теплоти, ні роботи. Некоректно стверджувати, що система володіє запасом теплоти і роботи – система володіє запасом енергії.

В ході передачі енергії у вигляді тепла одна система засвоює неупорядкованість руху часточок іншої. Передача тепла відбувається до настання теплової рівноваги. При цьому вирівнюється середня кінетична енергія руху часточок, а, отже, вирівнюється температура взаємодіючих систем (рис. 1.1-1.2).

Неупорядкований рух часточок називається також тепловим, хаотичним або броунівським. (Про природу теплового руху часточок читайте у розділі «Температура»).

Теплота і робота не є функціями стану системи.

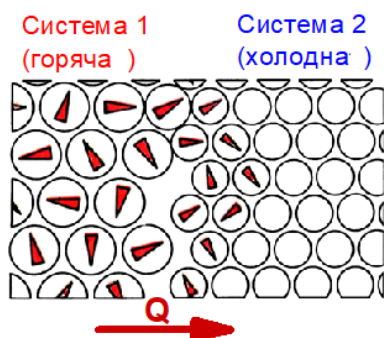


Рис. 1.1. При контакті Система 2 **засвоює** неупорядкованість руху часточок Системи 1. Відбувається передача енергії у формі **тепла** від Системи 1 до Системи 2

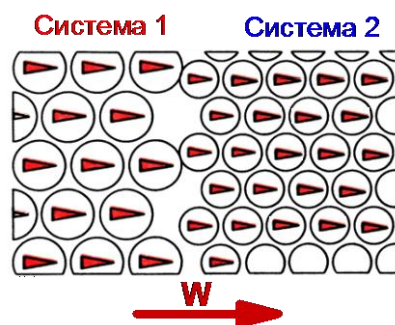


Рис. 1.2. Система 2 **засвоює** впорядкованість (когерентність) руху часточок Системи 1. Система 1 здійснює **роботу** над Системою 2

Внутрішня енергія є *функцією стану*. Теплота і робота являються *функціями шляху*. Якщо система переходить зі **стану I** у **стан II** (рис. 1.3), то зміна внутрішньої енергії визначається тільки початковим і кінцевим станами, а робота і теплота можуть бути будь-якими, в залежності від того, яким шляхом у просторі протікає процес.

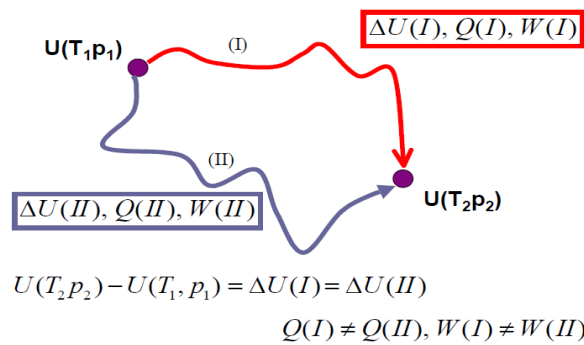


Рис. 1.3. Перехід термодинамічної системи зі стану 1 у стан 2

Величини ΔU , Q і W можуть мати як позитивні, так і від’ємні значення.

– У термодинаміці позитивною вважається така зміна енергії, коли в результаті перебігу процесу внутрішня енергія в системі збільшується (Термодинамічне правило знаків.)

– Тепло, отримана системою, вважається позитивною величиною, а та, що віддана системою у зовнішнє середовище – від’ємною.

– Так як у механіці прийнята зворотна система знаків, то робота розширення, що здійснюється системою над зовнішнім середовищем, вважається позитивною, а здійснена над системою — від’ємною.

Розрізняють різні види роботи: як роботу розширення (PdV), так і інші види корисної роботи: роботу здійснену проти електричних або магнітних сил, роботу зі створення поверхні і т. ін.

Типи роботи	Вирази для δW
Робота розширення або стискання системи (робота розширення газу)	$\delta W = p dV$
Електрохімічна робота проходження заряду z через комірку з електричним потенціалом E	$\delta W = -E dz$
Робота створення поверхні s у системі з поверхневим натягом σ	$\delta W = \sigma ds$
Робота підняття системи масою m на висоту h у гравітаційному полі з прискоренням вільного падіння g	$\delta W = mg dh$
Робота розтягнення або стискання на довжину l пружини або еластичного матеріалу з коефіцієнтом пружності k	$\delta W = k dl$
Магнітна робота, що проведена над речовиною з магнітною поляризацією M у магнітному полі напруженістю H	$\delta W = H dM$
Електрична робота, що проведена над речовиною з електричною поляризацією P в електричному полі напруженістю E_0	$\delta W = -\epsilon EdP$

1.3. Температура. Нульове начало термодинаміки

Важливим етапом у розвитку вчення про теплові явища було виявлення відмінності між поняттями «кількість теплоти» і «температура». Першим, хто чітко сформулював думку про необхідність їх розрізнення, був шотландський вчений Дж. Блек.

Температура – це міра термодинамічної (теплової) рівноваги макроскопічної системи.

Температура є інтенсивною величиною, що не залежить від маси системи, тобто температура не володіє властивістю адитивності.

Температура є чисто статистичним поняттям. Говорити про температуру, наприклад, однієї молекули не коректно.

«...мірилом температури є не самий рух, а хаотичність цього руху. Хаотичність стану тіла визначає його температурний стан, і ця ідея (яка вперше була розроблена Больцманом), що певний температурний стан тіла зовсім не визначається енергією руху, але хаотичністю цього руху, і є тим новим поняттям у описанні температурних явищ, яким ми повинні користатися...» П.Л. Капиця.

Таким чином, температура відображає кінетичну енергію неупорядкованого (хаотичного) руху часточок (атомів і молекул), з яких складається дана термодинамічна система.

У 1827 р. англійський ботанік Роберт Броун (англ. Robert Brown; 1773-1858), спостерігаючи у мікроскоп рух зважених частинок квіткового пилку у воді, встановив хаотичний характер їх переміщення. Те ж саме можна було спостерігати і з порошинками, зваженими у повітрі. Саме це безладне, хаотичне переміщення у газі або рідині мікроскопічних зважених частинок отримало назву **броунівського руху**. Експериментально було встановлено, що цей рух підсилюється з підвищенням температури, залежить від в'язкості середовища, від розмірів зважених частинок. Тільки через 80 років цьому фізичному явищу було дано теоретичне пояснення у роботах А. Ейнштейна і Г. Смолуховського, які незалежно один від одного встановили, що першопричиною броунівського руху є існування у газах і рідинах атомів або молекул, які самі здійснюють безперервний хаотичний рух, зіштовхуються із зваженими частинками та передають останнім кількість руху і енергію. Але в силу випадкового характеру зіткнень і невірноваженості ударів з боку частинок середовища по зважених частинках і здійснюється останніми згаданий **броунівський рух**.

Таким чином, чим вище температура, тим вище енергія неупорядкованого (теплого) руху частинок. Для одноатомних молекул (ідеальний газ) підвищення температури є відображенням збільшення кінетичної енергії

поступального руху молекул. Для однієї молекули середня кінетична енергія її руху дорівнює:

$$E_K = \frac{m}{2} k_B \cdot T = \frac{3}{2} k_B \cdot T, \quad (1.1)$$

де $m=3$ – число ступенів свободи **поступального** руху (x, y, z); $k_B=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; T – температура в абсолютній шкалі.

Для одного моль молекул середня кінетична енергія їх руху дорівнює:

$$E_K = \frac{m}{2} R \cdot T = \frac{3}{2} R \cdot T, \quad (1.2)$$

де $R=8,314$ Дж/моль·К – універсальна газова константа.

Для багатоатомних молекул до енергії поступального руху додається енергія обертального (спінова складова) руху. Двоатомна молекула (рис. 1.4) може здійснювати шість незалежних рухів: три поступальних рухи уздовж осей X, Y, Z і два обертання відносно осей X і Y . Обертання відносно осі Z , на якій лежать центри обох атомів, може бути збуджено тільки при дуже високих температурах. Кожний незалежний рух називається **ступенем свободи**. Таким чином, одноатомна молекула має 3 поступальні ступені свободи, двоатомна молекула має 5 ступенів свободи (3 поступальні, 2 обертальні):

$$E_K = \frac{3}{2} k_B \cdot T + \frac{2}{2} k_B \cdot T = \frac{5}{2} k_B \cdot T. \quad (1.3)$$

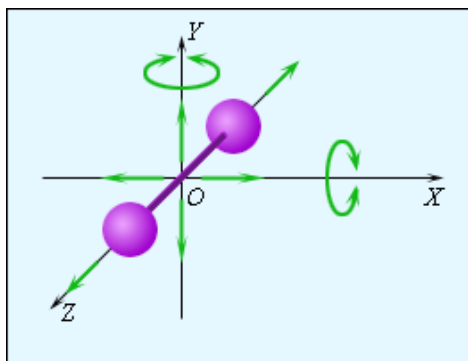


Рис. 1.4. Поступальна і обертальна складові руху двоатомної молекули

Вимірювання температури базується на нульовому началі термодинаміки.

Нульове начало термодинаміки (теорема Фаулера, 1931 р.) – якщо два тіла знаходяться у тепловій рівновазі з третім, то вони знаходяться в тепловій рівновазі один з одним.

Для вимірювання температури застосовують пристрій – **термометр**. Основним елементом термометра є термометричне тіло, наприклад, для ртутного термометра термометричним тілом є ртуть. Робота термометра заснована на залежності певного параметра термометричного тіла від температури. Таким параметром може бути:

– об'єм газу або рідини (газові і рідинні термометри);

- електропровідність провідника;
- електрорушійна сила, що виникає при нагріванні спаю двох різнорідних металів (термопари) ;
- геометричні параметри твердих тіл (дилатометричні та біметалічні термометри);.
- яскравість світіння.

Для того, щоб визначити температуру одного тіла відносно другого (тобто відповісти на питання: температура якого тіла вище, а якого нижче) необхідно спочатку привести термометр у теплову рівновагу з першим тілом і зафіксувати величину термометричного параметра (наприклад, висоту рівня ртуті у капілярі), а потім привести у теплову рівновагу з другим тілом і порівняти значення зафіксованих параметрів. Якщо термометричні параметри, що визначаються однаково, то температура тіла 1 дорівнює температурі тіла 2 (нульове начало термодинаміки). Якщо, наприклад, висота стовпчика ртуті у ртутному термометрі за умови рівноваги з першим тілом вище, ніж при рівновазі з другим тілом, то можна зробити висновок, що перше тіло більш гаряче, ніж друге. Однак, такий підхід до вимірювання температури є якісним.

Для кількісного вимірювання величини температури термометр (термометричне тіло) повинен бути попередньо відкалібрований з урахуванням шкали температур, в якій необхідно провести вимірювання температури.

Для побудови будь-якої емпіричної шкали температур використовують три допущення:

- 1) ціна одного градусу задається вибором чисельного значення величини ΔT між двома реперними температурними точками – еталонами температури;
- 2) положення температурного нуля в емпіричних шкалах є довільним;
- 3) приймається, що термометрична функція лінійна в даному інтервалі температур.

Термометри калібрують за еталоном (еталонами) з відомими реперними точками. Частіше всього реперними точками є температури фазових переходів.

На сьогоднішній день температуру виміряють у декількох температурних шкалах:

- абсолютна шкала температур (шкала Кельвіна);
- шкала Цельсія;
- шкала Фаренгейта.

Абсолютна шкала температур. Поняття абсолютної температури було введено **Вільямом Томсоном (Кельвіном)**, у зв'язку з чим шкалу абсолютної температури називають шкалою Кельвіна або термодинамічною температурною шкалою. Одиниця абсолютної температури — **кельвін (K)**.

Абсолютна шкала температури називається так, тому що міра основного стану нижньої межі температури — **абсолютний нуль**, тобто найбільш низька можлива температура, при якій в принципі неможливо вийняти з речовини теплову енергію.

Шкала Цельсія. Запропонована Андерсом Цельсієм у 1742 р. За нуль температури була прийнята температура плавлення льоду, а за 100°C температура кипіння води при стандартному тиску. Один градус у шкалі Цельсія відповідає одному градусу в абсолютній шкалі температур. У теперішній час температура за шкалою Цельсія ($t, ^{\circ}\text{C}$) пов'язана з абсолютною температурою (T, K) виразом, що має вигляд:

$$T = 273,15 + t$$

Шкала Фаренгейта. Запропонована німецьким вченим Габріелем Фаренгейтом у 1724 р. За шкалою Фаренгейта точка плавлення льоду дорівнює $+32^{\circ}\text{F}$, а точка кипіння води $+212^{\circ}\text{F}$ (при стандартному тиску). При цьому один градус Фаренгейта дорівнює $1/180$ різниці цих температур. Діапазон $0\dots+100^{\circ}\text{F}$ за шкалою Фаренгейта приблизно відповідає діапазону $-18\dots+38^{\circ}\text{C}$ за шкалою Цельсія. Нуль на цій шкалі визначається за температурою замерзання суміші води, солі та нашатирю у співвідношенні 1:1:1 (відповідає приблизно $-17,8^{\circ}\text{C}$), а за 96°F прийнята нормальна температура людського тіла. Шкали Цельсія та Фаренгейта перетинаються при $T = -40^{\circ}\text{C} = -40^{\circ}\text{F}$:

$$[^{\circ}\text{C}] = \frac{5}{9}([^{\circ}\text{F}] - 32)$$

1.4. Перше начало термодинаміки

Перше начало термодинаміки є універсальним законом збереження енергії.

Існує декілька формулювань першого начала термодинаміки, які рівноцінні одне одному і витікають одне з іншого:

– *У замкнутій системі сума всіх видів енергії постійна; при їх взаємоперетворенні енергія не втрачається і не утворюється знову (Клаузіус).*

– *Повний запас енергії в ізольованій системі залишається постійним.*

– *Різні форми енергії переходять одна в іншу в строго еквівалентних кількостях.*

– *Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможливо побудувати машину, яка виробляла б роботу, не витрачаючи на це відповідної кількості енергії.*

– *Теплота, що передається системі, витрачається на зміну внутрішньої енергії і здійснення системою роботи проти зовнішніх сил.*

У диференціальному вигляді математичний запис виразу першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.4)$$

В інтегральному вигляді:

$$Q = \Delta U + W \quad (1.5)$$

Розглянемо застосування 1-го начала на прикладі газу, що знаходиться у циліндрі під невагомим поршнем. При цьому максимальна робота, що здійснюється, буде роботою розширення:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (1.6)$$

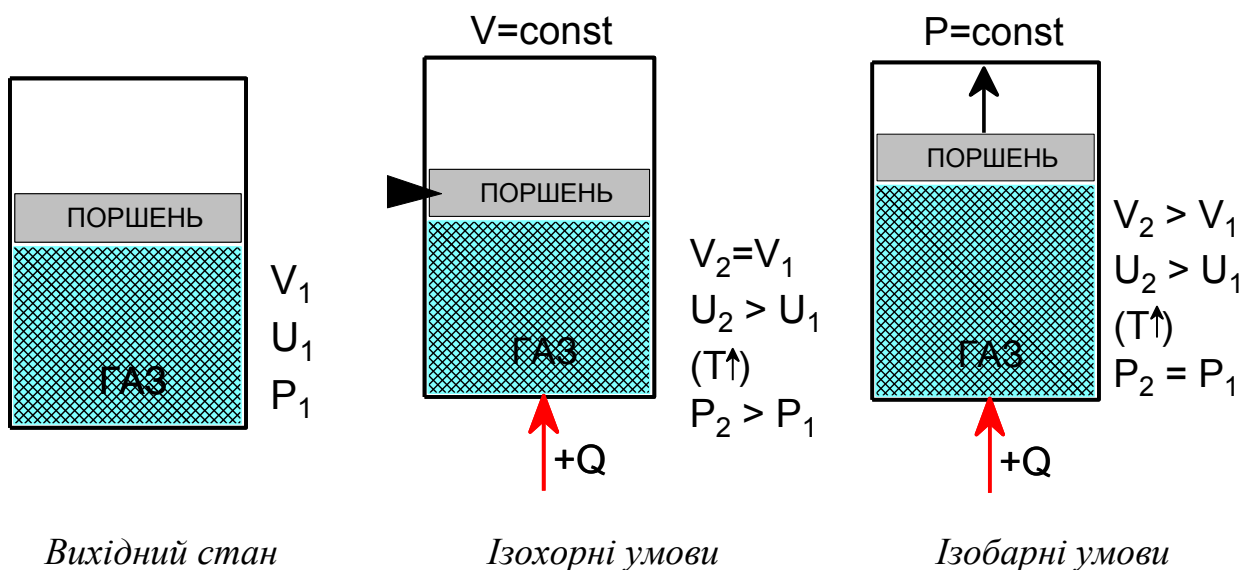
або в інтегральному вигляді:

$$W = P \Delta V. \quad (1.7)$$

$$Q = \Delta U + P \Delta V \quad (1.8)$$

Розглянемо перебіг процесу в різних умовах.

Газ знаходиться у циліндрі під невагомим поршнем. Тертя між поршнем і стінками циліндра зневажливо мало.



- Ізохорні умови ($V=const$).

Поршень нерухомий (заклинений). Розширення газу за умови надання теплоти Q не проходить ($\Delta V=0$), робота розширення дорівнює нулю ($P\Delta V=0$). Запишемо вираз 1-го начала:

$$Q_V = \Delta U \quad (1.9)$$

(індекс V біля теплоти Q означає ізохорні умови проведення процесу)

При ізохорному проведенні процесу теплота, що передається системі, повністю іде на зміну її внутрішньої енергії, тобто на нагрівання газу.

- Ізобарні умови ($P=const$).

Частина теплоти витрачається на зміну внутрішньої енергії, а частина – на виконання роботи розширення:

$$Q = \Delta U + P\Delta V ; \quad (1.10)$$

$$Q = (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1) . \quad (1.11)$$

Перегрупуємо:

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) . \quad (1.12)$$

У дужках U , P и V є функціями стану системи. Введемо нову функцію стану – **ЕНТАЛЬПІЮ (H)**:

$$\boxed{H = U + PV} \quad (1.13)$$

Таким чином, теплота, що передається системі, в ізобарних умовах витрачається на зміну ентальпії системи:

$$Q_P = \Delta H . \quad (1.14)$$

Зміна ентальпії відрізняється від зміни внутрішньої енергії на величину роботи розширення:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V . \quad (1.15)$$

Внутрішня енергія і ентальпія ідеального газу залежить тільки від температури:

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{dH}{dP} \right)_T = 0 .$$

– *Адіабатичні умови* ($Q=0$).

$$\Delta U + P\Delta V = 0; \quad (1.16)$$

$$\Delta U = -P\Delta V. \quad (1.17)$$

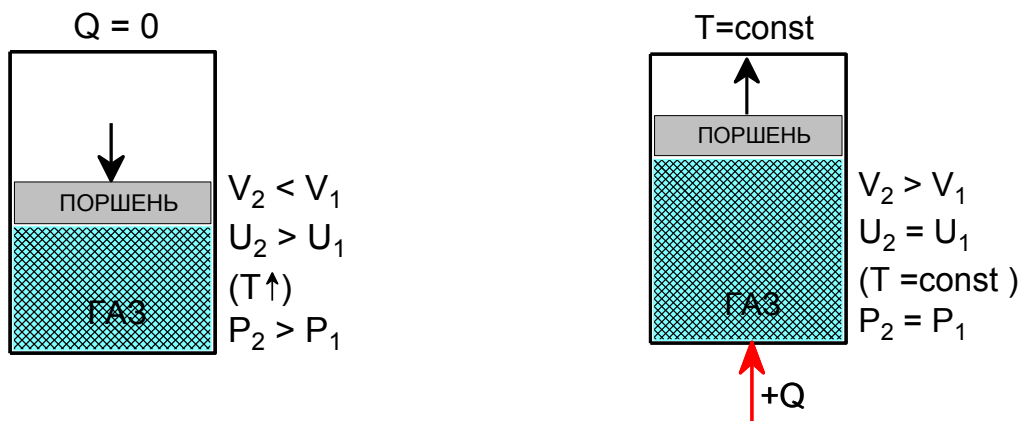
В адіабатичних умовах роботу можна отримати за рахунок зменшення внутрішньої енергії газу (охолодження). Всю роботу, що здійснюється над газом, можна перетворити у внутрішню енергію (нагріти газ).

– *Ізотермічні умови* ($\Delta U=0$).

$$Q = P\Delta V. \quad (1.18)$$

Таким чином, в ізотермічних умовах згідно до 1-го начала термодинаміки можна повністю перетворити теплоту у роботу і навпаки:

$$Q \rightarrow W \text{ и } W \rightarrow Q.$$



Адіабатичні умови

Ізотермічні умови

1.5. Теплоємність

Теплоємність – це кількість теплоти, яку необхідно надати системі для нагрівання її на один градус за відсутності корисної роботи.

«Теплоємність», як і «кількість теплоти» – вкрай невдалі терміни. Вони дістались у спадщину від теорії **теплороду**, що господарювала у XVIII столітті. Ця теорія розглядала теплоту як особливу невагому речовину, що існувала в тілах. Вважалось, що вона не може бути ні створена, ні знищена. Нагрівання тіл пояснювалось збільшенням, а охолодження – зменшенням теплороду, що міститься всередині них. Теорія теплороду неспроможна. Вона не може пояснити, чому ту ж саму зміну внутрішньої енергії тіла можна отримати, передаючи йому різну кількість теплоти в залежності від роботи, яку здійснює

тіло. Тому позбавлено фізичного сенсу твердження, що «в даному тілі міститься якийсь запас теплоти».

Питома теплоємність – кількість теплоти, яку необхідно надати 1 кг речовини для нагрівання його на один градус за відсутності корисної роботи. Розмірність питомої теплоємності: $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$.

Молярна теплоємність – кількість теплоти, яку необхідно надати 1 моль речовини для нагрівання його на один градус за відсутності корисної роботи.

Розмірність молярної теплоємності $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$.

$$C_{\text{мол}} = C_{\text{пит}} \cdot M \quad (1.19)$$

Теплоємність буває середньою та істинною. Середня теплоємність розраховується для інтервалу температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1.20)$$

Істинна розраховується для даної температури при нескінченно малому прирощенні температури:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

В залежності від умов проведення процесу теплоємність буває ізохорною (C_V) та ізобарною (C_P). Їх величини відрізняються на величину роботи розширення. Для молярної теплоємності ідеального газу виконується співвідношення, яке називається **рівнянням Майєра**:

$$C_P - C_V = R \quad (1.21)$$

Теплоємність при постійному тиску завжди більше теплоємності при постійному об'ємі внаслідок того, що при нагріванні в ізобарних умовах частина наданого тепла перетворюється у роботу розширення.

Фізичний сенс універсальної газової константи R – це робота, яку здійснює 1 моль ідеального газу при нагріванні його на 1 К. ($R=8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$).

Теплоємність речовин залежить від температури. Дану залежність виражають у вигляді степеневого ряду, де a , b , c і c' – довідкові дані:

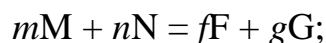
$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{для органічних речовин}); \quad (1.22)$$

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} \text{ (для неорганічних речовин)}. \quad (1.23)$$

Універсальний вираз:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.24)$$

При перебігу хімічної реакції буде спостерігатись зміна загальної теплоємності реакційної системи. Розглянемо хімічну реакцію:



зміна молярної ізобарної теплоємності буде дорівнювати:

$$\Delta C_p = (dC_F + gC_G) - (aC_M + bC_N).$$

З урахуванням (1.24) і зміни відповідного коефіцієнта (Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$) отримаємо зміну молярної теплоємності для даної реакції:

$$\Delta a = (da_F + ga_G) - (ma_M + na_N);$$

$$\Delta b = (db_F + gb_G) - (mb_M + nb_N);$$

$$\Delta c = (dc_F + gc_G) - (mc_M + nc_N);$$

$$\Delta c' = (dc'_F + gc'_G) - (mc'_M + nc'_N);$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (1.25)$$

Емпіричні методи розрахунку теплоємності

Дюлонг і Пті (1819) встановили закономірність, згідно якої молярна теплоємність металів постійна і складає величину, близьку до 25 Дж/моль·К:

$$C_{Fe} = 25,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; C_{Li} = 25,074 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_{Ag} = 25,54 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; C_{Au} = 25,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Для приблизного розрахунку теплоємності кристалічних речовин можна скористатись наступним правилом: молярна теплоємність складних речовин у кристалічному стані дорівнює сумі молярних теплоємностей елементів, що входять до їх складу.

Копп і Нейман (1831) знайшли молярні теплоємності неметалів у кристалічних сполуках при 298К:

Елемент	C	H	B	Si	O	F	P	S
C_p , Дж/моль·К	7,6	9,6	11,3	15,9	16,8	21,0	22,6	22,6

Приклад розрахунку теплоємності сульфату натрію Na_2SO_4 :

$$C_p = 2 \cdot 25 + 22,6 + 4 \cdot 16,8 = 139,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Експериментальне значення теплоємності сульфату натрію кристалічного складає 128,1 Дж/моль·К.

Виходячи з правила адитивності, теплоємність сплаву, що складається з двох речовин, може бути обчислена наближено за рівнянням:

$$C_p = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2}, \quad (1.26)$$

де C_{p1} , C_{p2} , – теплоємності чистих речовин; x_1 , x_2 – вміст речовин у сплаві, мольні долі.

Дебай встановив, що при температурах, близьких до абсолютного нуля, теплоємність кристалів, побудованих з одного елемента, або для хлоридів одновалентних металів може бути описана емпіричним рівнянням:

$$C_v = \alpha T^3, \quad (1.27)$$

де α – деяка константа.

В.В. Тарасов показав, що кристали із шаруватою або ланцюговою структурами, відрізняються за температурними залежностями від кристалів з трьохмірною структурою. Для шаруватих структур (типу слюди) рівняння Дебая приймає вигляд:

$$C_v = \alpha' T^2, \quad (1.28)$$

де α' – коефіцієнт, що залежить від кількості шарів у елементарній комірці структури; T – абсолютна температура.

У разі одномірної кристалічної структури (типу каучуку) формула Тарасова приймає вигляд:

$$C_v = \alpha' T. \quad (1.29)$$

Дане співвідношення може бути застосовано до розрахунків теплоємності високомолекулярних полімерних структур в інтервалі температур 15-20 К.

Теплоємність неорганічних висококиплячих рідин (розплавів) практично не залежить від температури. Обчислення теплоємності висококиплячих неорганічних рідин (BeO , BeCl_2 , MgBr_2) проводять за рівнянням Келлі:

$$C_p = 32,43 \cdot n, \quad (1.30)$$

де n – число атомів у молекулі.

При оцінці теплоємності органічних речовин використовують метод атомно-групових складових теплоємностей, отриманих за аналізом експериментальних даних про теплоємності великого числа сполук.

Атом або група	-CH ₃	-CN	-O-	O=C\	-NH ₂	-C ₆ H ₅
C _p , Дж/моль*К	41.32	58,16	60.75	61.5	63.6	127,61

Наприклад, виходячи зі структурної формули толуолу (C₆H₅-CH₃), маємо:

$$C_p = 41,32 + 127,61 = 168,93 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

Експериментальне значення теплоємності рідинного толуолу складає 156,06 Дж/моль·К.

Розробка квантової теорії теплоємності твердої речовини була вперше зроблена Ейнштейном у 1907 р. Основним допущенням теорії було те, що коливання атомів у вузлах кристалічної решітки є гармонічними, тобто атоми можна уподібнити гармонічним осциляторам, які можуть обмінюватись між собою порціями енергії – квантами. Ейнштейн вивів формулу для середньої енергії атома у кристалі і показав, що частота коливань атомів залежить від природи твердого тіла. Функція теплоємності Ейнштейна – це частина теплоємності твердої речовини, яка припадає на один ступінь свободи коливального руху. Характеристична температура, що використовується у подібних розрахунках, визначається за спектральними даними, за стисливістю або розраховується за рядом рівнянь. Подальший розвиток квантова теорія теплоємності твердого тіла отримала у роботах Дебая. Закон Т-кубів Дебая підтверджується дослідними даними (див. рівняння 1.27).

Кінетична теорія теплоємності

Згідно кінетичної теорії теплоємності, енергія розподіляється по всіх ступенях свободи руху молекул **рівномірно**. Ізохорна теплоємність, що припадає на один ступінь свободи дорівнює:

$$C_V = \frac{m}{2} R \quad (1.31)$$

Одноатомні молекули мають три поступальні ступені свободи (m=3). Для багатоатомних молекул до енергії поступального руху додається енергія коливального і обертального (спінова складова) руху. Двохатомна молекула (рис. 1.4) може здійснювати шість незалежних рухів: три поступальних рухів впродовж осей X, Y, Z; два обертання відносно осей X і Y. Таким чином, одноатомна молекула має три поступальні ступені свободи, двоатомна молекула має 5 ступенів свободи (3 поступальні, 2 обертальні):

одноатомна молекула ● m=3 $C_V = \frac{3}{2} R = 12,47 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} ;$

двоатомна молекула ●—● m=3+2=5 $C_V = \frac{5}{2} R = 20,78 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} .$

Аномальні властивості Води. Виходячи із значення молекулярної маси, вода повинна замерзати при -90°C , а кипіти при -70°C . Але ми знаємо, що це не так. Друга аномальна властивість води – температура $+4^{\circ}\text{C}$. Саме при цій температурі вода має найбільшу густину. Саме ця аномалія створює комфортні умови для мешканців води. Інтенсивно пересуваючись із-за різної густини, вони збагачують її киснем. Наступний загальновідомий факт: кристалізуючись, вода розширюється, а переважна більшість речовин стискається. Ця аномальна властивість води, також має своє важливе значення: крига захищає водойми від повного промерзання, спасаючи від погибелі живі організми. Ще однією аномальною властивістю води є її теплоємність. Питома теплоємність води в 30 разів більше ртуті, в 10 разів більше сталі, і складає $C = 4,18 \text{ Дж/г}\cdot\text{K} = 75,24 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Вода широко використовується в якості теплоносія.

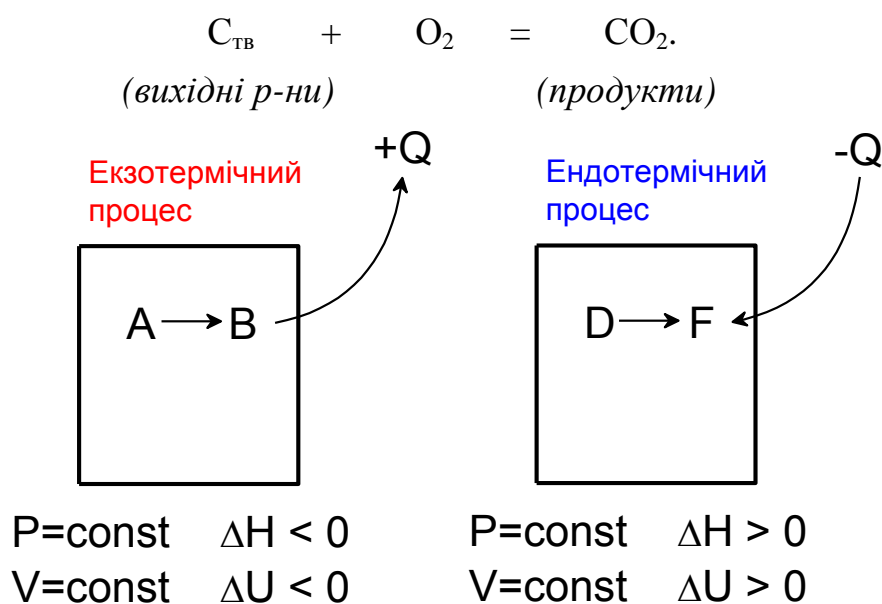
1.6. Термохімія

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, який вивчає теплові ефекти різноманітних фізико-хімічних процесів: хімічних реакцій, фазових переходів, процесів кристалізації, розчинення і т.ін.

Хімічна реакція – це процес, в якому система переходить від початкового стану «реагенти» до кінцевого стану «продукти».

Тепловим ефектом хімічної реакції називається кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при необоротному перебігу реакції, коли єдиною роботою є тільки робота розширення. При цьому температури вихідних речовин і продуктів реакції повинні бути однаковими.

Розглянемо реакцію:



Для реакції можна записати:

для ізохорних умов $\Delta U = U(\text{продукти}) - U(\text{вих. р-ни}); Q_V = \Delta U;$

для ізобарних умов $\Delta H = H(\text{продукти}) - H(\text{вих. р-ни}); Q_P = \Delta H.$

Для ізохорного та ізобарного процесів — теплота процесу набуває властивості функції стану, тобто вона не залежить від шляху процесу, а залежить тільки від початкового і кінцевого станів системи.

Реакції, що перебігають з **виділенням** теплоти, називаються **ЕКЗОТЕРМІЧНИМИ**.

Реакції, що перебігають з **поглинанням** теплоти, називаються **ЕНДОТЕРМІЧНИМИ**.

Якщо внутрішня енергія (ентальпія) продуктів менше внутрішньої енергії (ентальпії) вихідних речовин, то відбувається виділення енергії у вигляді тепла. Зміна внутрішньої енергії та ентальпії **величина негативна – реакція екзотермічна:**

$$U(\text{вих. р-ни}) > U(\text{продукти}) \Rightarrow \Delta U < 0;$$

$$H(\text{вих. р-ни}) > H(\text{продукти}) \Rightarrow \Delta H < 0.$$

$$H(\text{вих. р-ни}) > H(\text{продукти}) \Rightarrow \Delta H < 0.$$

Якщо внутрішня енергія (ентальпія) продуктів більше внутрішньої енергії (ентальпії) вихідних речовин, то відбувається поглинання енергії у вигляді тепла. Зміна внутрішньої енергії та ентальпії величина **позитивна – реакція ендотермічна:**

$$U(\text{вих. р-ни}) < U(\text{продукти}) \Rightarrow \Delta U > 0;$$

$$H(\text{вих. р-ни}) < H(\text{продукти}) \Rightarrow \Delta H > 0.$$

Ізобарний та ізохорний теплові ефекти

Теплові ефекти ізохорного та ізобарного теплових процесів, згідно з 1-м началом термодинаміки, відрізняються на величину роботи розширення:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.32)$$

Якщо всі учасники хімічної реакції знаходяться у конденсованому стані (рідкому або твердому), то робота розширення зневажливо мала – ізобарний та ізохорний теплові ефекти дорівнюють один одному:

$$P\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U.$$

Якщо у реакції беруть участь гази, то з урахуванням рівняння Менделєєва-Клапейрона, робота розширення буде дорівнювати:

$$P\Delta V = \Delta n \cdot RT, \quad (1.33)$$

де Δn – це зміна кількості газоподібних речовин в ході даної реакції – вона дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів у газоподібних продуктах за вирахуванням суми стехіометричних коефіцієнтів у газоподібних вихідних речовин.

$$\Delta n = \left(\sum n_i \right)_{\text{гази-продукти}} - \left(\sum n_i \right)_{\text{гази-вих. речовини}}$$

Таким чином, для реакцій з участю газів:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta n \cdot RT \quad \text{або} \quad Q_P - Q_V = \Delta n \cdot RT$$

Закон Гессу

Тепловий ефект фізико-хімічного процесу не залежить від шляху його перебігу, а залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи.

Закон сформульований Германом Івановичем Гессом у 1840 році. Закон є математичним слідством першого начала термодинаміки:



Дану реакцію можна провести у дві стадії через утворення проміжного продукту оксиду вуглецю (II):

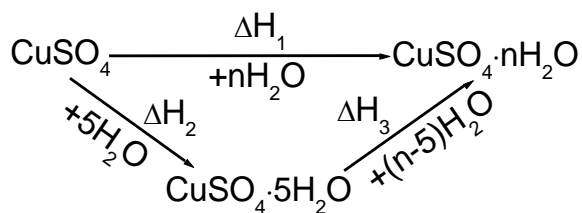


Запишемо закон Гесса для даної реакції:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Закон Гесса виконується: $-393,5 \text{ кДж} = -110,5 \text{ кДж} + (-283,0 \text{ кДж})$.

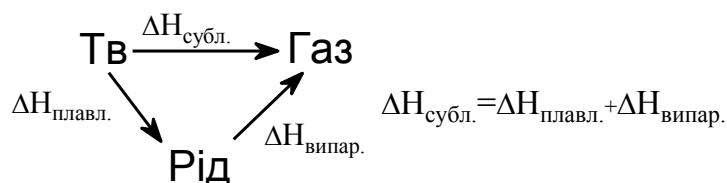
Розглянемо застосування закону Гесса до визначення теплоти гідратування безводної солі. Теплоту гідратування сульфату міді(II) розраховують за теплою розчинення безводної солі і кристалогідрату у воді згідно закону Гесса. Схематично процес розчинення безводної солі $CuSO_4$ може бути представлений наступною схемою:



де ΔH_1 – теплота розчинення безводної солі $CuSO_4$, Дж/моль; ΔH_2 – теплота гідратування; ΔH_3 – теплота розчинення кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Згідно закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad \text{і} \quad \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$



ГЕСС Герман Іванович (1802 - 1850). Російський хімік, академік Петербурзької АН (з 1830 р.). Народився у Женеві. Закінчив Дерптський (нині Тартуський) університет (доктор медицини, 1825 р.). Удосконалював освіту у Стокгольмському університеті (1825 р.). З 1830 р. – професор Петербурзького технологічного інституту, в 1832-1849 рр. – Петербурзького гірничого інституті. Один з основоположників термохімії. Значно раніше Х. Томсона і П. Бертло висунув (1840 р.) положення, за яким величини теплових ефектів реакції можуть служити мірою хімічної спорідненості. Відкрив (1840 р.) основний закон термохімії – закон сталості кількості тепла, за яким тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового і кінцевого станів реагуючих речовин, а не від кількості стадій процесу (**закон Гесса**). Довів (1842 р.), що при змішуванні нейтральних сольових розчинів тепловий ефект відсутній (**правило термонейтральності**). Встановив, що при нейтралізації 1 моль-еквіваленту будь-якої сильної кислоти сильною основою завжди виділяється однакова кількість тепла $\Delta H_{\text{нейтр}} = -57,22$ кДж/моль. Відкрив і визначив (1830-1834 рр.) склад чотирьох нових мінералів – вертиту, уваровіту, гідроборациту і фольбортиту. Запропонував (1833 р.) спосіб отримання телуру з телуриду аргентуму – мінералу, який був ним вперше вивчений. Вивчав (1832 р.) оксиди кобальту. Встановив каталізуючі та адсорбційні властивості дрібно роздробленої платини. Одним з перших вивчав склад кавказької нафти. Відкрив цукрову кислоту. Написав посібник "Основи чистої хімії" (1831 р.), який витримав сім видань. На його честь телурид аргентуму названий *гесситом*.



Слідства із закону Гессу

Слідство 1: Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції за мінусом суми теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,i} \right)_{\text{продукти}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,i} \right)_{\text{вихідні р-ни}}$$

Для реакції $aA + bB = dD + gG$ запишемо слідство із закону Гесса:

$$\Delta H = (d\Delta H_{f,D} + g\Delta H_{f,G}) - (a\Delta H_{f,A} + b\Delta H_{f,B}),$$

де $\Delta H_{f,i}$ – теплота утворення і-речовини.

Теплотою утворення називається кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при утворенні 1 моль даної речовини з простих речовин за стандартних умов.

Будь-який розрахунок теплового ефекту при заданих умовах починається з розрахунку теплового ефекту за стандартних умов ($T = 298$ К, $P = 101325$ Па) – стандартного теплового ефекту (ΔH_{298}^0).

При розрахунку стандартного теплового ефекту використовуються стандартні теплоти утворення речовин ($\Delta H_{f,298,i}^0$), які є довідковими величинами.

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{продукти}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{вихід. р-ни}}$$

$$\Delta H_{298}^0 = (d\Delta H_{f,298,D}^0 + g\Delta H_{f,298,G}^0) - (a\Delta H_{f,298,A}^0 + b\Delta H_{f,298,B}^0).$$

Розмірності: стандартна теплота утворення речовин: $[\Delta H_{f,298,i}^0] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$; стехіометричні коефіцієнти перед речовиною в рівнянні хімічної реакції мають розмірність [моль], таким чином, розмірність теплового ефекту буде $[\Delta H_{298}^0] = \text{Дж}$.

Слідство 2: Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплот згоряння вихідних речовин за мінусом суми теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{згор},i} \right)_{\text{вихід. р-ни}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{згор},i} \right)_{\text{продукти}}$$

Теплотою згоряння називається кількість теплоти, яка виділяється при взаємодії 1 моль даної речовини зі стехіометричною кількістю кисню при стандартних умовах.

Для розрахунку стандартного теплового ефекту у вираз слідства із закону Гесса підставляються стандартні теплоти згоряння:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{згор},298,i}^0 \right)_{\text{вихід. р-ни}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{згор},298,i}^0 \right)_{\text{продукти}}$$

Дане слідство застосовується зазвичай для розрахунку теплових ефектів реакцій за участю органічних речовин.

Слідство 3: Теплові ефекти прямого і зворотного фізико-хімічного процесу рівні за модулем, але протилежні за знаком:

$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \\ \Delta H = -\Delta H \end{array}$$

Якщо пряма реакція екзотермічна, то ця ж реакція у зворотному напрямку – ендотермічна.

Залежність теплового ефекту від температури. Закон Кірхгофа.

Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури описується законом Кірхгофа:

Температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності системи, що обумовлена перебігом даної реакції.

Для ізобарної реакції: $\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_P = \Delta C_P$ (1.34)

Для ізохорної реакції: $\left(\frac{d\Delta U}{dT}\right)_V = \Delta C_V$ (1.35)

Якщо теплоємність системи у ході реакції буде зменшуватись $\Delta C_P < 0$, то $\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_P < 0$, отже, з ростом температури зміна ентальпії буде зменшуватись (становитися більш від'ємною) (рис.1.5a).

Якщо теплоємність системи у ході реакції буде збільшуватись $\Delta C_P > 0$, то $\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_P > 0$, отже, з ростом температури зміна ентальпії буде збільшуватись (становитися більш позитивною) (рис.1.5b).

Якщо криві залежності теплоємності вихідних речовин і продуктів перетинаються при будь-якій температурі, то спостерігається екстремальна залежність теплового ефекту від температури (рис. 1.5c, рис. 1.5d).

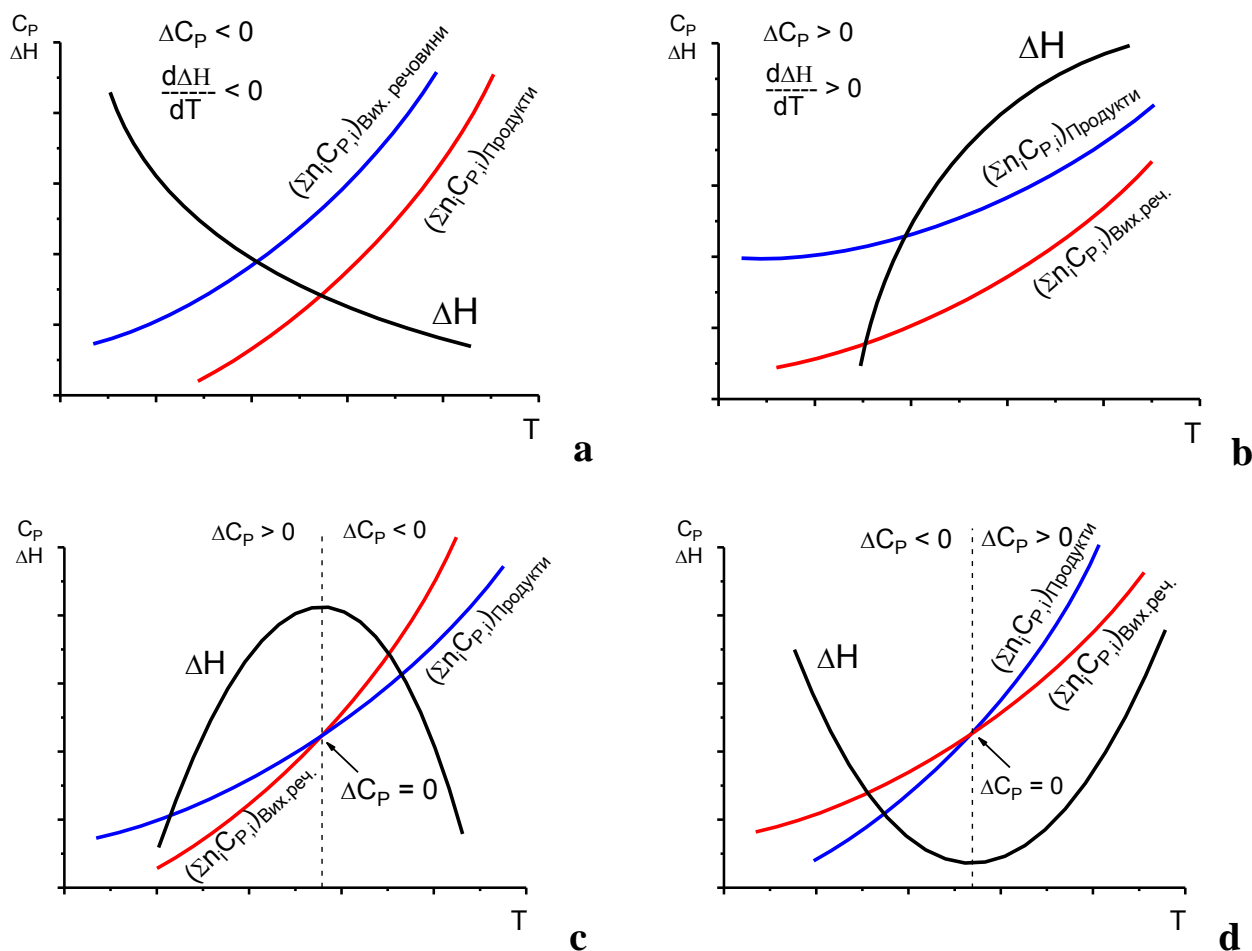


Рис. 1.5. Можливі випадки залежності теплоємностей вихідних речовин, продуктів реакції і теплового ефекту від температури

Для реакції $aA + bB = dD + gG$ зміна ізобарної теплоємності буде дорівнювати:

$$\Delta C_p = (dC_{p,D} + gC_{p,G}) - (aC_{p,A} + bC_{p,B}).$$

З урахуванням степеневі залежності теплоємності речовин від температури

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}$$

запишемо емпіричну залежність зміни теплоємності у ходу даної реакції від температури:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (1.36)$$

Таким чином, рівняння Кірхгофа приймає вигляд:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}) dT$$

Після інтегрування і заміни ΔH_1 на стандартний тепловий ефект ΔH_{298}^0 отримаємо **рівняння Кірхгофа в інтегральному вигляді** для розрахунку теплового ефекту реакції при температурі, що відрізняється від стандартної:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.37)$$

1.7. Друге начало термодинаміки

Перше начало термодинаміки, являючись законом збереження енергії, не відповідає на питання про направленість перебігу довільних процесів. Наприклад, перше начало постулює можливість 100%-вого перетворення теплоти у роботу і роботи в теплоту. Однак у природі повне перетворення теплоти у роботу не можливе. Перше начало допускає самодовільний процес переходу енергії у формі тепла від холодного тіла до гарячого. Однак, самодовільним є тільки зворотний процес – охолодження гарячого тіла.

Друге начало вказує на можливість та напрям перетікання довільних процесів у природі.

Друге начало термодинаміки вказує на існування у природі **фундаментальної асиметрії**, тобто односпрямованості всіх процесів, що протікають самодовільно:

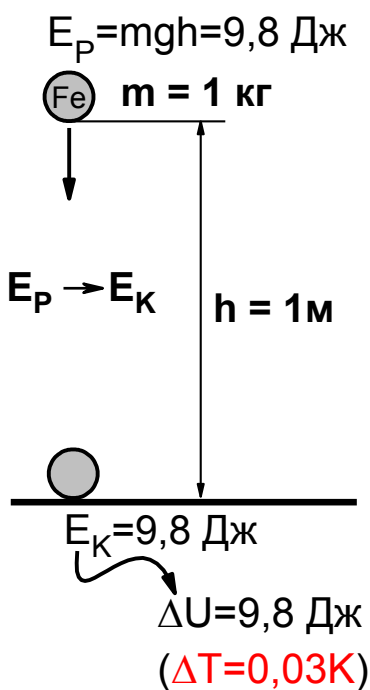
- гарячі тіла самодовільно охолоджуються;
- стрибаючий м'ячик поступово припиняє свій рух, а ось м'ячик, що покоїться, самодовільно не починає підстрибувати;
- лижник котиться з гори самодовільно, а під'йом на гору вимагає витрат енергії.

Тут проявляється та властивість, яку Кельвін і Клаузіус змогли відділити від властивості збереження енергії – *повна кількість енергії у будь-якому процесі повинна зберігатися, а розподілення наявної енергії змінюється необоротно.*

Друге начало вказує на природний напрям, у якому проходить зміна розподілення енергії, причому це розподілення не залежить від загальної кількості енергії.

Людство достатньо давно навчилось перетворювати енергію вітру (енергію Сонця) у роботу – у рух млинових жорен і кораблів; виділяти енергію Сонця у вигляді тепла при спалюванні деревини або кам'яного вугілля. Однак перетворювати теплову енергію (енергію невпорядкованого руху частинок) у роботу в необхідній кількості не залежно від сонця і вітру людство навчилось тільки у кінці XVIII століття. Перші теплові машини були величезними і малоефективними.

Якщо залізу кулю масою $m=1\text{ кг}$ підняти над поверхнею на висоту $h=1\text{ м}$, то ми запасемо у кулі потенційну енергію у кількості $E_p=9,8\text{ Дж}$. Відпустимо кулю. Потенційна енергія впродовж падіння буде переходити у кінетичну і у момент зіткнення з поверхнею повністю перетвориться на неї $E_k=9,8\text{ Дж}$. У момент зіткнення з поверхнею вся кінетична енергія перетвориться у внутрішню енергію. Якщо допустити, що вся кінетична енергія піде на збільшення внутрішньої енергії тільки кулі, то її температура підвищиться усього на $0,03\text{ К}$. **Впорядкований** характер руху всіх частинок кулі (робота) перетвориться в **невпорядкований (тепловий)** рух частинок. Такий процес (спрямоване перетворення форм енергії) є **самодовільним** та природним.



Протікання самодовільного процесу у зворотному напрямку є **неможливим**. Як би ми не нагрівали кулю, вона не підстрибне над поверхнею.

У наявності фундаментальна асиметрія - більш високоорганізована форма існування енергії повністю мимоволі переходить в менш організовану форму енергії - теплову. Зворотний процес мимоволі неможливий.

Процеси, які здійснюються в системі без втручання з боку довкілля, називаються

самодовільними.

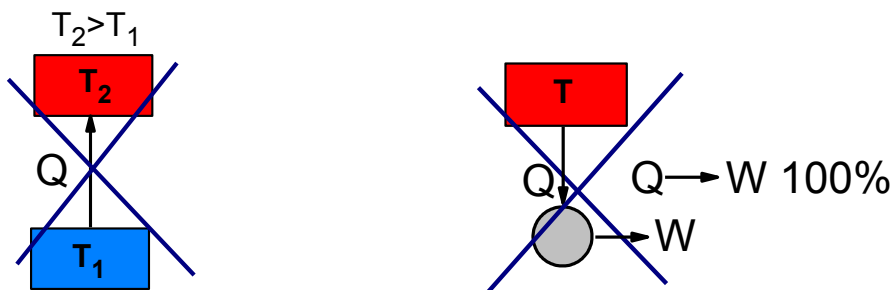
Процеси, які без "втручання ззовні" самі собою здійснюватися не можуть, називаються несамодовільними.

Формулювання 2-го начала термодинаміки:

– Неможливий процес, єдиний результат якого полягав би в поглинанні теплоти від нагрівача і повного перетворення її в роботу (Кельвін);

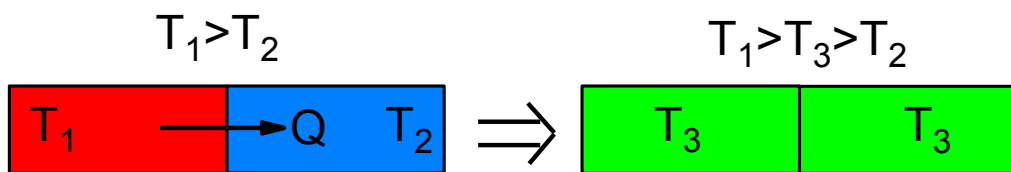
– Неможливий процес, єдиний результат якого полягав би в переході енергії від холоднішого тіла до більше нагрітого тіла (Клаузіус);

– Неможливий вічний двигун 2-го роду, тобто така періодично діюча машина, яка дозволяла б отримувати роботу тільки за рахунок охолодження джерела тепла.

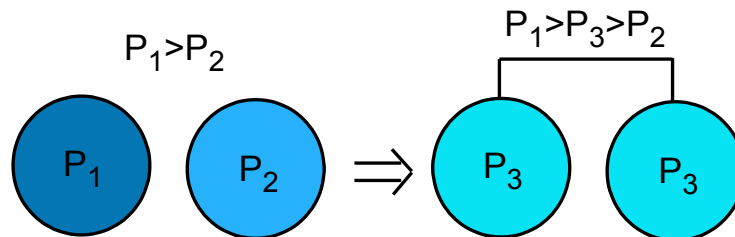


Розглянемо деякі приклади протікання довільних процесів.

1. Гаряче тіло (T_1) при контакті з холодним (T_2) мимоволі остигає, а холодне мимоволі нагрівається. Теплоперенесення здійснюється до моменту встановлення теплової рівноваги, яка характеризується температурою, що знаходиться між початковою температурою гарячого і холодного тіла (T_3):

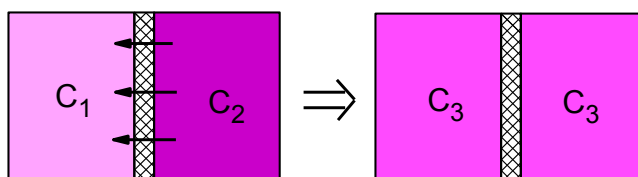


2. Якщо два балони, в яких газ знаходиться при різному тиску (P_1 і P_2) з'єднати один з одним, то тиск у балонах вирівнюється і стане проміжним P_3 :



3. Якщо два розчини з різною концентрацією однієї і тієї ж речовини помістити в посудину з дифузійною перегородкою або перегородкою з

невеликим отвором, то через деякий час концентрації в обох половинах посудини вирівнюються:



У кожному з трьох наведених прикладів самодовільний процес протікає у бік **вирівнювання чинника інтенсивності**: температури, тиску, концентрації. Рівновазі відповідає однакове значення усіх інтенсивних параметрів в усіх точках системи.

Перше начало термодинаміки оперує поняттям енергія і не може передбачити напрям самодовільного протікання процесу.

У 1865 році Рудольфом Клаузіусом в науку був введений універсальний термодинамічний параметр, який дозволив описати і передбачити перебіг усіх довільних процесів – **ЕНТРОПІЯ** (др.-грец. ἐντροπία – поворот, перетворення).

Ентропія – це міра безладу, міра вірогідності існування системи.

Ентропія пропорційна невпорядкованості, термодинамічній вірогідності стану системи. Цей зв'язок описує **рівняння Больцмана**:

$$S = k_B \cdot \ln W, \quad (1.38)$$

де k_B – константа Больцмана; W - термодинамічна вірогідність існування системи – **число мікростанів, що визначають цей макростан системи.**

Рівняння Больцмана пов'язує властивості і події макросвіту із статистичними властивостями мікросвіту.

Так, сукупність координат, швидкостей і квантових рівнів енергії частинок системи визначає її мікростан. Молекули газу, що знаходиться в умовах певного об'єму, тиску, температури, тобто в певному макростані, постійно і хаотично рухаються, а тому мікростани чергуються. Число мікростанів, що відповідають цьому макростану системи, називаються термодинамічною вірогідністю.

Кожному термодинамічному стану можна приписати *вірогідність*, пов'язану з числом різних способів, якими воно може бути досягнуте на мікрорівні. При цьому *чим більше способів, якими може бути досягнутий цей стан, тим вище його вірогідність*. У статистичній термодинаміці передбачається, що процес, який наближує систему до стану рівноваги, відповідає переходу від менш вірогідних станів до вірогідніших. Процес, що віддаляє систему від стану рівноваги з точки зору статистичної термодинаміки

не є неможливим, а просто менш вірогідним у порівнянні з процесом, що веде до рівноваги.

У цьому сенсі *однорідний* розподіл атомів, який можна також визначити як стан, що досягається максимальним числом різних способів, є *найбільш вірогідним* станом Всесвіту. Іншими словами, *теплова рівновага відповідає найбільш вірогідному стану Всесвіту.*

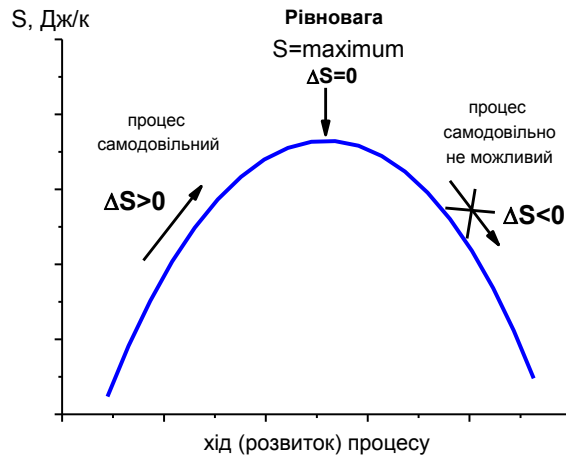
Людвіг Больцман (1844-1906). Австрійський фізик народився у Відні. Наукові інтереси Больцмана охоплювали майже усі галузі фізики (і ряд областей математики). Автор робіт з математики, механіки, гідродинаміки, теорії пружності, теорії електромагнітного поля, оптики, термодинаміки і кінетичної теорії газів. Проте найбільше значення мають роботи Больцмана з кінетичної теорії газів і статистичного обґрунтування термодинаміки. У 1886-1872 рр. він провів найважливіші дослідження в області кінетичної теорії газів, вивів закон розподілу молекул газу за швидкостями, узагальнивши розподіли Джоуля, К. Максвелла на випадок, коли на газ діють зовнішні сили (статистика Больцмана). Формула рівноважного больцманівського розподілу стала основою класичної статистичної фізики. У 1872 р., застосувавши статистичні методи до кінетичної теорії газів, вивів основне кінетичне рівняння газів. Встановив фундаментальне співвідношення між ентропією фізичної системи і вірогідністю її стану, довів статистичний характер другого начала термодинаміки, що вказало на неспроможність гіпотези "теплової смерті" Всесвіту. Больцман вперше застосував закони термодинаміки до процесів випромінювання і в 1884 р. теоретично вивів закон теплового випромінювання, згідно з яким енергія, що випромінюється абсолютно чорним тілом, пропорційна четвертому ступеню абсолютної температури. У 1879 р. цей закон був експериментально встановлений Й. Стефаном і відомий тепер як закон Стефана - Больцмана. Життя Больцмана обірвалося трагічно: він наклав на себе руки 5 вересня 1906 р. у Дуїно (Італія). Похований у Відні. На надгробку висічено виведене ним знамените рівняння $S=k \cdot \log W$.



Введене в науку Клаузіусом поняття ентропії, дозволило записати основне і найбільш універсальне формулювання другого начала термодинаміки:

Самодовільні процеси в ізольованій системі протікають у сторону збільшення ентропії, а рівновазі відповідає її максимальне значення.

Таким чином, самодовільний процес – збільшення безладу, ступеня невпорядкованості системи.



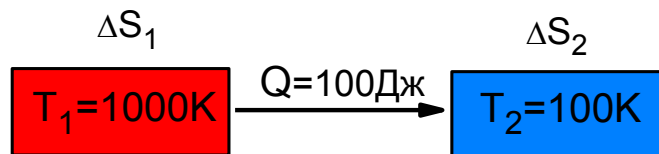
Математично ентропія визначається як функція стану системи, що дорівнює у рівноважному процесі кількості теплоти, яку передали системі або відвели від системи, віднесеній до температури системи.

Зміна ентропії – це приведена теплота:

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{або} \quad \Delta S = \frac{Q}{T}} \quad (1.39)$$

Ентропія є функцією стану системи, її зміна не залежить від шляху перебігу процесу.

Розглянемо з точки зору зміни ентропії процес самодовільного охолодження гарячого тіла і нагрівання холодного. Нехай температура "гарячого" тіла складає $T_1=1000\text{К}$, а температура "холодного" $T_2=100\text{К}$. Передамо 100Дж енергії у вигляді тепла від гарячого до холодного тіла і розрахуємо сумарну зміну ентропії системи ΔS_Σ :



Ентропія гарячого тіла зменшиться, а ентропія холодного збільшиться:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1} = \frac{-100 \text{ Дж}}{1000 \text{ К}} = -0,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}; \quad \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{+100 \text{ Дж}}{100 \text{ К}} = +1,0 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

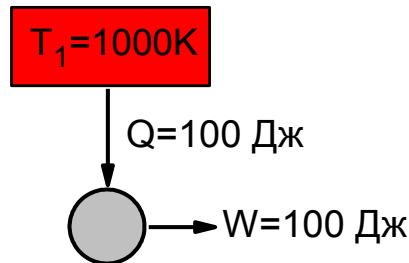
Ентропія гарячого тіла зменшилася на меншу величину, ніж ентропія холодного збільшилася. Знайдемо сумарну зміну ентропії:

$$\Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -0,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} + 1,0 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = +0,9 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

$\Delta S_\Sigma > 0$ – процес **самодовільний**.

Зворотний процес передачі тепла від "холодного" до "гарячого" тіла супроводжуватиметься негативною зміною ентропії ($\Delta S_{\Sigma} = -0,9 \text{ Дж/К}$; $\Delta S_{\Sigma} < 0$) – такий процес мимоволі неможливий.

Розглянемо процес **повного** (100%-кого) перетворення теплоти в роботу. Відберемо від нагрівача 100 Дж енергії у формі тепла і перетворимо його на роботу:

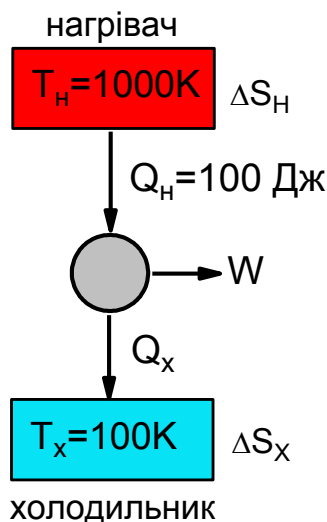


Сумарна зміна ентропії визначатиметься як зміна ентропії нагрівача:

$$\Delta S_{\Sigma} = \Delta S_1 = \frac{Q}{T_1} = \frac{-100 \text{ Дж}}{1000 \text{ К}} = -0,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Зміна ентропії від'ємна $\Delta S_{\Sigma} < 0$ – процес термодинамічно неможливий. Таким чином, не є можливим повністю перетворити теплоту на роботу, а ось зворотний процес протікає мимоволі – для нього $\Delta S_{\Sigma} = +0,1 \text{ Дж/К}$, $\Delta S_{\Sigma} > 0$.

Для того, щоб процес перетворення теплоти в роботу став термодинамічно можливим повинна виконуватись умова: сумарна ентропія Всесвіту повинна збільшуватися або, як крайній випадок, повинна дорівнювати нулю. Для цього частина теплоти від нагрівача потрібно передати холодильнику (довкіллю), а різницю, що залишилася, можна перетворити на роботу.



Нехай нагрівач температурою $T_n = 1000 \text{ К}$ віддав $Q_n = 100 \text{ Дж}$ тепла робочому тілу (приладу, що перетворює теплоту у роботу). Необхідно розрахувати, яку мінімальну кількість тепла потрібно надати холодильнику, щоб сумарна ентропія збільшилась. Тобто повинна виконуватись умова:

$$|\Delta S_x| \geq |\Delta S_n| \Rightarrow \left| \frac{Q_x}{T_x} \right| \geq \left| \frac{Q_n}{T_n} \right| \Rightarrow \left| \frac{Q_x}{Q_n} \right| \geq \left| \frac{T_x}{T_n} \right|$$

$$Q_x \geq \left| \frac{Q_n \cdot T_x}{T_n} \right|$$

Підставимо вихідні дані:

$$Q_x \geq \left| \frac{-100 \text{ Дж} \cdot 100 \text{ К}}{1000 \text{ К}} \right| \geq 10 \text{ Дж}$$

Таким чином, для того, щоб перетворити теплоту на роботу необхідно, як мінімум, 10 Дж енергії передати холодильнику. Робота, яку можна отримати складатиме:

$$W \leq Q_H - Q_x \leq 100 \text{ Дж} - 10 \text{ Дж} \leq 90 \text{ Дж}$$

Доля теплоти, яку можна перетворити на роботу, як видно, залежить від температури нагрівача (джерела теплоти) і температури холодильника. Чим сильніше відрізняються ці температури, тим повніше можна вчинити перетворення теплоти на роботу. Максимальний коефіцієнт корисної дії (ККД) теплової машини буде дорівнювати:

$$\boxed{ККД = \frac{Q_H - Q_x}{Q_H} \cdot 100\% \quad \text{або} \quad ККД = \frac{T_{Нагр} - T_{Хол}}{T_{Нагр}} \cdot 100\%} \quad (1.40)$$

Знайдемо ККД парової турбіни, яка приводить генератор струму на тепловій електростанції. Температура перегрітої пари (нагрівач) складає 800К, температура холодильника 373К:

$$ККД = \frac{800 \text{ К} - 373 \text{ К}}{800 \text{ К}} \cdot 100\% = 53\%$$

Для двигуна внутрішнього згорання температура паливо-повітряної суміші, що згорає, складає приблизно 3300К, а температура на вході у випускний колектор 1400К:

$$ККД = \frac{3300 \text{ К} - 1400 \text{ К}}{3300 \text{ К}} \cdot 100\% = 56\%$$

Проте реальний тепловий ККД сучасного ДВЗ складає 30-35%, а з урахуванням механічних втрат загальний ККД сучасного ДВЗ складає близько 20-25%.

Таким образом, ентропія є мірою безповоротності перетворення енергії, мірою її розсіяння, мірою її деградації. ентропія характеризує умови, при яких запасастся енергія: якщо енергія запасастся при високій температурі, її ентропія відносно низька, а "якість" (здатність перетворюватися на роботу) цієї енергії, навпаки, високо. З іншого боку, якщо така ж кількість енергії запасастся при низькій температурі, то ентропія велика, а її якість низька. Природна зміна – це пониження "якості" енергії.

1.8. Стан рівноваги. Оборотні і необоротні процеси

Система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, якщо значення параметрів, що описують її стан, однакове у будь-якій точці системи і вони

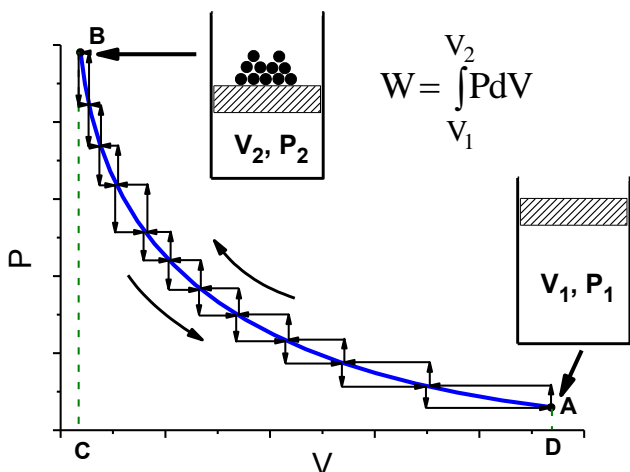
залишаються постійними в часі. Якщо температура, тиск, кількість речовин у будь-якій точці системи постійні і не змінюються в часі, то одночасно має місце механічна, теплова і хімічна рівновага.

Хімічна рівновага динамічна. У стані хімічної рівноваги концентрації учасників реакції (вихідних речовин і продуктів) залишаються постійними в часі, проте, в системі спостерігаються хімічні перетворення вихідних речовин в продукти і продуктів у вихідні речовини. У стані хімічної рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій **дорівнюють один одному**.

Оборотним процесом називається такий процес, який можна провести в прямому і зворотному напрямках без того, щоб в системі і довкіллі залишилися які-небудь зміни.

Термодинамічно рівноважним процесом називається процес, який проходить через ряд нескінченно близьких один до одного станів рівноваги.

Рівноважний процес завжди є оборотним.



Усі термодинамічні функції для оборотного процесу набувають екстремальних значень. Наприклад, робота, що здійснюється при оборотному процесі, найбільша – вона називається максимальною роботою. Щоб провести процес зворотно його потрібно проводити нескінченно повільно. Розглянемо газ під поршнем, який знаходиться у стані А (рисунок). Газ під поршнем характеризується тиском

P_1 і об'ємом V_1 . Якщо ми на поршень безкінечно повільно будемо розміщати нескінченно легкі піщинки, то стискування газу описуватиметься лінією АВ (синя). Процес буде рівноважним і зворотним. Він проходитиме через ряд нескінченно близьких один до одного станів рівноваги. Знімаючи нескінченно повільно піщинки ми проведемо його у зворотному напрямі і робота (чисельно дорівнює площі під лінією) прямого процесу (стискування) буде дорівнювати роботі зворотного процесу (розширення):

$$\left| \vec{W}_{\text{рівн}} \right| = \left| \overleftarrow{W}_{\text{рівн}} \right|$$

Якщо замість піщинок на поршень навантажувати важчі дробинки, то процес стискування буде описуватись верхньою ламаною лінією і робота, яку необхідно витратити на стискування (площа під верхньою ламаною лінією), в цьому випадку буде більше, ніж при рівноважному проведенні процесу.

Якщо тепер провести процес у зворотному напрямі, знімаючи дробинки, то робота розширення дорівнюватиме площі під нижньою ламаною лінією – вона буде менше роботи, ніж при рівноважному проведенні процесу. Робота, яку можна отримати від системи при проведенні процесу необоротно завжди менше роботи, отриманої при оборотному протіканні процесу:

$$|W_{\text{нерівн}}| < |W_{\text{рівн}}|.$$

Оборотні процеси є ідеалізацією реальних процесів. Експериментально до них можна наблизитися, але не можна досягти, оскільки неможливо, наприклад, створити невагомий поршень, працюючий без тертя. Максимальна робота виходить тільки в оборотному процесі. Це означає, що чим ближче система до рівноваги, тим більш велику роботу можна отримати. При цьому, чим ближче до оборотності ця зміна, тим повільніше виконується робота, оскільки оборотне розширення, наприклад, газу, відбувається нескінченно повільно, хоча і робить максимальну кількість роботи.

Необоротність і оборотність процесу визначаються умовами і способом проведення цього процесу. Якщо гаряче і холодне тіла привести в контакт, то теплота переходить від гарячого тіла до холодного. Цей процес йде до встановлення теплової рівноваги, яка характеризується вирівнюванням температур обох тіл, і він необоротний.

Хімічна реакція взаємодії водню з киснем буде необоротною, якщо її провести "звичайним способом", наприклад, підпалити. Але ця реакція буде оборотною, якщо її провести, наприклад, в зворотно працюючому електрохімічному елементі.

Необоротні мимовільні процеси перебігають в напрямі, який наближає систему до стану рівноваги. Крім того, ці процеси пов'язані з передачею теплоти або безладним рухом молекул. У складному процесі, якщо хоч би одна стадія необоротна, то і увесь процес в цілому необоротний. У реальних процесах часто такою стадією є тертя (різних видів), процеси теплопередачі або масопереносу (дифузії, конвекції), у зв'язку з чим процеси, що реально перебігають, будуть завжди необоротними.

Нерівності Клаузіусу

При перебігу оборотних процесів в ізольованій системі ентропія залишається незмінною.

Теплота і робота будь-якого необоротного процесу завжди менше теплоти і роботи оборотного процесу між тим самим початковим і кінцевим станами процесу.

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{незвор}} < \delta Q_{\text{звор}} \text{ або } Q_{\text{незвор}} < Q_{\text{звор}}; \\ \delta W_{\text{незвор}} < \delta W_{\text{звор}} \text{ або } W_{\text{незвор}} < W_{\text{звор}}. \end{aligned}$$

Тому роботу в оборотних процесах називають *максимальною роботою*:

$$\delta W_{\text{звор}} = \delta W_{\text{max}}, W_{\text{звор}} = W_{\text{max}}.$$

Чим менше отримуємо роботи, в порівнянні з максимальною, тим більше необоротним є процес. Процеси, які відбуваються без здійснення роботи, називаються повністю необоротними.

обортний процес	необортний процес
$dS = \frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T}$	$dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}$
$\Delta S = \frac{Q_{\text{обор}}}{T}$	$\Delta S > \frac{Q_{\text{необор}}}{T}$
$\oint \frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T} = 0$	$\oint \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T} < 0$

Об'єднані вирази представляють *нерівності Клаузіуса*:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.41)$$

1. Зміна ентропії дорівнює приведеній теплоті, переданій системі оборотним процесом, але більше приведеної теплоти, що передана необоротним процесом;
2. Сума приведених теплот, переданих системі у будь-якому круговому процесі, має бути менша або дорівнювати нулю.

1.9. Третє начало термодинаміки. Постулат Планка

З другого начала термодинаміки витікає, що ККД близький до 100%, можна отримати, якщо температура холодильника буде близька до абсолютного нуля:

$$ККД = \frac{T_{\text{Нагр}} - T_{\text{Хол}}}{T_{\text{Нагр}}} \cdot 100\%$$

$$T_{\text{Хол}} \rightarrow 0 \text{ K} \Rightarrow ККД \rightarrow 100\%$$

Чим менше температури холодильника, тим меншу кількість теплоти необхідно йому віддати, щоб у результаті **зміна ентропії** Всесвіту упродовж усього циклу була **позитивною**.

Існує межа зниження температури. Ця природна межа – нуль градусів в абсолютній шкалі температур: $T = 0$ і $ККД=100\%$.

Проте для досягнення абсолютного нуля температури за допомогою холодильної машини необхідно вчинити нескінченне число циклів її роботи. А це не можливо. Можна тільки наблизитися до нуля температур, але досягти нуля не можливо.

Третє начало термодинаміки:

- Абсолютний нуль температури недосяжний;***
- Абсолютний нуль не може бути досягнутий за кінцеве число циклів;***
- При наближенні до абсолютного нуля ентропія будь-якої рівноважної системи перестає залежати від яких-небудь термодинамічних параметрів, приймаючи для усіх систем одне і теж значення.***

Способів зниження температури матеріального тіла є досить багато. Можна випаровувати рідину з його поверхні, і вона відніматиме теплоту у тіла. Можна різко розширювати газ, що знаходився під високим тиском. Подібними методами доводять температуру до рівня декількох градусів вище за абсолютний нуль. Проте, щоб отримати по-справжньому наднизькі температури, доводиться надовго підвішувати незначну кількість атомів речовини в сильних електростатичних і магнітних полях. Після цього "підвішені" атоми обробляються лазерним променем певної довжини хвилі, який спочатку примушує атоми випустити залишки енергії збуджених електронів у вигляді світлових квантів, а потім – розігнати атоми нарізно, як би розприснути їх з аерозольного балончика. Саме так сьогодні отримують температури близько декількох нанокельвінів ($1 \text{ нК} = 10^{-9} \text{ К}$).

Таким чином, теплоту можна перетворити на роботу (1-е начало), повністю це можна зробити тільки при абсолютному нулі температур (2-е начало), проте, абсолютний нуль не досяжний (3-є начало).

1.10. Розрахунок зміни ентропії різних процесів

Нагрівання твердої або рідкої речовини від T_1 до T_2

Примітною особливістю процесу нагрівання твердого або рідкого тіла є те, що об'єм системи міняється трохи, тому його можна вважати постійним.

Виходячи з 1-го і 2-го начала термодинаміки запишемо:

$$\delta Q_P = C_P dT \quad \text{та} \quad dS = \frac{\delta Q_P}{T} ;$$

$$dS = \frac{C_P dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} .$$

Зміна ентропії при нагріванні конденсованих систем (твердого або рідкого тіла) від T_1 до T_2 :

а) процес протікає при постійному об'ємі ($V = \text{const}$) при $C_V = \text{const}$:

$$\Delta S = n \cdot C_V \ln \frac{T_2}{T_1} ; \quad (1.42)$$

б) процес протікає при постійному тиску ($P = \text{const}$) при $C_P = \text{const}$:

$$\Delta S = n \cdot C_P \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad (1.43)$$

Для різних процесів з ідеальним газом:

Для ізобарного процесу:

$$\Delta S = n \cdot C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (1.44)$$

Для ізохорного процесу:

$$\Delta S = n \cdot C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \ln \frac{P_1}{P_2} . \quad (1.45)$$

Для ізохорного процесу в ізотермічних умовах:

$$\Delta S = n \cdot R \ln \frac{P_1}{P_2} . \quad (1.46)$$

Для ізобарного процесу в ізотермічних умовах:

$$\Delta S = n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (1.47)$$

Зміна ентропії при взаємній дифузії двох ідеальних газів:

Щоб вирахувати зміну ентропії при взаємній дифузії двох газів, треба вирахувати зміну ентропії кожного з газів при оборотному ізотермічному розширенні від початкового об'єму V_1 і V_2 до кінцевого ($V_1 + V_2$)

$$\Delta S_1 = n_1 \cdot R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad \text{та} \quad \Delta S_2 = n_2 \cdot R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (1.48)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Процес фазового перетворення

Відмітною особливістю процесу фазового переходу, що протікає зворотно, є те, що він завжди протікає **при постійній температурі і тиску**.

Оскільки це ізобарно-ізотермічний процес ($p = \text{const}$ і $T = \text{const}$), зміну ентропії можна розрахувати за рівнянням:

$$\Delta S = n \cdot \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (1.49)$$

де $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового переходу; $T_{\text{ф.п.}}$ – абсолютна температура фазового переходу; n – кількість речовини.

Розрахунок абсолютного значення ентропії

Для розрахунку **абсолютного** значення ентропії скористаємось слідством з третього начала термодинаміки – **постулатом Планка**:

Ентропія індивідуальної твердої речовини з ідеальною кристалічною решіткою при абсолютному нулі температур дорівнює нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$$

Таким чином, абсолютна ентропія ідеального твердого тіла буде дорівнювати:

$$\Delta S_T = \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$$

Для розрахунку абсолютної ентропії речовини, що знаходиться, наприклад, в газоподібному стані необхідно розрахувати зміну ентропії при нагріванні речовини в твердому, рідкому і газоподібному станах, а також в процесі двох фазових переходів:

$$S_T = 0 + \int_0^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{P,\text{тв.}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кип.}}} \frac{C_{P,\text{ж.}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{кип.}}}{T_{\text{кип.}}} + \int_{T_{\text{кип.}}}^T \frac{C_{P,\text{г.}} dT}{T}$$

1.11. Термодинамічні функції

Більшість процесів хімічної технології протікають при постійному тиску і температурі, якщо вони проводяться у відкритих апаратах, або при постійному об'ємі і температурі, якщо вони проводяться в закритих апаратах, наприклад, в автоклавах. У таких реальних умовах проведення процесу (закритих і відкритих

системах) зміна ентропії не може передбачити спрямованість і стан рівноваги процесу.

Поведінка всякої термодинамічної системи підкоряється дії двох чинників: **ентальпійного**, що направляє систему у бік мінімуму теплової енергії і **ентропійного**, який відображає рух системи у сторону максимального безладу, у бік максимальної вірогідності її існування, у бік зменшення якості енергії. Якщо для ізольованих систем критерієм перебігу процесу слугуватиме збільшення ентропії $\Delta S > 0$, то для закритих і відкритих систем необхідно враховувати дію двох цих чинників.

Здатність системи здійснювати роботу є одним з критеріїв можливості протікання мимовільних процесів:

$W > 0$ – самодовільний процес;

$W < 0$ – несамодовільний процес;

$W = 0$ – стан термодинамічної рівноваги.

Згідно з 1-м началом термодинаміки:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Згідно з 2-м началом термодинаміки:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow TdS \geq \delta Q$$

W – повна робота, вона складається з корисної роботи (W') та роботи розширення ($p\Delta V$):

$$\delta W = \delta W' + PdV$$

Корисна робота – вся робота, що здійснюється системою за виключенням роботи розширення.

Об'єднаємо рівняння:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta W' \tag{1.50}$$

Перегрупуємо і отримаємо **об'єднане рівняння** 1-го і 2-го начал термодинаміки:

$$\delta W' \leq TdS - dU - PdV$$

або в інтегральному вигляді $W' \leq T\Delta S - \Delta U - P\Delta V$.

Якщо процес проводити зворотно, то можна отримати *максимальну* корисну роботу:

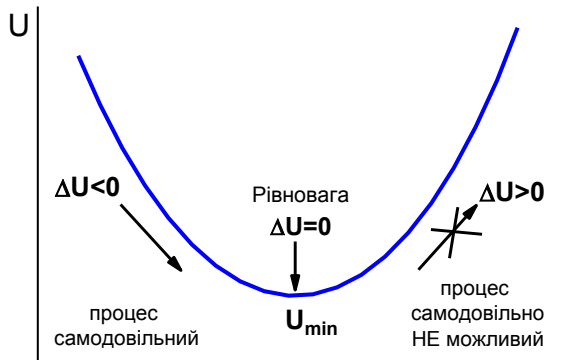
$$\delta W'_{\max} = TdS - dU - PdV \quad \text{або в інтегральному вигляді} \quad W'_{\max} = T\Delta S - \Delta U - P\Delta V$$

Розглянемо різні випадки проведення процесу.

1. Ізохорно-ізоентропні умови ($V, S = \text{const} \Rightarrow \Delta V=0$ и $\Delta S=0$).

В ізохорних умовах повна робота дорівнює корисній роботі ($W'=W$), оскільки робота розширення не виконується $P\Delta V=0$.

Об'єднане рівняння прийме вигляд:



$$\delta W \leq -dU$$

$$W_{\max} = -\Delta U$$

Критерієм перебігу самодовільного процесу в ізохорно-ізоентропних умовах є зменшення внутрішньої енергії системи ($\Delta U < 0$).

У даних умовах процес перебігає в бік екзотермічного ізохорного теплового ефекту. У стані рівноваги $\Delta U=0$.

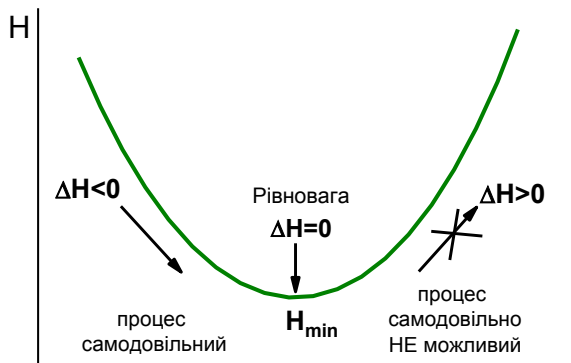
2. Ізобарно-ізоентропні умови ($P, S = \text{const} \Rightarrow \Delta S=0$).

Об'єднане рівняння в цих умовах прийме вигляд:

$$\delta W' \leq -dU - PdV$$

$$W'_{\max} = -\Delta U - P\Delta V$$

З урахуванням того, що $\Delta U + P\Delta V = \Delta H$, отримаємо:



$$\delta W' \leq -dH$$

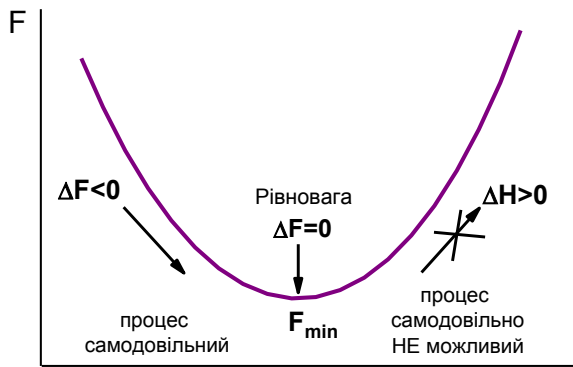
$$W'_{\max} = -\Delta H$$

Критерієм перебігу самодовільного процесу в ізобарно-ізоентропних умовах є зменшення ентальпії системи ($\Delta H < 0$).

В даних умовах процес перебігає в бік екзотермічного ізобарного теплового ефекту. У стані рівноваги $\Delta H=0$.

3. Ізохорно-ізоермічні умови ($V, T = \text{const}$).

Об'єднане рівняння в ізохорно-ізоермічних умовах проведення процесу прийме вигляд:



$$\delta W \leq T dS - dU$$

$$W_{\max} = T\Delta S - \Delta U$$

З урахуванням того, що:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ та } \Delta S = S_2 - S_1$$

отримаємо:

$$W_{\max} = (TS_2 - TS_1) - (U_2 - U_1)$$

$$W_{\max} = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)]$$

Введемо нову термодинамічну функцію:

$$F = U - TS$$

F – ізохорно-ізоермічний потенціал або енергія Гельмгольца (вільна енергія Гельмгольца)



Таким чином, критерієм перебігу самодовільного процесу в ізохорно-ізоермічних умовах є зміна енергії Гельмгольца:

$$\delta W \leq -dF$$

$$W \leq -\Delta F$$

$$W_{\max} = -\Delta F$$

Самодовільний процеси в ізохорно-ізоермічних умовах перебігає, таким чином, в сторону зменшення енергії Гельмгольца.

$\Delta F < 0$ – процес самодовільний;

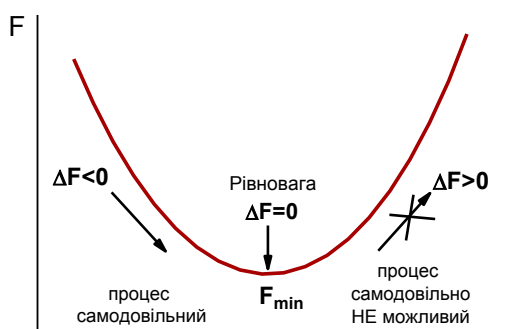
$\Delta F > 0$ – процес несамодовільний;

У стані рівноваги в ізохорно-ізоермічних умовах енергія Гельмгольца прагне до мінімального значення: $F \rightarrow \min$ і $\Delta F = 0$.

Таким чином, зміна енергії Гельмгольца дорівнює максимальній корисній роботі, яку можна отримати в ізохорно-ізоермічних умовах перебігу реакції.

4. Ізобарно-ізоермічні умови (P, T = const).

Об'єднане рівняння для ізобарно-ізоермічних умов прийме вигляд:



$$\delta W' \leq TdS - dU - PdV$$

$$W'_{\max} = T\Delta S - \Delta U - P\Delta V$$

З урахуванням того, що

$$U + PV = H; \Delta H = H_2 - H_1 \text{ та } \text{отримаємо:}$$

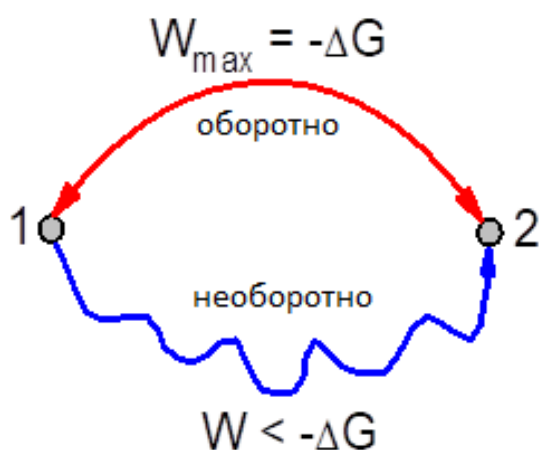
$$W'_{\max} = (TS_2 - TS_1) - (H_2 - H_1)$$

$$W'_{\max} = -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)]$$

Введемо нову термодинамічну функцію:

$$G = H - TS$$

G – ізобарно-ізоермічний потенціал або енергія Гіббса (вільна енергія Гіббса).



Таким чином, критерієм перебігу самодовільного процесу в ізобарно-ізоермічних умовах є зміна енергії Гіббса:

$$\delta W' \leq -dG$$

$$W' \leq -\Delta G$$

$$W'_{\max} = -\Delta G$$

Самодовільний процес в ізобарно-ізоермічних умовах перебігає, таким

чином, у бік зменшення енергії Гельмгольца:

$\Delta G < 0$ – процес самодовільний;

$\Delta G > 0$ – процес не самодовільний;

У стані рівноваги: $G \rightarrow \min$ і $\Delta G = 0$.

Зміна енергії Гіббса – це **максимальна корисна робота**, яку можна отримати від реакції, що перебігає в ізобарно-ізоермічних умовах.

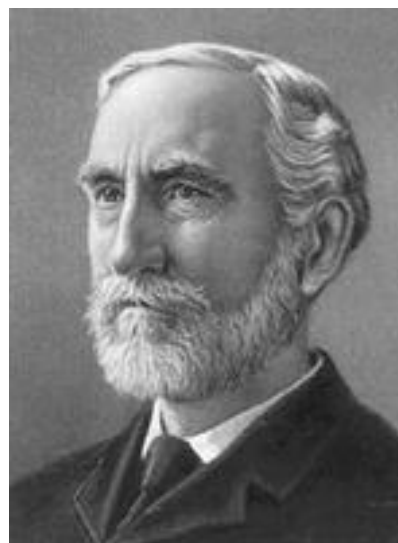
Рівняння Гіббса-Гельмгольца.

Одним з видатних досягнень Джозая-Віларда Гіббса є те, що він переніс друге начало термодинаміки на хімічні процеси.

Джозая Вілард ГІББС (1839 – 1903) Американський фізик і математик. Народився в Нью-Хейвені, штат Коннектикут. Закінчив Йельський університет.

У 1866–1869 рр. Гіббс продовжив освіту в Сорбонні і Коледжі де Франс у Парижі, в Берлінському і Гейдельберзькому університетах. Після повернення до Нью-Хейвену очолив кафедру математичної фізики Йельського університету і займав її до кінця життя.

Першу роботу в області термодинаміки Гіббс представив Коннектикутській академії наук у 1872 р. Вона називалася «Графічні методи в термодинаміці рідин» і була присвячена методу ентропійних діаграм. Метод дозволяв графічно представити всі термодинамічні властивості речовини і зіграв значну роль в технічній термодинаміці. Гіббс розвив свої ідеї в наступній роботі – «Методи геометричного представлення термодинамічних властивостей речовин за допомогою поверхонь» (1873), ввів тривимірні діаграми стану і отримав співвідношення між внутрішньою енергією системи, ентропією і об'ємом.

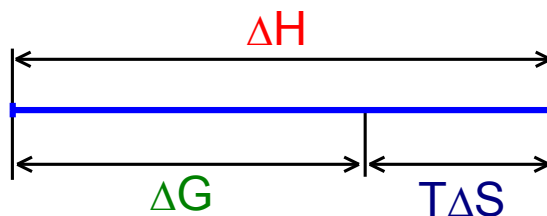


У 1874-1878 рр. Гіббс опублікував трактат "Про рівновагу гетерогенних речовин", ідеї якої лягли в основу хімічної термодинаміки. У ній Гіббс виклав загальну теорію термодинамічної рівноваги і метод термодинамічних потенціалів, сформулював правило фаз (що нині носить його ім'я), побудував загальну теорію поверхневих і електрохімічних явищ, узагальнив принцип ентропії, застосовуючи друге начало термодинаміки до широкого кола процесів і вивів фундаментальне рівняння, що встановлює зв'язок між внутрішньою енергією термодинамічної системи і термодинамічним потенціалом. Отримані ним рівняння дозволяли визначати напрям хімічних реакцій і умови рівноваги для сумішей будь-якої складності, а також для гетерогенних систем.

Співвідношення, що показують, яку максимальну корисну роботу можна отримати від хімічної реакції, називаються рівняннями Гіббса-Гельмгольца:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S \end{aligned} \quad (1.51)$$

Як витікає з 2-го начала термодинаміки, тільки частину теплоти (стосовно хімічної реакції – теплового ефекту) можна перетворити на роботу. Інша частина має бути віддана довкіллю для того, щоб ентропія Всесвіту збільшилася. Тільки в цьому випадку від реакції можна отримати роботу, а отже, реакція перебігатиме мимоволі:

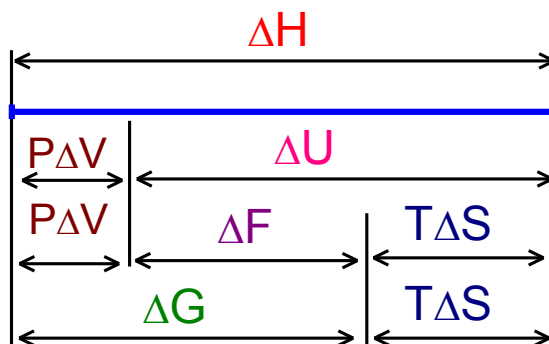


$T\Delta S$ – зв'язана теплота, тобто та доля екзотермічного теплового ефекту, яка не може бути перетворена на роботу.

Зміна енергії Гіббсу відрізняється від зміни енергії Гельмгольца на величину роботи розширення:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta F + P\Delta V \\ \Delta G &= \Delta F + \Delta nRT \end{aligned} \quad (1.52)$$

З урахуванням (1.15) і (1.52) отримаємо графічне співвідношення між найважливішими термодинамічними функціями:



В залежності від того, як змінюються ΔH і ΔS можливі декілька випадків перебігу реакції:

1. Реакція екзотермічна, перебігає зі збільшенням ентропії.

$\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0 \Rightarrow$ у всьому діапазоні температур $\Delta G < 0$ – реакція перебігає самодовільно.

2. Реакція ендотермічна, перебігає зі зменшенням ентропії.

$\Delta H > 0$ і $\Delta S < 0 \Rightarrow$ у всьому діапазоні температур $\Delta G > 0$ – реакція не перебігає самодовільно.

3. Реакція ендотермічна, перебігає зі збільшенням ентропії:

$\Delta H > 0$ і $\Delta S > 0 \Rightarrow$ реакція перебігає самодовільно $\Delta G < 0$, якщо $T > \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$; при

$T < \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$ зміна енергії Гіббсу стає позитивною – реакція стає термодинамічно неможливою.

4. Реакція екзотермічна, перебігає зі зменшенням ентропії.

$\Delta H < 0$ і $\Delta S < 0 \Rightarrow$ при $T > \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$ зміна енергії Гіббса стає позитивною – реакція стає термодинамічно неможливою; при $T < \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$ реакція перебігає самодовільно $\Delta G < 0$ – в даній області температур зменшення ентропії компенсується виділенням тепла в оточуюче середовище, що приводить до сумарного росту ентропії Всесвіту і робить реакцію термодинамічно можливою.

Розрахунок зміни енергії Гіббсу

Наближений розрахунок ΔG для хімічної реакції при заданій температурі проводиться за двома наближеннями Уліха.

1-е наближення Уліху ґрунтується на допущенні, що при перебігу хімічної реакції теплоємність системи не змінюється $\Delta C_p = 0$. Розрахунок проводиться на підставі даних про стандартний тепловий ефект і зміну стандартної ентропії, у відповідності з рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (1.53)$$

2-е наближення Уліху базується на допущенні, що при перебігу хімічної реакції зміна теплоємності системи не залежить від температури $\Delta C_p = \Delta a = \text{const}$:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - \Delta a \cdot T \cdot M_0, \quad (1.54)$$

де Δa – зміна коефіцієнту a емпіричної залежності теплоємності від температури для реагуючих речовин; M_0 – коефіцієнт, що залежить тільки від температури:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} + 1.$$

Найточніший розрахунок ΔG_T^0 можна провести за допомогою рівняння Гьомкіна-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2}), \quad (1.55)$$

де M_0, M_1, M_2, M_{-2} – коефіцієнти рівняння Гьомкіна-Шварцмана, які залежать тільки від температури:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} + 1$$
$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15^n}{n}, \text{ де } n \neq 0$$

1.12. Хімічний потенціал

Хімічний потенціал є важливішою термодинамічною характеристикою індивідуальної речовини у багатокомпонентній системі.

Якщо в систему вводяться (чи виводяться) якісь речовини або в системі відбувається хімічна реакція, то термодинамічні властивості системи U , H , F або G змінюються, оскільки при цьому відбувається перерозподіл кількостей окремих компонентів. У загальному випадку воно супроводжується зміною енергії системи.

Розглянемо, наприклад, зміну енергії Гіббса, коли вона є функцією не лише температури і тиску, але і кількості реагентів:

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

де n_1, n_2 – кількість речовин, моль.

Часткова похідна енергії Гіббса по кількості (у моль) цієї речовини (при постійних P , T і кількостях інших компонентів) називається **хімічним потенціалом**:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (1.56)$$

Хімічний потенціал (Гіббс, 1875) i -го компонента дорівнює збільшенню енергії Гіббса при додаванні одного моля цього компонента при постійній температурі і тиску до настільки великої кількості системи, щоб склад її практично не змінювався.

Оскільки хімічний потенціал завжди відноситься до 1 моль компонента, то його величина не залежить від загальної кількості речовин у системі. Хімічний потенціал – фактор інтенсивності.

Хімічний потенціал називають ще парціальною молярною енергією Гіббса, оскільки остання береться при постійних P і T (як і інші парціальні величини за визначенням):

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

При постійних тиску і температурі (ізобарно-ізотермічний процес) енергія Гіббса системи складається з частин, обумовлених компонентами цієї системи:

$$G = \sum n_i \mu_i$$

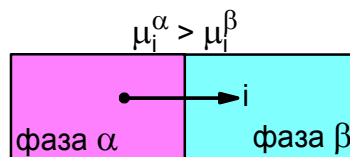
Для 1 моль чистої речовини хімічний потенціал дорівнює молярному значенню енергії Гіббса:

$$G = \mu$$

Хімічний потенціал це рушійна сила в явищах перенесення речовини. Таке перенесення відбувається при фазових переходах і при хімічних реакціях. Роботу перенесення і-го компонента записують $dG_i = \mu_i dn_i$. Для хімічної реакції в цілому відбувається взаємозв'язана зміна мас усіх компонентів, тому повна робота переміщення мас запишеться як:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (1.57)$$

При перебігу фазових перетворень речовина мимоволі переходить з фази, в якій його хімічний потенціал більший, у фазу, де його хімічний потенціал менший. Рівновазі відповідає рівність хімічних потенціалів компонента у фазах:



При встановленні в системі рівноваги $dG_{p,T} = 0$. Тому, умова рівноваги в системі зі змінним числом молів, при постійних параметрах процесу (p і T), визначається рівністю:

$$\left(\sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} = 0 \quad (1.58)$$

Хімічний потенціал ідеального газу залежить від тиску:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{P} \quad (1.59)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал при $P^0 = 101325$ Па; $\bar{P} = \frac{P}{P^0}$ – відносний тиск.

Для суміші реальних газів рівняння залежності тиску і об'єму більш громіздкі і незручні для використання. Простіший спосіб обчислення хімічного потенціалу від тиску висловив Льюїс. Він запропонував зберегти вигляд залежності хімічного потенціалу реального газу від тиску таким же, як і для ідеального газу, але замість тиску використати деяку розрахункову величину, залежну від тиску, яку він назвав фугітивність (летючість).

Фугітивність (f_i) — величина, що пов'язана з реальним тиском ($f_i = \gamma_i \cdot P_i$), яку потрібно підставити у вираз для хімічного потенціалу ідеального газу замість тиску, щоб отримати значення хімічного потенціалу реального газу:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{f}_i \quad , \quad (1.60)$$

де $\bar{f}_i = \frac{f_i}{f_i^0}$ – відносна фугітивність реального газу; $f_i^0 = P_i^0 = 10125 \text{ Па}$ – стандартна фугітивність реального газу, яка вважається рівній стандартному тиску.

Фугітивність має таку ж розмірність, як і тиск, залежить від температури, тиску і складу газової суміші. Коефіцієнт фугітивності (γ_i) – безрозмірна величина.

Фугітивність може бути як менше тиску, так і більше тиску, тобто коефіцієнт фугітивності може бути менше одиниці і набагато більше одиниці. Використовувати фугітивність замість парціального тиску доводиться при високих тисках, наприклад, при тисках 5-10 МПа (50-100 атм). Коефіцієнти фугітивності визначаються експериментально.

Методи розрахунку фугітивності і коефіцієнта фугітивності чистих газів можна розділити на графічні і аналітичні. До графічних методів відносяться:

1. розрахунок фугітивності реального газу за експериментальними даними про його об'єм V при різних тисках P . В координатах P - V будують ізотерми для реального та ідеального газів, починаючи від низького тиску P_1 до тиску P , при якому необхідно визначити фугітивність. Площа, обмежена цими лініями, дозволяє вирахувати величину f при тиску P ;

2. розрахунок фугітивності чистого (індивідуального) газу за величиною α – відхилення експериментального об'єму V_m реального газу від ідеального ($V_{m,ид.} = RT/P$). Величина α визначається за співвідношенням:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V_m$$

Будують графік у координатах α – P при заданій температурі та визначають площу між кривою і віссю абсцис, яка дорівнює інтегралу

$\int_0^P \alpha \cdot dP$. Після цього використовують рівняння:

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha \cdot dP ,$$

звідки легко можна визначити f .

Аналітичні методи для розрахунку фугітивності чистого газу включають використання рівнянь Ван-дер-Ваальса, Бертло, Бітті-Бріджмена, а також такі поняття, як **критичний стан** і деякі константи, такі, що називаються **віріальними коефіцієнтами**, залежними не лише від природи газу, але і від температури. Розрахунок фугітивності чистого газу проводять також з використанням методу **відповідних станів** (методу Ньютона), що полягає в тому, що рівняння стану реального газу в узагальненій формі, якщо V , P , T

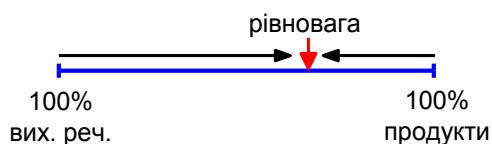
будуть виражені в долях критичних величин (так звані приведені об'єм, приведені тиск і приведена температура) не повинні містити індивідуальних констант, залежних від природи газу. Так, в методі відповідних станів стверджується, що деякі з термодинамічних властивостей речовин при однакових значеннях приведених параметрів мають бути однаковими. Метод відповідних станів дозволяє легко визначати коефіцієнти фугітивності, а також і фугітивність, якщо відомі критична температура і тиск.

2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

При перебігу хімічної реакції через деякий час встановлюється рівноважний стан (хімічна рівновага), коли число молекул речовин, що становлять хімічну систему, перестає змінюватися і залишається постійним в часі за незмінних зовнішніх умов. Хімічна рівновага є *динамічною*. У стані рівноваги хімічні перетворення перебігають одночасно в протилежних напрямках з однаковою швидкістю. При цьому концентрації усіх учасників реакції (вихідних речовин і продуктів) залишаються постійними у часі.

Хімічна рівновага є *рухомою* – будь-який зовнішній вплив на систему призводить до зміни стану рівноважної системи. При припиненні зовнішньої дії система повертається у свій початковий стан.

Стан рівноваги даної хімічної реакції може бути досягнутий при перебігу реакції з двох протилежних сторін:



В залежності від стану рівноваги можна виділити 4 випадки (рис. 2.1):

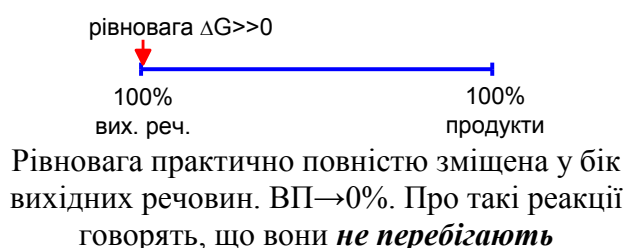
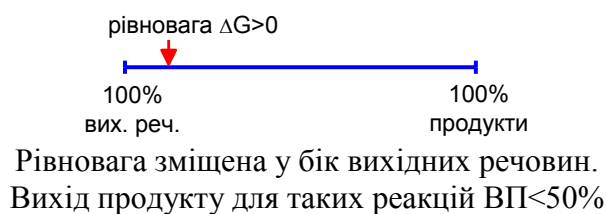
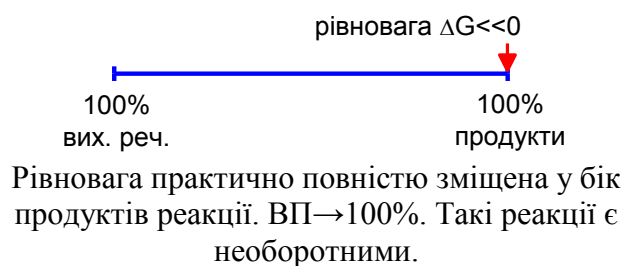
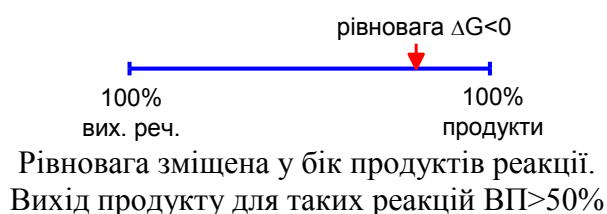


Рис.2.1 Випадки положення стану рівноваги і виходу продуктів реакції в залежності від величини і знаку ΔG процесу.

Розглянемо реакцію синтезу аміаку. Нехай початкові речовини вступають в реакцію в стехіометричних кількостях (3 моль H_2 і 1 моль N_2). Через певний проміжок часу реакція досягне стану рівноваги (рис.2). Особливість цієї реакції полягає в тому, що $VP < 100\%$. Рівноважна суміш містить як продукт реакції аміак так і вихідні речовини (азот і водень). Після досягнення рівноваги склад реакційної суміші перестає змінюватись.

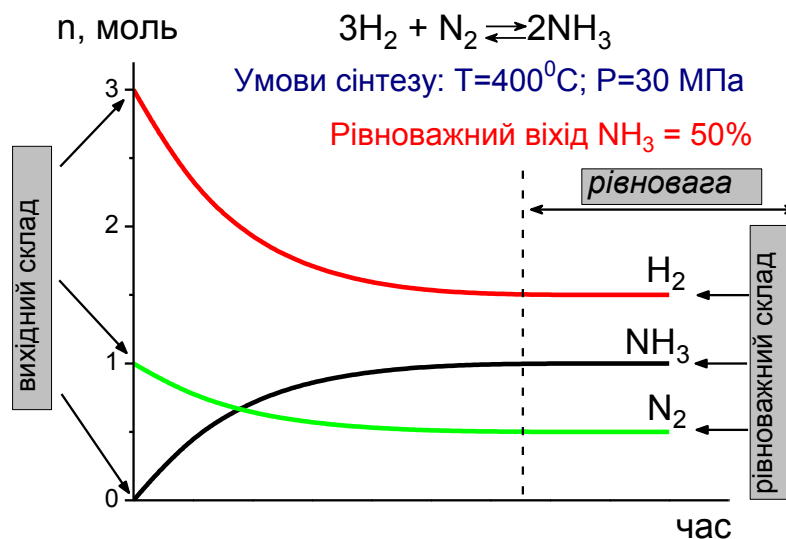


Рис.2.2 Зміна концентрацій вихідних речовин (H_2 і N_2) та продуктів (NH_3) в ході реакції синтезу аміаку

ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС. «У стані рівноваги відношення добутків рівноважних концентрацій продуктів до добутків рівноважних концентрацій вихідних речовин, взятих в мірах, рівних стехіометричним коефіцієнтам, є величина постійна, вона називається **КОНСТАНТОЮ РІВНОВАГИ**».

Вперше закон діючих мас був сформульований норвезькими вченими Гульдбергом і Вааге у 1864 р.

Для реакції $aA + bB = dD + fF$ запис закону діючих мас буде мати наступний вигляд:

$$K = \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.1)$$

При цій температурі константа рівноваги не залежить від початкового або рівноважного складу реакційної суміші. Константа рівноваги **залежить** від температури і способу запису рівняння реакції. Наприклад, рівняння реакції утворення йодиду водню може бути записане двома способами:

1. для реакції $H_2 + I_2 = 2HI$ запис константи рівноваги має вигляд:

$$K_1 = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}}; \quad (2.2)$$

2. для реакції $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI$ запис константи рівноваги має вигляд:

$$K_2 = \frac{C_{HI}}{C_{H_2}^{1/2} \cdot C_{I_2}^{1/2}}. \quad (2.3)$$

Таким чином, $K_1 = K_2^2$ или $K_2 = \sqrt{K_1}$.

2.1. Способи вираження констант рівноваги



1. *Стандартна константа рівноваги (K^0).*

Стандартна константа рівноваги виражається через відносний парціальний тиск компонентів у рівноважній суміші \bar{P}_i .

$$\bar{P}_i = \frac{P_i}{101325 \text{ Па}} [\text{Атм.}] \text{ або } \bar{P}_i = \frac{P_i}{10^5 \text{ Па}} [\text{Бар}]$$

$$K^0 = \frac{\bar{P}_D^d \cdot \bar{P}_F^f}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b} \quad (2.5)$$

Відносний тиск є безрозмірною величиною. Таким чином, стандартна константа рівноваги **безрозмірна**.

2. *Константа рівноваги (K_P), яка виражена через парціальний тиск газів у рівноважній суміші (P_i):*

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.6)$$

Розмірність K_P залежить від запису рівняння хімічної реакції:

$$[K_P] = (\text{Па})^{\Delta n},$$

де Δn – це зміна числа моль газоподібних речовин у ході даної реакції – воно дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів газоподібних продуктів за вирахуванням суми стехіометричних коефіцієнтів газоподібних вихідних речовин.

$$\Delta n = \left(\sum n_i \right)_{\text{гази-продукти}} - \left(\sum n_i \right)_{\text{гази-вихідні р-ни}}$$

У запису K_p приймають участь **тільки** речовини, які знаходяться у **газоподібному** стані.

K_p зв'язана зі стандартною константою рівноваги наступним співвідношенням:

$$K_p = K^0 (101325 \text{ Па})^{\Delta n} . \quad (2.7)$$

3. Константа рівноваги (K_C), яка виражена через молярні концентрації речовин у рівноважній суміші (C_i):

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.8)$$

Розмірність K_C залежить від запису рівняння хімічної реакції і агрегатного стану речовин, що беруть участь в реакції. На практиці, якщо усі учасники реакції знаходяться в конденсованому стані (наприклад, у розчині), то у запису K_C беруть участь концентрації розчинених речовин, і розмірність матиме вигляд:

$$[K_C] = \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right)^{\Delta \nu} , \quad (2.9)$$

де $\Delta \nu$ – це зміна числа моль речовин (розчинених речовин) у ході даної реакції – воно дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів продуктів за вирахуванням суми стехіометричних коефіцієнтів вихідних речовин.

Якщо реакція перебігає за участю газів, то у запису K_C приймають участь концентрації газоподібних речовин і її розмірність буде:

$$[K_C] = \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right)^{\Delta n} ,$$

При цьому K_p і K_C будуть пов'язані одна з одною наступним співвідношенням:

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} . \quad (2.10)$$

4. Константа рівноваги (K_n), яка виражена через кількість речовин (у моль) у рівноважній суміші (n_i):

$$K_n = \frac{n_D^d \cdot n_F^f}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (2.11)$$

Розмірність:

$$[K_n] = (\text{моль})^{\Delta \nu} \text{ або } [K_n] = (\text{моль})^{\Delta n} .$$

5. Константа рівноваги (K_x), яка виражена через мольні доли речовин у рівноважній суміші (x_i):

$$K_x = \frac{x_D^d \cdot x_F^f}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (2.12)$$

Мольна доля безрозмірна, отже, K_x – безрозмірна.

K_x пов'язана з деякими іншими константами рівноваги наступними співвідношеннями:

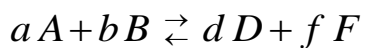
$$K_x = \frac{K_P}{(P)^{\Delta n}}, \text{ де } P \text{ – загальний тиск у системі в момент рівноваги;}$$

$K_x = \frac{K_C}{(\sum C_i)^{\Delta n}}$, де $\sum C_i$ – сума молярних концентрацій речовин у рівноважній системі.

Якщо $\Delta n = 0$, то $K^0 = K_P = K_C = K_n = K_x$.

2.2. Рівняння ізотерми Вант-Гоффа

Нехай у системі перебігає хімічна реакція, у якій всі реагуючі речовини є газами:



Запишемо вираз константи рівноваги через рівноважні парціальні тиски газоподібних учасників реакції:

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Запишемо вираз подібний до попереднього, однак, замість рівноважних тисків у нього будуть входити тиски газів реакційної суміші, яка не знаходилась у стані хімічної рівноваги. Наприклад, ми змішали гази А, В, D, F у довільному співвідношенні і їх парціальні тиски у суміші складають P'_A , P'_B , P'_D та P'_F .

$$K'_P = \frac{P'^d_D \cdot P'^f_F}{P'^a_A \cdot P'^b_B}$$

Запишемо **рівняння ізотерми Вант-Гоффа** для ізобарно-ізотермічних умов перебігу хімічної реакції:

$$\Delta G_T = RT \ln K'_P - RT \ln K_P \quad (2.13)$$

ΔG_T – це зміна енергії Гіббса, віднесена до початку реакції або до любого стану реакційної системи поза станом рівноваги.

ΔG_T – хімічна спорідненість, тобто здатність речовин вступати в хімічну реакцію одна з однією в даних умовах проведення процесу.

Перебіг самодовільного процесу в системі проходить у бік зменшення вільної енергії Гіббса або Гельмгольца ($\Delta G_T < 0$; $\Delta F_T < 0$). Через певний проміжок часу вільна енергія системи досягає свого мінімального значення і настає стан рівноваги ($\Delta G_T = 0$; $\Delta F_T = 0$).

Із рівняння ізотерми хімічної реакції (2.13) витікає, що величина і знак зміни енергії Гіббса реакції залежить від відносних величин K'_P і K_P .

Розглянемо три випадки:

1. $K'_P < K_P$, отже $\Delta G_T < 0$ — процес перебігає у прямому напрямку;
2. $K'_P = K_P$, отже $\Delta G_T = 0$ — реакція досягла стану рівноваги;
3. $K'_P > K_P$, отже $\Delta G_T > 0$ — процес перебігає у зворотному напрямку.

Чим більш негативне або позитивне значення ΔG_T , тим далі від стану рівноваги знаходиться дана хімічна реакція.

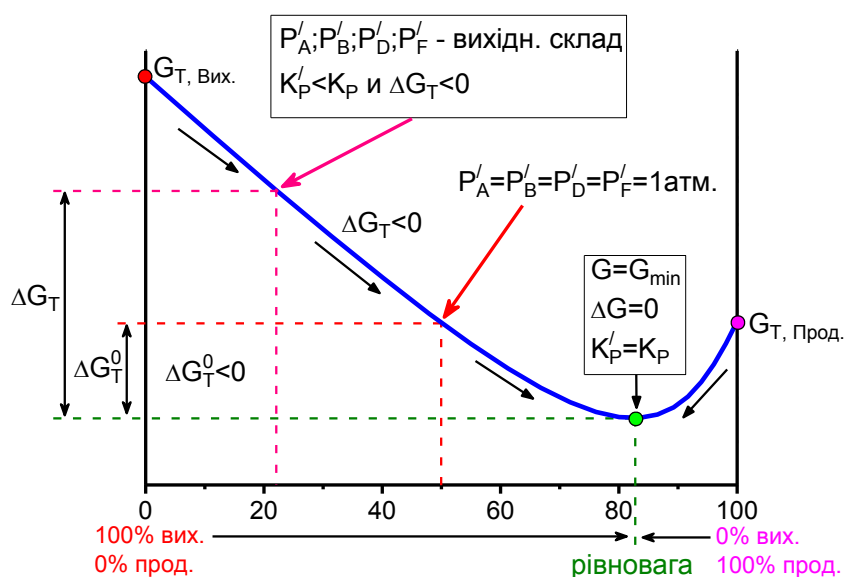
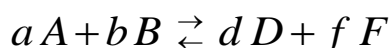


Рис. 2.3. Зміна енергії Гіббса у системі при перебігу хімічної реакції, в якій усі реагуючі речовини знаходяться у газоподібному стані:



Таким чином, за допомогою рівняння ізотерми хімічної реакції можна розрахунковим шляхом передбачити напрям реакції, якщо відомі константа рівноваги реакції і початковий вміст компонентів в системі.

Розглянемо випадок, коли вихідні концентрації усіх реагуючих речовин дорівнюють 1 атмосфері:

$$P'_A = P'_B = P'_D = P'_F = 1 \text{ атм.},$$

Тоді:

$$K'_P = 1 \text{ и } \ln(K'_P) = 0,$$

і рівняння ізотерми (з урахуванням приведення у відповідність атм. і Па) матиме вигляд:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln[K_P \cdot (101325 \text{ Па})^{-\Delta n}] \quad (2.14)$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln[K^0] \quad (2.15)$$

ΔG_T^0 – стандартна спорідненість або стандартна енергія Гіббса; K^0 – стандартна константа рівноваги. З урахуванням стандартної енергії Гіббса рівняння ізотерми приймає вигляд:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln K'_P \quad (2.16)$$

Таким чином, стандартна спорідненість (стандартна енергія Гіббса) – це зміна енергії Гіббса для умов, коли в реакційній системі присутні газоподібні вихідні речовини і продукти з парціальним тиском 1 атм. (див. рис. 3).

Стандартною енергією Гіббса зручно користуватись для наближеної оцінки напряму перебігу реакції або для передбачення термодинамічної можливості її перебігу в даному напрямі, якщо вихідні реальні умови при перебігу реакції не дуже відрізняються від стандартних (101325 Па и 298 К).

Практично з достатньо великою вірогідністю можна вважати, що: якщо $\Delta G^{\circ}_{298} < -40$ кДж/моль, то реакція термодинамічно можлива; якщо $\Delta G^{\circ}_{298} > +40$ кДж/моль, то реакція термодинамічно заборонена; якщо значення ΔG°_{298} знаходиться в інтервалі між цими двома значеннями, то необхідно зробити точний розрахунок за повним рівнянням ізотерми Вант-Гоффа (2.13).

Для реакцій, що перебігають в ізохорно-ізотермічних умовах, наприклад, для реакцій у розчині рівняння ізотерми Вант-Гоффа має вигляд:

$$\Delta F_T = RT \ln K'_C - RT \ln K_C \quad (2.17)$$

$$\text{де } K'_C = \frac{C_D^{/d} \cdot C_F^{/f}}{C_A^{/a} \cdot C_B^{/b}} \text{ та } K_C = \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

2.3. Рівняння ізобари Вант-Гоффа. Вплив температури на стан рівноваги хімічної реакції

На стан рівноваги системи можна впливати, змінюючи зовнішні умови. Основними факторами впливу на рівновагу хімічної реакції є температура, загальний тиск у системі, наявність інертних газів.

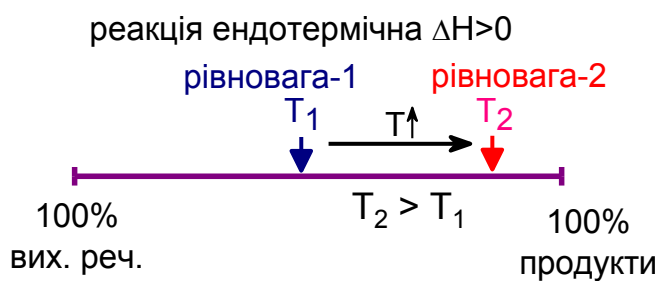
Кількісно вплив температури на стан рівноваги виражається рівнянням ізобари Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.18)$$

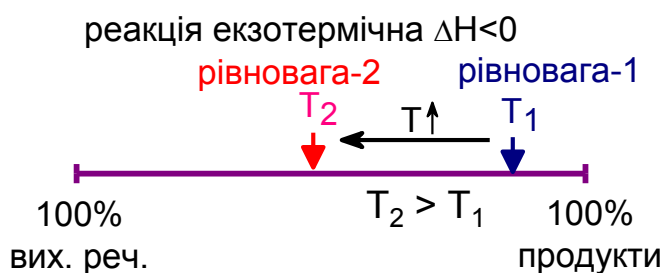
Для ізохорних умов проведення реакції можна записати рівняння ізохори:

$$\left(\frac{d \ln K_C}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2.19)$$

Якщо реакція є ендотермічною (перебігає з поглинанням тепла, $\Delta H > 0$), то $\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P > 0$, отже при підвищенні температури константа рівноваги буде збільшуватись і рівновага буде зміщатись у бік продуктів реакції. Вихід продуктів буде зростати ($\Delta H > 0 \Rightarrow T \uparrow \Rightarrow K_P \uparrow$ и ВП \uparrow):



Для екзотермічної реакції (виділення тепла, $\Delta H < 0$) $\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P < 0$, отже при підвищенні температури константа рівноваги буде зменшуватись, рівновага буде зміщуватись у бік вихідних речовин, вихід продукту реакції буде зменшуватись ($\Delta H < 0 \Rightarrow T \uparrow \Rightarrow K_P \downarrow$ и ВП \downarrow):



На практиці рівняння ізобари (ізохори) використовують в інтегральному вигляді. При інтегруванні визначеним інтегралом отримаємо, так зване, рівняння ізобари для двох температур:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (2.20)$$

Знаючи тепловий ефект реакції (ΔH) і константу рівноваги при одній температурі можна розрахувати константу рівноваги для іншої температури.

При інтегруванні невизначеним інтегралом отримаємо рівняння ізобари (ізохори) у лінійному вигляді:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (2.21)$$

Графічна залежність, побудована у координатах $\ln K - 1/T$, являє собою пряму, кутовий коефіцієнт якої дорівнює $-\frac{\Delta H}{R}$.

2.4. Вплив тиску на стан рівноваги хімічної реакції

Якщо в реакції приймають участь гази (ідеальні гази), тоді величина константи рівноваги K_P не буде залежати від загального тиску в системі (властивість константи рівноваги), однак, при цьому буде залежати від тиску K_X , тобто буде змінюватись склад рівноважної суміші. Вплив загального тиску на стан рівноваги виражається рівнянням Планка:

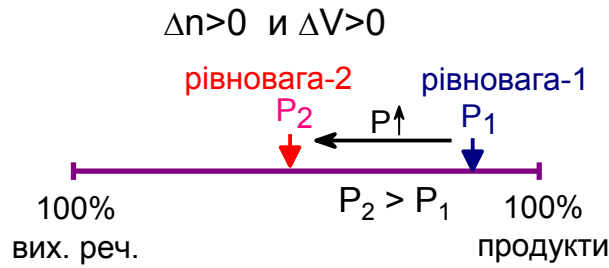
$$\left(\frac{d \ln K_X}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta n}{P} \quad \text{або} \quad \left(\frac{d \ln K_X}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Зв'язок K_X і загального тиску може бути виражений із зв'язку констант рівноваги K_P и K_X :

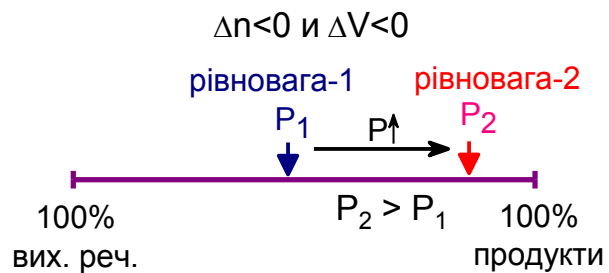
$$K_X = \frac{K_P}{P^{\Delta n}}$$

Тут можливі три випадки:

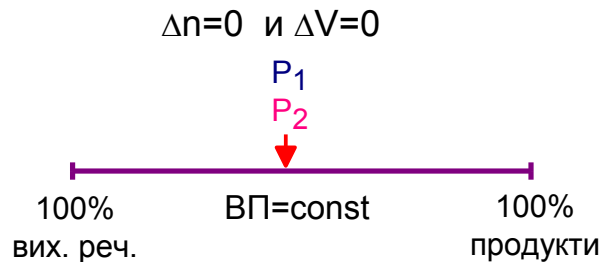
1. Реакція перебігає зі збільшенням числа моль газоподібних речовин ($\Delta n > 0$ і $\Delta V > 0$). У цьому випадку підвищення загального тиску зміщує рівновагу в бік вихідних речовин (K_X зменшується):



2. Реакція перебігає зі зменшенням числа моль газоподібних речовин ($\Delta n < 0$ і $\Delta V < 0$). У цьому випадку підвищення загального тиску зміщує рівновагу в бік продуктів реакції (K_x та ВП зростає):



3. Реакція перебігає без зміни числа моль газоподібних речовин ($\Delta n = 0$ і $\Delta V = 0$). У цьому випадку підвищення загального тиску не впливає на рівновагу реакції (K_x та ВП не змінюються).



2.5. Вплив присутності інертних газів на стан рівноваги хімічної реакції

У даному випадку під терміном «інертні гази» розуміють будь-які гази, які не беруть участі у даній хімічній реакції.

Введення інертних газів діє подібно зниженню загального тиску:

1. Реакція перебігає зі збільшенням числа моль газоподібних речовин ($\Delta n > 0$ і $\Delta V > 0$). У цьому випадку введення інертних газів зміщує рівновагу в бік продуктів реакції (ВП зростає);

2. Реакція перебігає зі зменшенням числа моль газоподібних речовин ($\Delta n < 0$ і $\Delta V < 0$). У цьому випадку введення інертних газів зміщує рівновагу в бік вихідних речовин (ВП зменшується);

3. Реакція перебігає без зміни числа моль газоподібних речовин ($\Delta n = 0$ і $\Delta V = 0$). У цьому випадку введення інертних газів не впливає на рівновагу реакції (ВП не змінюється).

2.6. Принцип Ле Шательє-Брауна

Принцип дозволяє якісно передбачати дію різних факторів на стан рівноваги.

"Якщо на систему, яка знаходиться у стані динамічної (рухливої) рівноваги подіяти зовні, то система змістить рівновагу в бік компенсації (зменшення) цієї зовнішньої дії."

Принцип був сформульований Ле Шательє у 1884 році і у 1887 році був обґрунтований німецьким фізиком Карлом Фердинандом Брауном (1850 - 1918).

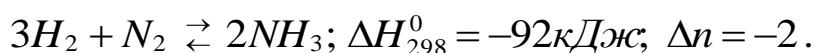
Іншими словами: якщо нагрівати рівноважну систему (підводити теплоту), то система змістить свою рівновагу у бік ендотермічного процесу, тобто процесу, що перебігає з поглинанням теплоти. Якщо підвищувати загальний тиск рівноважної системи, то рівновага зміститься у бік зменшення кількості газоподібних речовин, щоб компенсувати підвищення тиску.

Анрі Луї Ле Шательє (1850 - 1936). Французький фізико-хімік і металознавець. Народився 8 жовтня 1850 р. у Парижі. Вчився у Колеж Роллан в Парижі і у Політехнічній школі. Освіту завершив у 1872 у Вищій гірничій школі. Працював гірничим інженером в Алжирі та Безансоні. З 1877 до 1919 – професор Паризької вищої гірничої школи, з 1898 до 1907 – професор кафедри загальної хімії у Колеж де Франс, з 1907 до 1925 – професор Паризького університету. Більшість робіт Ле Шательє пов'язані з вирішенням прикладних проблем. У 1881 сумісно з М. Бергголом і Ф. Малларом він зайнявся дослідженнями процесів займання, горіння і вибуху. Ці дослідження привели його до створення оригінального способу визначення теплоємностей газів при високих температурах. Вивчаючи процеси, що перебігають у доменних печах, і стикаючись з необхідністю виміру високих температур, він у 1886 розробив простий і точний пірометр, оптичний прибор, що вимірює температуру розжарених тіл за кольором їх світіння. Ле Шательє вдосконалив методику дослідження металів і сплавів та створив металографічний мікроскоп (1897), за допомогою якого можна було вивчати будову непрозорих об'єктів. У 1884 сформулював принцип динамічної рівноваги, який носить тепер його ім'я.



Розглянемо дію принципу Ле Шательє на прикладі реакції синтезу аміаку.

Реакція синтезу аміаку є екзотермічною ($\Delta H < 0$) і перебігає зі зменшенням кількості газоподібних речовин ($\Delta n < 0$):



З точки зору термодинаміки (принцип Ле Шательє) вихід продукту екзотермічної реакції (аміаку) збільшується зі зниженням температури, однак при цьому різко зменшується швидкість реакції, і як наслідок, загальна продуктивність колони синтезу. Необхідно відмітити, що процес синтезу аміаку проводять у присутності гетерогенного залізного каталізатора, оптимальна температура роботи якого знаходиться в інтервалі 400 – 500 °С. Підвищення

тиску в системі призводить до зрушення рівноваги у бік продукту – аміаку. Тому йдуть на компроміс: вихід продукту при підвищенні температури падає, але при цьому різко зменшується час досягнення рівноважної концентрації. Враховуючи той факт, що реакція синтезу аміаку оборотна, повного перетворення азоту і водню в аміак за час їх однократного проходження через апарат не проходить. Для більш повного використання реагентів застосовують багатократну циркуляцію азотно-водневої суміші через колонну синтезу. Усі сучасні схеми синтезу аміаку є циркуляційними, що передбачають виділення аміаку і повернення азотно-водневої суміші, яка не прореагувала, у цикл синтезу.

Агрегати для синтезу аміаку в залежності від тиску, що застосовується, можна розділити на три групи:

1. Низького тиску (10-15 МПа) і порівняно низької температури (400°C), в якості каталізатора використовували комплексну сіль, що містила ціанід феруму, вихід аміаку складав 8-13%;

2. Середнього тиску (25-40 МПа) і температури 420-500°C, застосовують плавлений залізний каталізатор;

3. Високого тиску (50-100 МПа), які були розповсюджені у середині ХХ століття і забезпечували високий, (до 40%) ступінь перетворення азотно-водневої суміші в аміак.

Найбільш розповсюдженим на сьогоднішній день є спосіб отримання аміаку при середніх тисках.

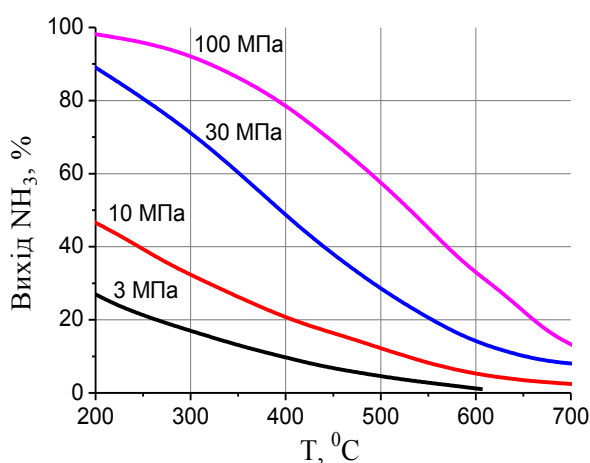


Рис. 2.4. Рівноважний вихід аміаку в залежності від тиску і температури процесу

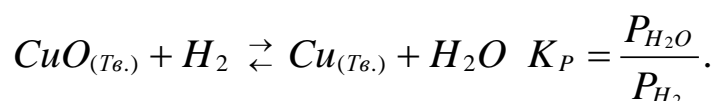
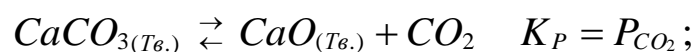
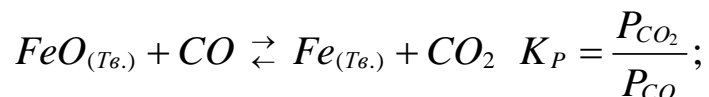
Так, на рис. 2.4 наведена експериментальна залежність виходу аміаку в рівноважній суміші від тиску і температури процесу. При $T=450^{\circ}\text{C}$ і $P=10$ МПа у рівноважній газовій суміші міститься усього близько 15% NH_3 , при тиску 30 МПа рівноважний вихід аміаку вже складає 36%, а при 100 МПа – 70%. Але вплив тиску на фактичний вихід аміаку характеризується затухаючою кривою, тому застосовувати дуже високі тиски економічно і технологічно не вигідно.

2.7. Гетерогенна хімічна рівновага

Гетерогенною хімічною рівновагою називається рівноважний стан для реакцій між речовинами, що знаходяться у різних фазах.

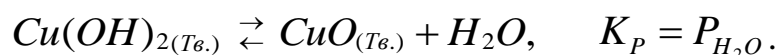
Прикладом гетерогенних реакцій можуть слугувати реакції відновлення оксидів металів воднем або CO, реакція окиснення вуглецю, розкладення карбонатів і багато інших.

Якщо гази, що беруть участь в реакціях, підкоряються законам ідеальних газів (низькі тиски), то константи рівноваги реакцій виражають через парціальні тиски газів.



Необхідно відмітити, що у запису K_P приймають участь тільки парціальні тиски газоподібних речовин.

У випадку розкладення твердої речовини з утворенням газоподібних продуктів константа рівноваги дорівнює парціальному тиску газоподібного продукту – цей тиск називається тиском дисоціації і він постійний для даної температури:



Температура, при якій тиск дисоціації дорівнює 101325 Па, називається **температурою розкладення**. Наприклад, запис константи рівноваги для реакцій розкладення карбонатів кальцію, магнію, стронцію записується однаково:

$$K_P = P_{CO_2},$$

але величина її відрізняється, оскільки хімічні потенціали $CaCO_{3(ТВ)}$ і $CaO_{(ТВ)}$, $MgCO_{3(ТВ)}$ і $MgCaO_{(ТВ)}$, $SrCO_{3(ТВ)}$ і $SrO_{(ТВ)}$ різні, відповідно і зміна енергії Гіббса для таких реакцій буде також різною.

3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Речовини, що утворюють термодинамічну систему, можуть знаходитись у трьох агрегатних станах: **твердому, рідкому і газоподібному**. Термодинамічна система, усередині якої немає поверхонь розділу, що відділяють різні за властивостями частини систем, називається **гомогенною системою**. Приклади таких систем: суміші газів, істинні розчини, кристали індивідуальних речовин, тверді розчини. Термодинамічна система, що складається з різних за своїми властивостями частин, тобто усередині якої маються поверхні розділу, що відділяють різні за властивостями частини систем, називається **гетерогенною системою**. Прикладами таких систем можуть бути: суміш декількох кристалічних речовин, насичені розчини солей у воді, суміш нерозчинних одна в одній рідин (бензол-вода), толуол і його пара. **Гетерогенна система складається з окремих фаз**.

При певній температурі речовина переходить з одного агрегатного стану в інший. Такі переходи перебігають без зміни хімічного складу і називаються **фазовими переходами або фазовими перетвореннями**.

Фазові перетворення можуть перебігати як у рівноважних, так і у нерівноважних умовах. Якщо розглядається гетерогенна система, у якій немає хімічного, а є лише фазові переходи, то при постійних температурі і тиску ($T, P = \text{const}$) в системі встановлюється фазова рівновага. У стані фазової рівноваги у системі залишаються постійними маси (кількості) рівноважних фаз. Якщо, наприклад, вода при певній температурі випаровується з відкритої посудини, то такий процес фазового переходу буде перебігати у **нерівноважних умовах** до тих пір, поки не зникне остання крапля води. Якщо посудина буде закритою, то в системі через певний час встановиться рівновага: над поверхнею води встановиться визначена концентрація її парів, яка характеризується величиною тиску насиченої пари ($P_{0,1}$).

Згідно Еренфесту, **фазовий перехід першого роду** – рівноважний перехід речовини з однієї фази в іншу, при якому стрибкоподібно змінюються перші похідні від енергії Гіббса по температурі і тиску (ентропія і об'єм), наприклад, кипіння рідини. В таких системах можливо існування метастабільних станів, наприклад, переохолодженої рідини. У випадку рівноважного **фазового переходу** речовини з однієї фази в другу, в якому стрибкоподібно змінюються зазнають тільки другі похідні від енергії Гіббса по температурі і тиску, тобто при **фазовому переході другого роду** стрибкоподібно змінюються теплоємність, коефіцієнт об'ємного розширення, стискання. Для фазового переходу другого роду неможливо існування метастабільних станів, кожна фаза може існувати тільки у певній температурній області, наприклад, перехід рідкого гелію у надплинний стан, феруму з феромагнітного у парамагнітний стан, металу зі звичайного в надпровідний стан.

Розрізняють наступні фазові переходи:

Тверда фаза → рідина, $\Delta H > 0$
(плавлення)

Рідина → тверда фаза, $\Delta H < 0$
(кристалізація)

Рідина → газ (пара), $\Delta H > 0$
(випаровування, кипіння)

Газ (пара) → рідина, $\Delta H < 0$
(конденсація)

Тверда фаза → газ (пара), $\Delta H > 0$
(сублімація, возгонка)

Газ (пара) → тверда фаза, $\Delta H < 0$
(десублімація)

Тверда фаза- α \leftrightarrow тверда фаза- β
(поліморфні перетворення)

Процеси плавлення, випаровування і сублімації перебігають з поглинанням тепла (ендотермічні), а процеси кристалізації, конденсації і десублімації супроводжуються виділенням тепла (екзотермічні).

Фазові рівноваги характеризуються числом компонентів, фаз і термодинамічних ступенів свободи.

Число фаз (Φ) – число гомогенних (однорідних) частин гетерогенної системи, обмежених поверхнею розділу і таких, що характеризуються однаковими в усіх точках фізичними і хімічними властивостями.

Компонентом називається така хімічно однорідна складова частина системи, яка може бути виділена з системи та існувати поза нею.

Числом компонентів (K) називається найменше число індивідуальних хімічних речовин, яких необхідно і достатньо для утворення всіх фаз рівноважної системи.

Необхідно розрізняти загальне число індивідуальних хімічних речовин, що входять у будь-яку систему, і найменше їх число, необхідне для утворення цієї системи.

Число компонентів не дорівнює числу складових частин лише у тих випадках, коли між останніми відбуваються хімічні взаємодії (реакції) і встановлюється рівновага. У цьому випадку число компонентів дорівнює числу складових частин системи мінус число рівнянь, що зв'язують концентрації складників при рівновазі. У цьому випадку число компонентів завжди менше числа речовин у рівноважній системі.

Для реакції $2HI \rightleftharpoons H_2 + J_2$ можна записати два рівняння:

$$K_P = \frac{P_{H_2} \cdot P_{J_2}}{P_{HI}^2} \text{ та } P_{H_2} = P_{J_2},$$

отже $K = 3 - 2 = 1$ – цим компонентом є HJ .

Для реакції $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ можна записати тільки одне рівняння:

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}},$$

отже $K = 3 - 1 = 2$ – це H_2 і I_2 .

За числом компонентів системи розподіляються на однокомпонентні ($K=1$), двокомпонентні ($K=2$), трьохкомпонентні ($K=3$) і т.д.

Термодинамічним ступенем свободи або варіантністю (C) системи називається число параметрів (температура, тиск), які можна змінювати незалежно один від одного, не змінюючи при цьому числа і виду фаз у системі.

Для системи, що знаходиться в стані фазової рівноваги, число термодинамічних ступенів свободи пов'язане з числом незалежних компонентів і числом рівноважних фаз співвідношенням, яке називається *правилом фаз Гіббса*.

Правило фаз Гіббса (1876 р.): число ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи, на яку із зовнішніх факторів впливає тільки температура і тиск, дорівнює числу незалежних компонентів мінус число фаз плюс два:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (3.1)$$

Якщо на систему ми можемо впливати, змінюючи n зовнішніх факторів, то правило фаз можна записати у більш універсальному вигляді:

$$C = K - \Phi + n. \quad (3.2)$$

Наприклад, якщо система знаходиться в автоклаві, то на неї можна впливати, змінюючи, незалежно один від одного, два параметри – температуру і тиск. При цьому $n = 2$. Якщо система знаходиться у відкритій посудині, то ми можемо впливати на неї, змінюючи тільки один параметр – температуру (нагріваючи або охолоджуючи), а другий (тиск) буде постійним і буде визначатись атмосферним тиском. У цьому випадку $n = 1$.

В залежності від числа ступенів свободи системи бувають:

- нонваріантними ($C = 0$);
- моноваріантними ($C = 1$);
- біваріантними або диваріантними ($C = 2$).

3.1. Діаграми стану однокомпонентної системи

Будь-яке фазове перетворення перебігає тільки при дотриманні певних умов. Фазовий перехід характеризується своєю температурою, залежною від природи речовини і зовнішнього тиску.

Графічна залежність температури фазових перетворень від тиску для індивідуальної хімічної речовини носить назву "Діаграми стану однокомпонентної системи".

Для однокомпонентної системи, на яку впливають незалежно один від одного два параметри, правило фаз Гіббса матиме вигляд:

$$C = 1 - \Phi + 2 \text{ або } C = 3 - \Phi.$$

Для більшості речовин вид діаграми стану носить характер, який наведений на рис. 3.1.

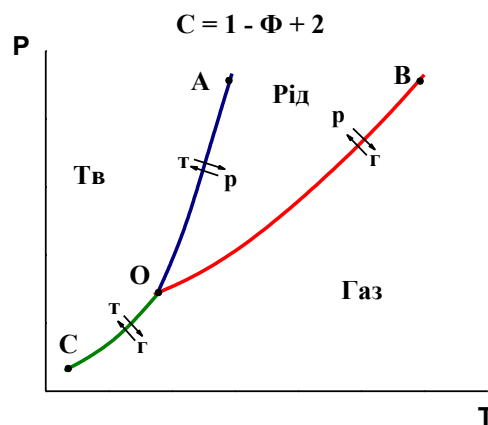


Рис.3.1 Типовий вигляд діаграми стану однокомпонентної системи

Лінії на діаграмі OA, OB, OC є межами трьох областей, в яких система знаходиться у гомогенному стані ($\Phi=1$):

область COA – система представляє тверду (кристалічну) фазу;

область AOB – система знаходиться у рідкому агрегатному стані;

область SOB – система знаходиться у вигляді пари (газу).

На лініях OA, OB, OC система гетерогенна ($\Phi=2$), тут спостерігаються фазові переходи або фазові рівноваги:

лінія AO – це лінія плавлення;

лінія CO – це лінія возгонки;

лінія OB – це лінія кипіння.

Таким чином, лінія **ОВ** демонструє залежність, з одного боку, тиску насиченої пари рідини від температури, а з іншого боку, залежність температури кипіння рідини від зовнішнього тиску.

Оскільки з ростом температури для всіх речовин у рідкому стані спостерігається збільшення величини тиску насиченої пари, то і температура кипіння збільшується з ростом зовнішнього тиску.

Сублімація (возгонка)

Сублімація – перехід речовини з твердого агрегатного стану безпосередньо (минуючи рідке) у газоподібне. Зворотний процес називається десублімацією.

Сублімація багато в чому схожа з процесом випаровування рідини. Поверхневі молекули твердої речовини можуть переходити до газоподібного стану за будь-якої температури. Такий процес називається сублімацією або випаровуванням з твердої поверхні. При цьому процес характеризується низькою швидкістю і не є рівноважним.

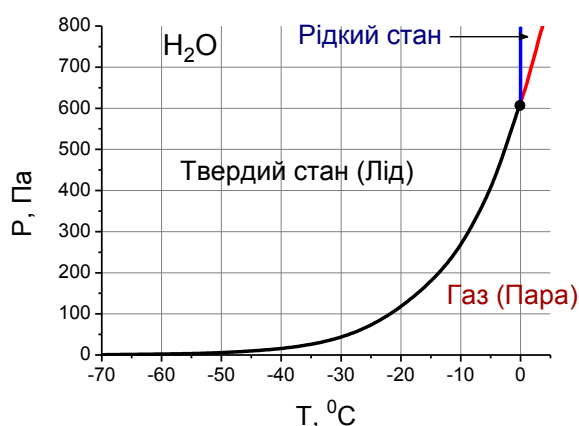


Рис. 3.2 Діаграма стану води при низьких тисках і температурах

Сублімація з високою швидкістю (аналог кипіння) перебігає, коли тиск насиченої пари над твердою поверхнею стає рівним зовнішньому тиску. Наприклад, для води у формі льоду, що знаходиться при температурі 263 К (-10°C) сублімація починається при зниженні зовнішнього тиску до 268 Па (рис. 3.2).

На діаграмі стану однокомпонентної системи ОС – **лінія сублімації** демонструє залежність, з одного боку, тиску насиченої пари над твердою поверхнею від температури, а з іншого боку, залежність температури сублімації від зовнішнього тиску.

Температура сублімації збільшується з підвищенням зовнішнього тиску.

Плавлення

Плавлення – це процес перетворення твердого агрегатного стану в рідке. Плавлення починається, коли досягається рівність тисків насиченої пари над рідким і твердим агрегатними станами речовини. Процес зворотний плавленню називається кристалізація.

Для переважної більшості речовин підвищення загального тиску призводить до зростання температури плавлення речовини (лінія АО має позитивний нахил), а для невеликої кількості речовин спостерігається аномальна залежність температури плавлення від зовнішнього тиску (лінія АО

має негативний нахил) – із зростанням тиску температура плавлення зменшується. До таких речовин відноситься вода, свинець, галій, вісмут та ін. (рис. 3.3b).

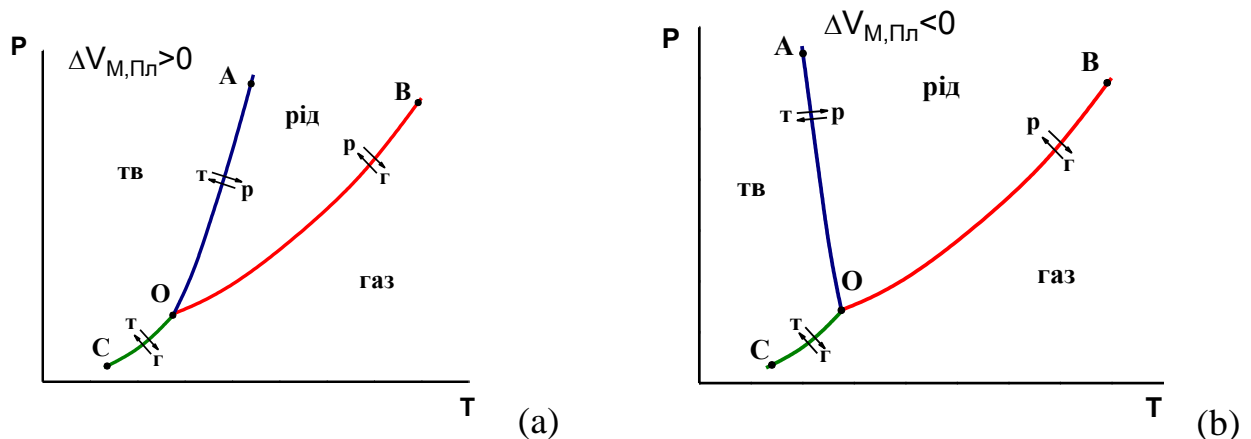


Рис. 3.3 Нормальна (а) і аномальна (б) залежність температури плавлення від зовнішнього тиску (лінія АО)

Різниця у характері залежності температури плавлення від зовнішнього тиску (лінія АО) пов'язана зі зміною молярного об'єму речовини в процесі плавлення. Проте зміна молярних об'ємів є зовнішнім проявом особливостей тієї або іншої речовини. ***Рушійною силою усіх фазових перетворень і їх залежність від зовнішніх умов пов'язана зі зміною хімічних потенціалів компонентів, які знаходяться в різних фазах і агрегатних станах.***

Довільні процеси перебігають у бік зменшення хімічного потенціалу компонента (μ). При даній температурі і тиску стійким агрегатним станом речовини буде той, в якому хімічний потенціал речовини буде менше (рис. 3.4).

Нехай однокомпонентна система знаходиться при тиску P_1 . В області температур, які більш негативні, ніж T_1 ($T < T_1$), хімічний потенціал компонента у твердому агрегатному стані менше, ніж у газоподібному ($\mu_{ТВ} < \mu_{Пари}$) – речовина знаходиться у твердому (кристалічному) стані. Так, при температурах більш позитивних, ніж T_1 ($T > T_1$), хімічний потенціал компонента у вигляді газу менше, ніж у твердому агрегатному стані ($\mu_{Пари} < \mu_{ТВ}$) – речовина знаходиться у газоподібному стані. При температурі T_1 спостерігається фазовий перехід або фазова рівновага $ТВ \leftrightarrow Пари$. T_1 – температура сублімації або возгонки.

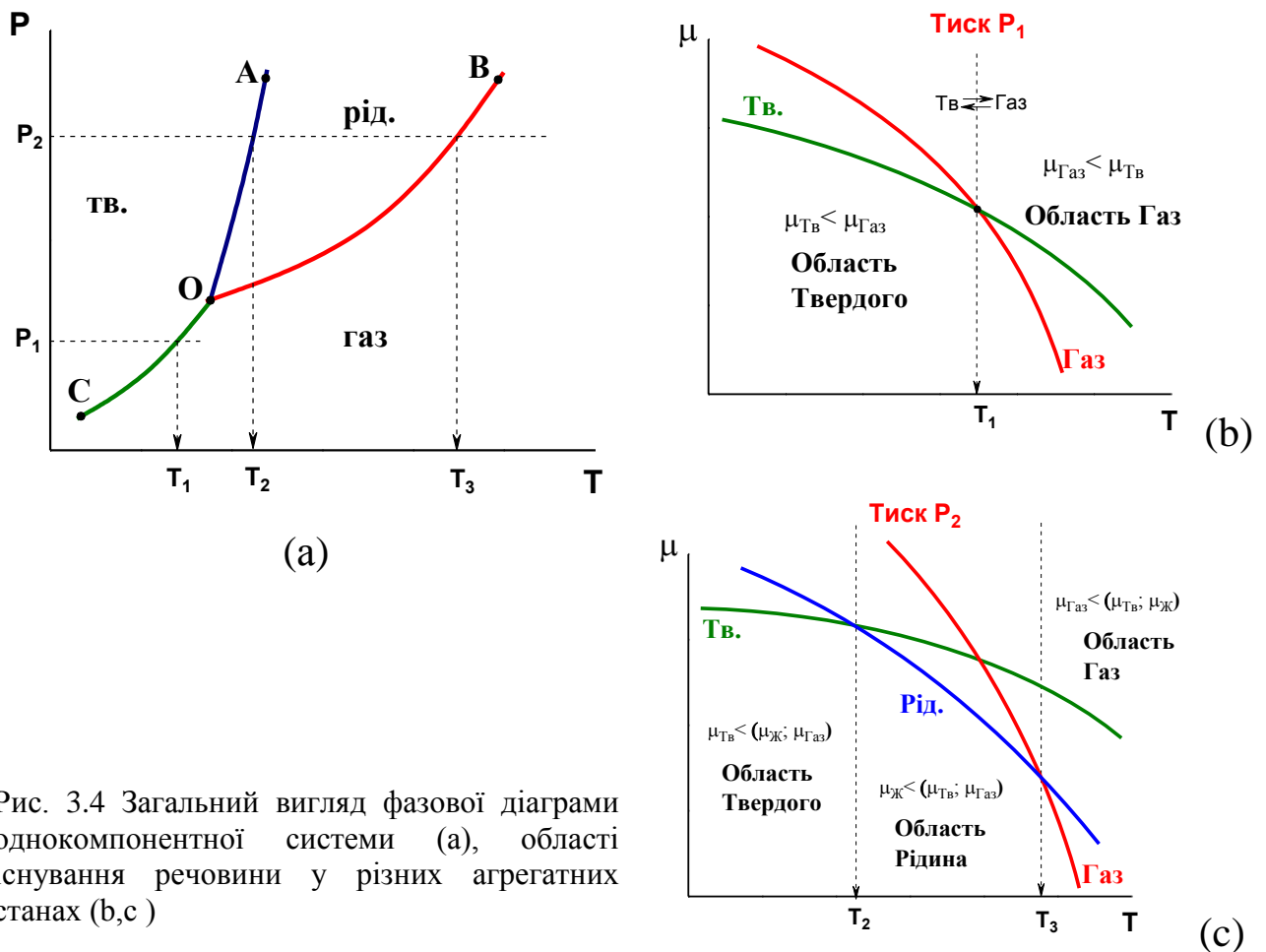


Рис. 3.4 Загальний вигляд фазової діаграми однокомпонентної системи (а), області існування речовини у різних агрегатних станах (b,c)

При тиску P_2 картина трохи складніше. В області температур, які більш негативні, ніж T_2 ($T < T_2$), хімічний потенціал компонента у твердому агрегатному стані менше, ніж у газоподібному і рідкому $\mu_{ТВ} < (\mu_{Пари}; \mu_P)$ – речовина знаходиться у твердому (кристалічному) стані. В області температур від T_2 до T_3 ($T_2 < T < T_3$) хімічний потенціал компонента у рідкому агрегатному стані менше, ніж у газоподібному і твердому $\mu_P < (\mu_{Пари}; \mu_{ТВ})$ – речовина знаходиться у рідкому стані. В області температур, які більш позитивні, ніж T_3 ($T > T_3$), хімічний потенціал компонента у газоподібному агрегатному стані менше, ніж у твердому і рідкому $\mu_{Пари} < (\mu_{ТВ}; \mu_P)$ – речовина знаходиться у вигляді пари. Температура T_2 є температурою плавлення, а T_3 – температурою кипіння рідини.

3.3. Діаграма стану води

При температурі 273,16 К (0,01 °С) та тиску 611,7 Па вода може одночасно і рівноважно існувати у вигляді трьох фаз - у твердому, рідкому та газоподібному станах. Потрійна точка води характеризується певним набором параметрів тиску і температури, тому може використовуватися як реперна (тобто опорна), наприклад, для калібрування приладів. Більше того, з 1967 року і до зміни визначень основних одиниць СІ, який набув чинності в 2019 році, на температуру потрійної точки води спиралося визначення основної одиниці

температури — кельвіна: температура потрійної точки води була зафіксована рівно 273,16 К.

При температурі 374°C (647 К) і тиску 22,064 МПа (218 атм.) вода проходить критичну точку. У цій точці щільність і інші властивості рідкої і газоподібної води співпадають. При більш високому тиску і/або температурі зникає різниця між рідкою водою і водяною паром. Такий агрегатний стан називають «**надкритична рідина**».

Розглянемо схематичну діаграму стану води в області низьких тисків (рис. 3.6). Застосуємо правило фаз Гіббса і з'ясуємо фізичний сенс числа термодинамічних ступенів свободи.

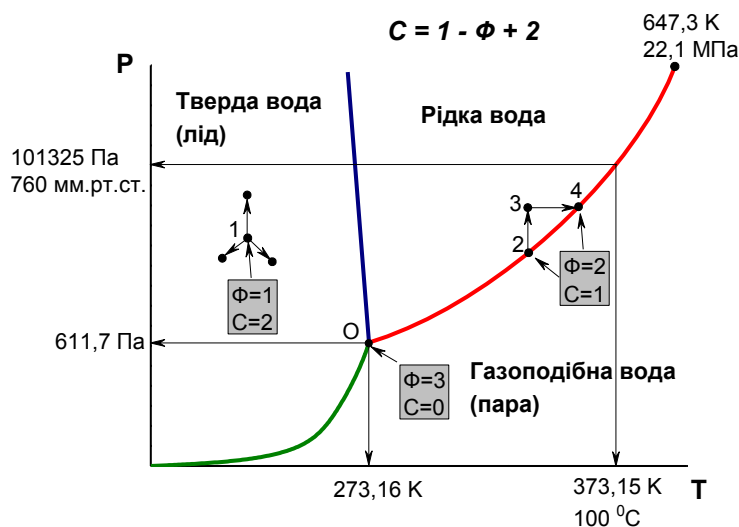


Рис.3.6. Схематична діаграма стану води в області низьких тисків

Кожний реально існуючий стан системи на **діаграмі стану** зображений так званою **фігуративною точкою**.

Фігуративна точка на діаграмі стану описується з точки зору наступних параметрів:

- число компонентів (K);
- число фаз, що знаходяться у рівновазі (Φ);
- вид і склад рівноважних фаз;
- число ступенів свободи.

Розглянемо властивості води у різних областях діаграми.

Для точки 1. $K=1$: вода; $\Phi = 1$: лід; $C = 1 - 1 + 2 = 2$:

Число термодинамічних ступенів свободи $C = 2$ (біваріантна система), говорить про те, що у даній точці можна незалежно один від одного (в деяких межах) змінювати одночасно **два** параметри (температуру і тиск) не змінюючи при цьому числа і виду фаз.

Розглянемо фігуративну точку на лінії – точку 2. У точці 2. $K=1$: вода; $\Phi = 2$ (рідка вода + пара); $C = 1 - 2 + 2 = 1$.

Число термодинамічних ступенів свободи $C = 1$ (моноваріантна система), говорить про те, що у даній точці можна змінювати тільки **один** параметр з двох (або температуру або тиск), а другий параметр повинен бути строго визначеним, інакше зникне одна з рівноважних фаз. Наприклад, якщо ми підвищимо тиск, а температуру зафіксуємо, то зникне фаза – пара (система попаде у точку 3; система перестане кипіти). Для того, щоб при підвищенні тиску у рівновазі залишились дві фази (рідина + пара) необхідно змінити температуру (підвищити її). Система попаде в точку 4, де кипіння рідини буде тривати.

Однією з властивостей фазових переходів є та, що в процесі фазового перетворення температура системи встановлюється "автоматично" залежно від зовнішнього тиску.

Наприклад, якщо вода кипить при зовнішньому тиску 760 мм.рт.ст при температурі 100°C , то при підвищенні тиску в два рази (до 1520 мм.рт.ст) вода буде кипіти вже при температурі 120°C .

Завдяки постійності температури кипіння при заданому тиску, зміну ентальпії у процесі кипіння (теплоту кипіння) іноді називають **прихованою теплотою пароутворення рідини** (застаріла назва). Процес кипіння є ендотермічним і вимагає передачі до киплячої рідини енергії у вигляді тепла (електричний нагрівач, газова горілка і т.ін.). Однак нагрівання системи в процесі кипіння не приводить до зростання її температури! Передана від нагрівача теплота «приховується» всередині системи. Насправді тут виконується закон збереження енергії – вся теплота, що підводиться, витрачається на процес пароутворення. Чим інтенсивніше нагрівання (вище швидкість підведення тепла), тим інтенсивніше кипіння (вище швидкість пароутворення).

Потрійна точка води (точка О: $T = 273,16 \text{ К}$, $P = 611,7 \text{ Па}$) є унікальним станом, при якому в рівновазі одночасно знаходяться три фази: лід, рідка вода і пара. Система є нонваріантною ($C = 0$). Це означає, що ми не можемо змінити жодного параметра, щоб не порушити рівноваги трьох фаз.

3.4. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Залежність температур фазового переходу від тиску, а також залежність тиску насиченої пари від температури описується рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_M}} \quad (3.3)$$

де ΔH – теплота фазового переходу, яка не залежить від тиску, а залежить від природи речовини і виду фазового переходу; T – температура фазового переходу; ΔV_M – зміна молярного об'єму системи у процесі фазового

перетворення; $\frac{dP}{dT}$ – похідна, яка чисельно дорівнює кутовому коефіцієнту дотичної, що проведена у даній точці залежності $P = f(T)$ (рис. 3.7):

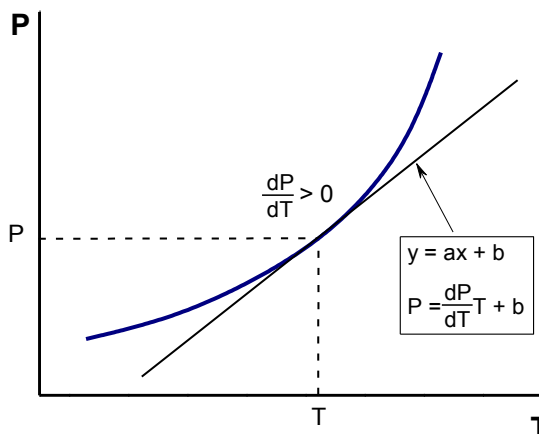


Рис 3.7. Визначення похідної $\frac{dP}{dT}$ графічним методом

Молярний об'єм (V_M) – це об'єм, що займає 1 моль речовини у даному агрегатному стані.

Знак похідної вказує на характер залежності температури фазового переходу від тиску. Якщо $\frac{dP}{dT} > 0$, то зі збільшенням тиску температура фазового переходу зростає. Якщо $\frac{dP}{dT} < 0$, то зі збільшенням тиску температура фазового переходу зменшується.

У свою чергу знак похідної $\frac{dP}{dT}$ визначається правою частиною рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Для процесів кипіння і возгонки $\Delta H > 0$ і $\Delta V > 0$, отже $\frac{dP}{dT} > 0$, і при підвищенні тиску температури кипіння та возгонки завжди будуть зростати.

Для переважної більшості речовин процес плавлення ($\Delta H_{пл} > 0$) супроводжується збільшенням молярного об'єму ($V_{M, Тв.} < V_{M, Рід.}$, $\Delta V_M > 0$). Підвищення тиску приводить до зростання температури плавлення.

Якщо при плавленні молярний об'єм системи зменшується ($V_{M, Тв.} > V_{M, Рід.}$, $\Delta V_M < 0$), то підвищення тиску призводить до зменшення температури плавлення. Говорять, що такі речовини кристалізуються зі збільшенням об'єму. Така закономірність спостерігається для води, свинцю, вісмуту, галію. Вода при замерзанні розриває скляну посудину, а лід плаває по поверхні рідкої води.

Для процесів пароутворення–конденсації та сублимації–десублимації, де $V_{M, Пар.} \gg V_{M, рідк.(Кр.)}$, молярним об'ємом твердого або рідкого агрегатних станів

можна нехтувати: $\Delta V_M = V_{M, \text{Пар.}} - V_{M, \text{Р. (Кр.)}} \approx V_{M, \text{Пар.}}$. Для ідеального газу або пари згідно з рівнянням Менделєєва-Клапейрона $V_M = \frac{R \cdot T}{P}$.

Тоді, рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесів кипіння і сублімації можна записати у наступному вигляді:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}. \quad (3.4)$$

Для практичного застосування це рівняння інтегрують у припущенні, що теплота фазового переходу у вузькому інтервалі температур не залежить від температури. Отримують рівняння Клапейрона-Клаузіуса для двох температур для процесів кипіння і сублімації:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (3.5)$$

Рівняння може бути використано для наближеного розрахунку теплоти кипіння за значеннями температур кипіння (T_1 і T_2) та відповідних їм тискам (P_1 і P_2)

Якщо рівняння Клапейрона-Клаузіуса проінтегрувати невизначеним інтегралом, то отримуємо інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса у *лінійному вигляді*:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const. \quad (3.6)$$

Наведеним рівнянням користуються при визначенні теплоти кипіння (сублімації) графічним методом. Для цього експериментальні дані залежності температури, наприклад, кипіння від тиску представляють у графічному вигляді в так званих лінійних координатах. Експериментальні дані представляють в графічному вигляді у координатах: $\ln P - 1/T$.

Молярну теплоту пароутворення рідини знаходять шляхом математичної обробки експериментальної залежності температури кипіння досліджуваної рідини від тиску:

$$\Delta H = -R \cdot \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (3.7)$$

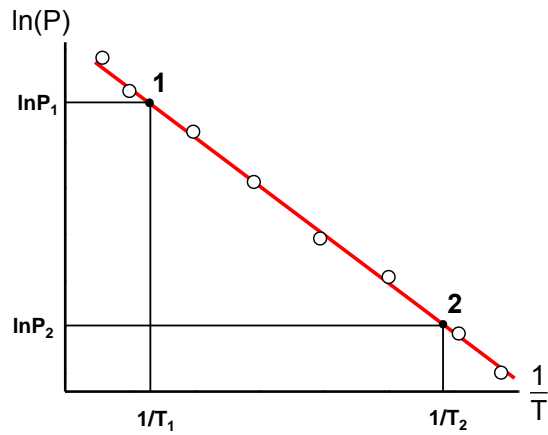
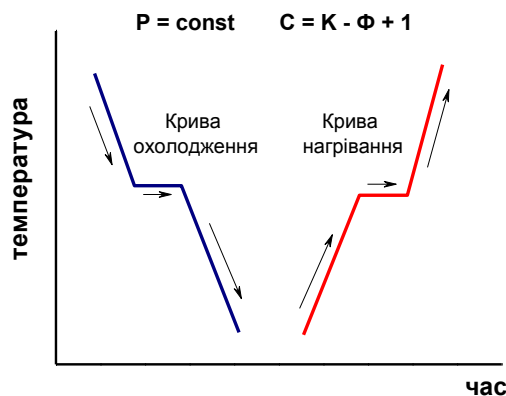


Рис. 3.8. Визначення молярної теплоти пароутворення рідини графічним методом

3.5. Термічний аналіз

Термічний аналіз – це метод дослідження фізико-хімічних та хімічних процесів, заснований на реєстрації теплових ефектів, що супроводжують перетворення речовин.

Часто термічний аналіз заснований на аналізі так званих кривих охолодження або кривих нагрівання.



Криву охолодження або нагрівання одержують дослідним шляхом при постійному тиску. Під час запису кривих змінюється лише один параметр – температура. Правило фаз Гіббса при цьому набуває такого вигляду:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Кривими охолодження називаються криві, що зображують залежність температури системи від часу охолодження. Для цього чисту речовину або суміш речовин певного складу нагрівають до рідкого стану, а потім безперервно та рівномірно охолоджують, фіксуючи температуру системи через рівні проміжки часу. Отримані дані зображуються у вигляді кривої, побудованої в координатах "температура (Т) - час (t)".

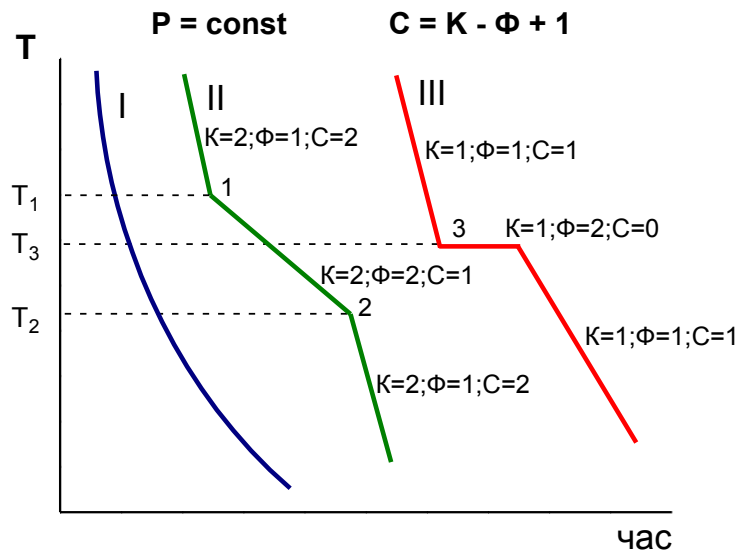


Рис.3.9. Типові види кривих охолодження: плавна (I), крива з двома точками перегину (II) та крива з горизонтальною ділянкою (III)

Криві охолодження можуть мати різний вигляд; в одних випадках виходять прості криві, в інших складні. Розрізняють три найпростіші криві охолодження: плавну (крива I), криву з двома точками перегину (крива II) та криву з горизонтальною ділянкою (крива III).

Аналіз кривих охолодження заснований на принципі безперервності та принципі відповідності Н. С. Курнакова.

Принцип безперервності: при безперервному зміні параметрів системи властивості її окремих фаз змінюються також безперервно, але доти, доки зміниться число чи вид фаз. З появою нових або зникнення наявних фаз властивості системи змінюються стрибкоподібно.

Принцип відповідності: кожній фазовій асоціації, що є в цій системі у рівновазі, на діаграмі відповідає певний геометричний образ.

З урахуванням цих принципів розглянемо наведені криві:

Крива I – температура при охолодженні системи знижується плавно, без стрибків, отже, в даному температурному інтервалі в системі немає фазових перетворень, що супроводжуються тепловим ефектом.

Крива II – до точки 1 йде охолодження системи (кількість ступенів свободи $C=2$); у точці 1 (при T_1) спостерігається злам, що свідчить про початок фазового перетворення, що супроводжується виділенням тепла. Злам супроводжується зміною числа ступенів свободи із $C=2$ на $C=1$. Температура продовжує знижуватися, але повільніше. У точці 2 (при T_2) виділення тепла припиняється, тому крива знову стає меншою пологою. Число ступенів свободи знову збільшується до $C=2$. Отже, за температури T_1 екзотермічне фазове перетворення почалося, при T_2 закінчилося.

Крива III – до горизонтальної ділянки охолодження йде плавно ($C=1$), потім у точці 3 (при T_3) відбувається фазове перетворення з виділенням великої кількості тепла, достатнього для повної компенсації відведеного тепла. При цьому система стає нонваріантною ($C=0$) і фазове перетворення починається і закінчується при одній і тій же температурі (T_3), яка залишається постійною доти, поки це перетворення не закінчиться. Потім охолодження системи продовжується, система стає моноваріантною (біваріантною) і температура знижується плавно.

Розглянемо побудову діаграми стану однокомпонентної системи щодо кривих нагрівання (рис.3.10). Отримаємо криві нагрівання речовини у твердій фазі за різних тисків (рис.3.10а). Нанесемо отримані характеристичні температури на координатну площину P-T (рис.3.10б), потім з'єднаємо точки плавними лініями і отримаємо діаграму стану однокомпонентної системи (рис.3.10в):

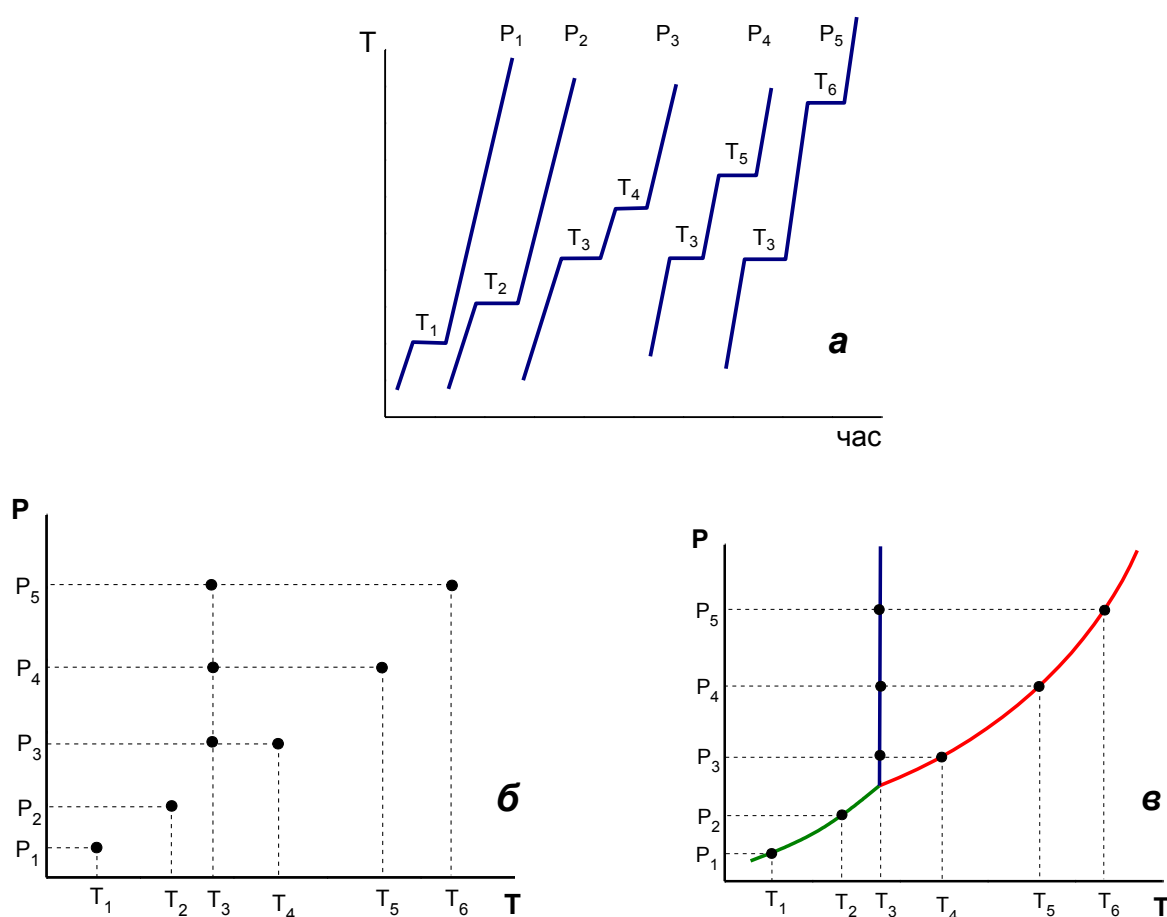


Рис.3.10 Побудова діаграми стану однокомпонентної системи за кривими нагрівання (а) та за отриманими характеристичними температурами (б, в).

3.6. Енантіотропні і монотропні перетворення

Кристали різних модифікацій одного і того ж компонента відрізняються фізико-хімічними властивостями і являють собою різні тверді фази. Взаємні перетворення цих модифікацій називаються *поліморфними* переходами і відносяться до *фазових переходів першого роду*.

Це коли одна і та ж речовина здатна існувати у вигляді двох або декількох кристалічних формах, або як їх називають, поліморфних модифікаціях. В результаті поліморфного перетворення атоми кристалічного тіла, що має кристалічну решітку одного типу, перебудовуються таким чином, що утворюється кристалічна ґратка іншого типу. Поліморфну модифікацію, стійку при нижчій температурі для більшості металів прийнято позначати α , при більш високій – β , далі – γ . Відомі поліморфні перетворення для металів: $Fe_{\alpha} \leftrightarrow Fe_{\gamma}$, $Ti_{\alpha} \leftrightarrow Ti_{\beta}$, $Mn_{\alpha} \leftrightarrow Mn_{\beta} \leftrightarrow Mn_{\gamma} \leftrightarrow Mn_{\delta}$, $Sn_{\alpha} \leftrightarrow Sn_{\beta}$ і т.ін. Поліморфне перетворення буває внаслідок того, що утворення нової фази супроводжується зменшенням енергії Гіббса. В умовах рівноваги поліморфне перетворення перебігає при постійній температурі (критична точка) і супроводжується виділенням теплоти, якщо перетворення йде при охолодженні, або поглинанням теплоти у разі нагріву. Як і при кристалізації з рідкої фази, щоб поліморфне перетворення мало місце, треба деяке переохолодження (або перегрів) відносно рівноважної температури для виникнення різниці енергій Гіббса між початковою і новою, що утворюється, модифікаціями. Таким чином, поліморфне перетворення за своїм механізмом – кристалізаційний процес, що здійснюється шляхом утворення зародків нової фази і подальшого їх зростання. При поліморфному перетворенні кристали нової фази ростуть в результаті взаємозв'язаних переходів через межу фаз. Відриваючись від решітки однієї фази, наприклад, β , атоми поодиночки або групами приєднуються до решітки нової фази α , і, як наслідок, межа зерна α -модифікації пересувається у бік зерна β -модифікації. В результаті поліморфного перетворення утворюються нові кристалічні зерна, що мають інші розмір і форму, сам процес супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей: електро- і теплопровідності, теплоємності, магнітних і механічних властивостей.

Якщо перетворення в точці переходу може мимоволі перебігати як у прямому, так і в зворотному напрямках, то такий перехід називається енантіотропним.

Енантіотропні перетворення характерні для поліморфних модифікацій сірки – ромбічної (S_R) і моноклінної (S_M), тобто поліморфне перетворення, при якому дана кристалічна модифікація при зміні зовнішніх умов (P або T) переходить в іншу модифікацію, а при відновленні колишніх умов перетворюється на початкову форму. Енантіотропні перетворення оборотні.

Утворення нових фаз в системі призводить до появи на діаграмі стану додаткових кривих двофазної рівноваги. На ній є лінії:

- AB – поліморфне перетворення ромбічної сірки у моноклінну ($S_P \leftrightarrow S_M$);
- AD – лінія возгонки ромбічної сірки ($S_P \leftrightarrow S_{\text{Пара}}$);
- BE – лінія плавлення ромбічної сірки ($S_P \leftrightarrow S_{\text{Рід.}}$);
- BC – лінія плавлення моноклінної сірки ($S_M \leftrightarrow S_{\text{Рід.}}$);
- AC – лінія возгонки моноклінної сірки ($S_M \leftrightarrow S_{\text{Пара}}$);
- СК – лінія кипіння рідкої сірки ($S_{\text{Рід.}} \leftrightarrow S_{\text{Пара}}$).

На діаграмі є чотири області, що відповідають стійкому існуванню чотирьох фаз сірки: пароподібної ($S_{\text{Пара}}$), рідкої ($S_{\text{Рід.}}$) і двох кристалічних (S_P і S_M). Для цієї системи число потрібних точок – три: точка A ($S_{\text{Пара}} \leftrightarrow S_M \leftrightarrow S_P$), точка B ($S_{\text{Рід.}} \leftrightarrow S_M \leftrightarrow S_P$) і точка C ($S_{\text{Пара}} \leftrightarrow S_{\text{Рід.}} \leftrightarrow S_M$).

При зміні зовнішніх умов моноклінна сірка може переходити в ромбічну, а ромбічна – у моноклінну.

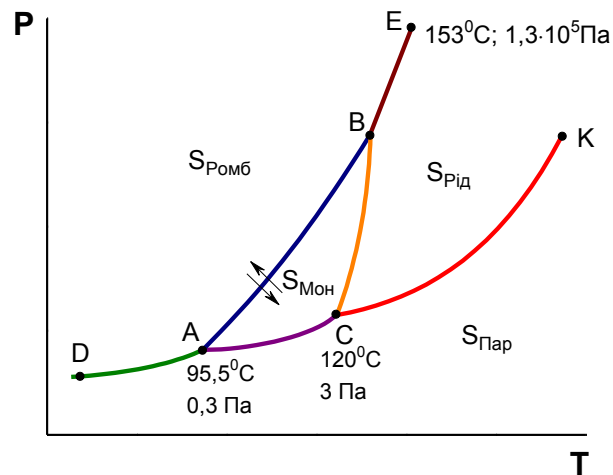


Рис.3.11. Діаграма стану сірки

Поліморфні перетворення, при яких самодовільний перехід однієї метастабільної модифікації в іншу можливий, а зворотний самодовільний перехід не здійснений, називаються **монотропними** переходами.

Розглянемо монотропні перетворення на прикладі фосфору (рис. 3.13). Елементарний фосфор при нормальних умовах існує у вигляді декількох стійких алотропічних модифікацій: білий, червоний, чорний і металевий фосфор. За стандартних умов стійкими є тільки три алотропічних модифікації фосфору (наприклад, білий фосфор термодинамічно нестійкий (квазістаціонарний стан) і переходить з часом при нормальних умовах у червоний фосфор).

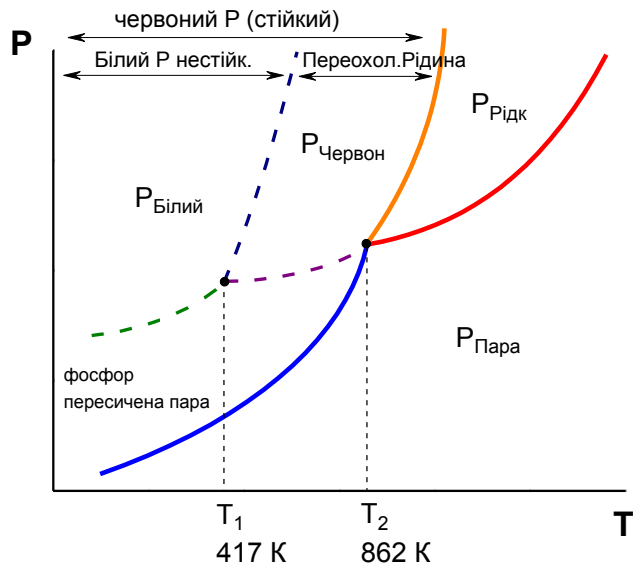


Рис. 3.13 Діаграма стану фосфора

Білий фосфор, можна отримати, швидко охолоджуючи рідину до температур, менших T_1 . Вже при температурі T_2 повинно починатись утворення червоного фосфору (стійка модифікація). Це, однак, повільний процес. Рідина продовжує існувати і охолоджується до T_1 , де стає можливим її перетворення у білий фосфор. Білий фосфор повільно перетворюється у більш термодинамічно стійку модифікацію (червоний фосфор). Швидкість перетворення нерівноважної фази в рівноважну може бути дуже малою. Фактично, нерівноважна фаза (білий P) стає кінетично стабільною. Отримати білий фосфор з червоного неможна, оскільки такий процес є термодинамічно неможливим.

4. ДІАГРАМИ СТАНУ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Агрегатний стан фаз, що знаходяться у рівновазі, може бути різним. Розглянемо наступні види діаграм у рівноважних двокомпонентних системах:

- *тверда фаза – рідина (діаграма плавкості);*
- *рідина – рідина (діаграма взаємної розчинності рідин);*
- *пара (газ) – рідина (діаграма кипіння).*

У випадку конденсованих систем (тверде-рідина або рідина-рідина), зміна тиску в системі мало впливає на стан рівноваги, тому можна обмежитись аналізом діаграм температура–склад (такого типу діаграми розглядаються для рівноваги у розчинах і розплавах). Якщо ж у системі є парова фаза, то тиск дуже впливає на фазові рівноваги, і тоді необхідно аналізувати не тільки діаграми склад–температура при $P=const$, але і діаграми склад–тиск при $T=const$.

Як було показано вище, фазова рівновага однокомпонентних систем залежить від двох параметрів (температури і тиску) і P – T – діаграма для них може бути зображена на площині. Якщо система містить два компонента (A і B), то її стан залежить ще і від складу. Для повної характеристики такої системи необхідно, крім тиску і температури, знати ще склад системи (концентрацію одного з компонентів).

Для таких систем, де число компонентів $K=2$ (A і B) і число параметрів $n=2$ (T і P), правило фаз Гіббса ($C = K - \Phi + n$) приймає вигляд:

$$C = 2 - \Phi + 2.$$

При кількості фаз $\Phi=1$ число ступенів свободи $C=3$ ($T, P, \text{склад}$).

Діаграма стану двокомпонентної системи повинна бути побудована у просторових координатах (тиск – температура – склад), що незручно для практичного використання. Тому зазвичай розглядають пласкі діаграми склад – температура і склад – тиск, які є перерізами об'ємної діаграми при $P=const$ або $T=const$.

В ізобарних або ізотермічних умовах $n=1$ і умовна варіантність системи, відповідно до правила фаз Гіббса, визначається рівнянням:

$$C = 2 - \Phi + 1.$$

4.1. Основи аналізу діаграм стану двокомпонентних систем

За допомогою фазової діаграми можна охарактеризувати стан системи при будь-якому взаємному співвідношенні компонентів в ній і будь-якій температурі у вказаному на діаграмі діапазоні: визначити число і склад усіх фаз, що складають систему при даній температурі, передбачити поведінку системи при зміні температури, визначити співвідношення між масами фаз, коли система знаходиться в двофазній області.

Виходячи з принципу відповідності, що «кожній фазовій асоціації, яка знаходиться в даній системі у рівновазі, на діаграмі відповідає певний геометричний образ», то лінії на діаграмі стану означають появу або зникнення фаз. Наприклад, якщо взяти систему визначеного складу і змінювати її температуру, то під час переходу через лінію зникатимуть старі або з'являтимуться нові фази. Якщо лінія обмежена (є перетин з іншою лінією, фактично, лінії не перетинаються, а сходяться в точці), то в цій точці, що є її межею, система не матиме ступенів свободи, тобто буде нонваріантною. Усе сказане стосується, по суті, тільки похилих ліній на діаграмі, які мають один ступінь свободи. Горизонтальні лінії цього ступеня свободи не мають – на горизонтальній лінії система нонваріантна.

Для аналізу властивостей деякої системи певного складу необхідно на діаграмі провести вертикальну лінію, що характеризує заданий склад (співвідношення між компонентами). Така лінія називається **ізоплетою**. Рухаючись по ізоплеті вгору або вниз ми будемо отримувати **фігуративні точки** існування системи при деяких температурах.

Можна виділити три основних типи фігуративних точок на діаграмах стану (рис. 4.1).

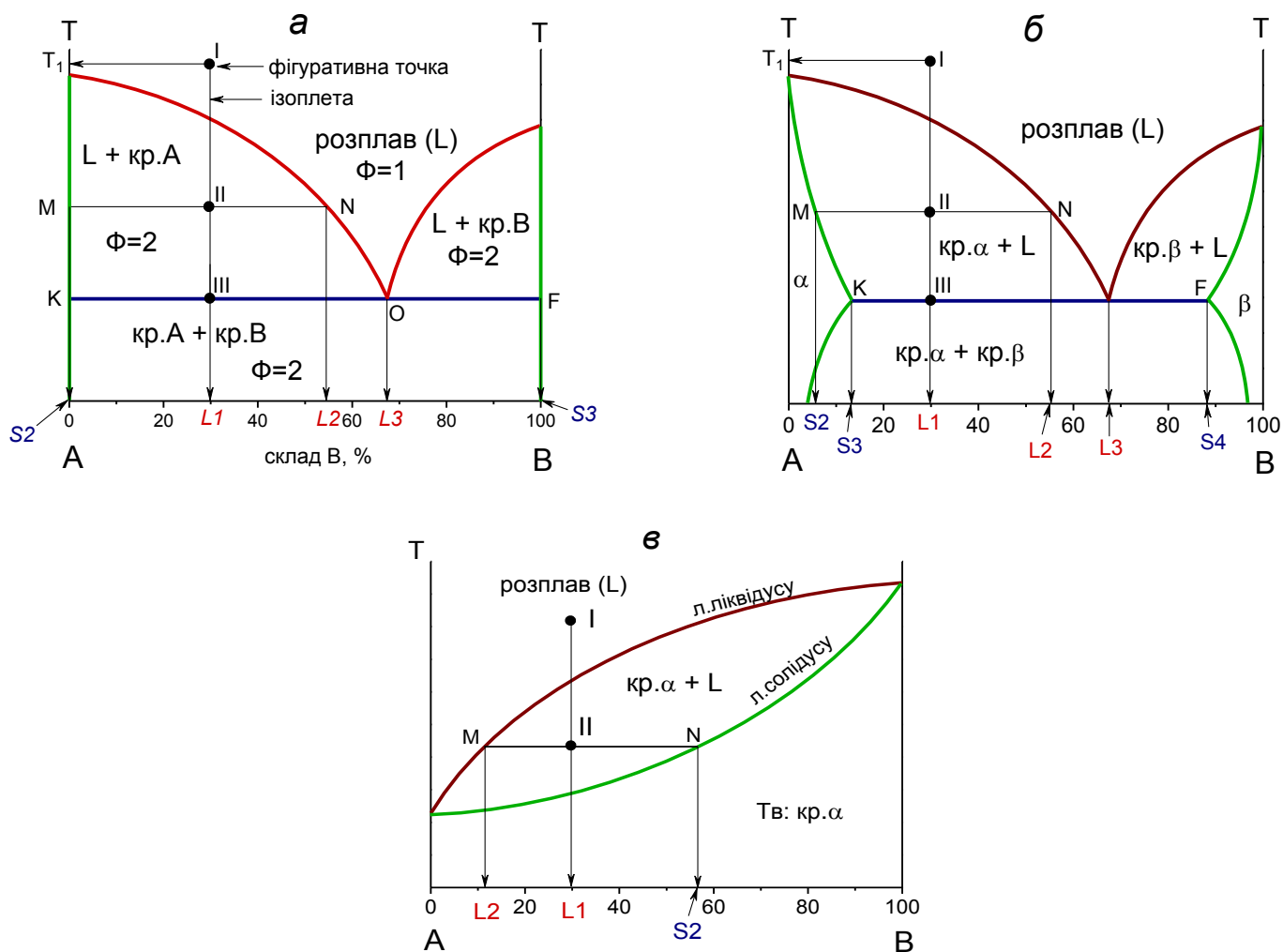


Рис. 4.1 Основні типи фігуративних точок на діаграмах стану

Тип I. Точка лежить на полі розчину (це може бути пара, розплав, розчин рідкий або твердий розчин). Це означає, що система гомогенна ($\Phi=1$), складається з однієї фази, і стан цієї фази (її склад і температуру) характеризуватиме сама фігуративна точка, яка розглядається. Для т.І склад буде L1 (30%B і 70%A), а температура T_1 .

Тип II. Точка лежить на двофазному полі ($\Phi=2$). У цьому випадку, рівновага між фазами описується двома точками за допомогою **ноди** (конноди).

Нода (коннода) – це відрізок, проведений через фігуративну точку, паралельний осі складу і який сполучає лінії рівноважних фаз (нода може також виходити з фігуративної точки).

Ці дві лінії, які обмежують поле ліворуч і праворуч, і характеризують склад двох фаз, що знаходяться в рівновазі:

– для діаграм плавкості це лінії *солідусу* і *ліквідусу*;

– для діаграм кипіння – лінії *пари* і *рідини*.

Отже, проекції на ось складу двох точок перетину ноди з цими лініями і вкажуть склад двох фаз, що знаходяться в рівновазі при даній температурі. Які саме фази знаходяться у рівновазі при даній температурі, покажуть суцільні поля розчинів, на межі яких лежать ці точки.

Для точки II. Праворуч знаходиться лінія ліквідусу – вона характеризує склад рівноважної рідкої фази, а зліва – лінія солідусу (для даної діаграми вона співпадає з віссю температур). Проведемо ноду MN і опустимо проекції з точок M і N на вісь складу.

Отримаємо склад розплаву – L2 (55%B і 45%A) та склад твердої фази – S2 (100% A – кристали A).

Тип III. Точка лежить на горизонтальній прямій. У цьому випадку система буде складатися з трьох фаз ($\Phi=3$) і рівновага в ній буде описуватись трьома точками. Знайти ці точки дуже легко по перетину цієї лінії з іншими лініями (рис. 1 а,б).

Для наведеного прикладу нода, проведена через точку III (KF) перетинає ліву лінію солідусу в точці K, праву лінію солідусу в точці F, а лінію ліквідусу – в точці O. Наприклад, для рис. 1а проекції на вісь складу дають нам склади рівноважних фаз: розплав складу L3; тверда фаза складу S2 (100% A) і тверда фаза складу S3 (100% B). У випадку рис. 1б проекції на вісь складу дають склади рівноважних фаз: розплав складу L3; тверда фаза складу S3 і тверда фаза складу S4.

В процесі кристалізації змінюється і концентрація фаз (наприклад, з рідини виділяються кристали одного з компонентів) і кількість кожної фази (при кристалізації кількість твердої фази збільшується, а рідкої – зменшується). Відповідно до першого положення правила відрізків: «Щоб визначити концентрації компонентів у фазах, через дану точку, що характеризує стан системи, проводять горизонтальну лінію до перетину з лініями, що обмежують

цю область; проекції точок перетину на вісь концентрацій показують склади фаз». Друге положення правила відрізків: «Для того, щоб визначити кількісне співвідношення фаз, через задану точку проводять горизонтальну лінію. Відрізки цієї лінії між заданою точкою і точками, що визначають склади фаз, обернено пропорційні до кількостей цих фаз».

Таким чином, відповідно до правила важеля, фігуративна точка K ділить проведену через неї ноду MN на відрізки обернено пропорційні до кількостей (мас) фаз, що знаходяться у цій точці.

За допомогою фігуративної точки K і проведенною через неї ноди MN можна визначити співвідношення мас (кількостей) фаз у цій точці, а знаючи загальну масу системи, розрахувати масу кожної рівноважної фази (рис. 4.2.).

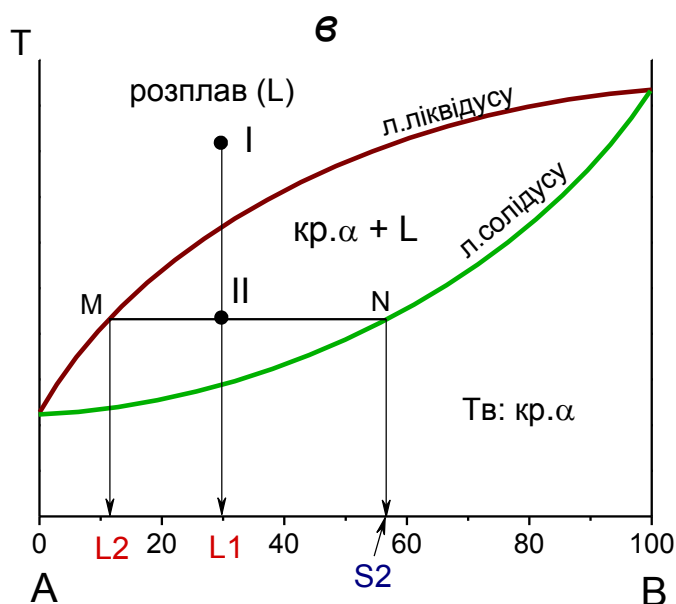


Рис. 4.2 Застосування «правила важеля» до діаграми стану

Відповідно до правила важеля запишемо:

$$\frac{m_{\text{розплаву}}}{m_{\text{твердої}}} = \frac{KN}{MK} = \frac{n - k}{k - m}$$

Відрізок, що прилягає до області твердого стану, відповідає за масу розплаву, а відрізок, що прилягає до області розплаву, відповідає за масу твердої фази.

Знаючи загальну масу системи ($m_{\text{системи}} = m_{\text{розплаву}} + m_{\text{твердої}}$) можна розрахувати масу кожної фази.

Правило відрізків в подвійних діаграмах можна застосовувати тільки в двофазних областях. Всередині однофазної області будь-яка точка характеризує її концентрацію, а коли в системі в рівновазі знаходяться три фази (фігуративна точка лежить на горизонтальній лінії), визначити співвідношення мас між цими фазами, виходячи з діаграми стану, не можна.

4.2. Діаграми плавкості двокомпонентних систем

Вид діаграми плавкості залежить від взаємної розчинності компонентів у кристалічному і рідкому станах. У рідкому стані системи у більшості випадків гомогенні. Але у кристалічному стані вони можуть бути повністю не розчиненими одна в одній, повністю або частково розчиненими, можуть утворювати стійкі або нестійкі хімічні сполуки, можуть набувати поліморфних перетворень.

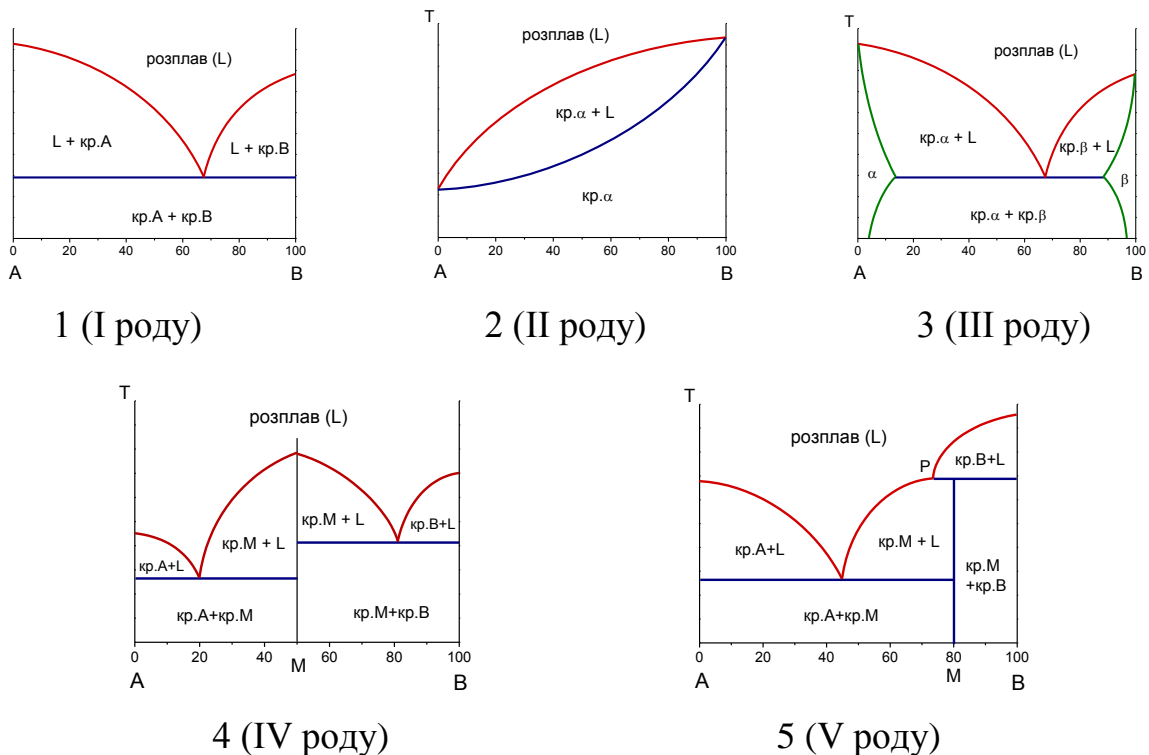


Рис.4.3 Основні типи діаграм плавкості двокомпонентних систем

Розглянемо 5 основних типів діаграм плавкості двокомпонентних систем (рис. 4.3.):

1. Діаграма плавкості речовин, що не утворюють твердих розчинів (I роду);
2. Діаграма стану для сплавів з необмеженою розчинністю у твердому стані (II роду);
3. Діаграма стану для сплавів з обмеженою розчинністю у твердому стані (III роду);
4. Діаграма стану для сплавів, що утворюють стійкі хімічні сполуки (IV роду);
5. Діаграма стану для сплавів, що утворюють нестійкі хімічні сполуки (IV роду).

Діаграма плавкості речовин, що не утворюють твердих розчинів (I роду)

Інші назви діаграми:

Діаграма плавкості речовин, що плавляться неізоморфно;

Діаграма стану для сплавів, що утворюють механічні суміші з чистих компонентів;

Діаграма плавкості з простою евтектикою.

Ізоморфізм – повна подібність атомно-кристалічної будови і форми кристалів речовин. Ізоморфізм можливий при однакових координаційних числах атомів, а в ковалентних сполуках при тотожній конфігурації зв'язків. Ізоморфні речовини **здатні** заміщати атоми в кристалічних ґратках (КГ) один одного. Такі речовини утворюють тверді розчини.

Неізоморфні речовини так сильно відрізняються типом і параметрами своїх кристалічних ґраток, що **не здатні** заміщати атоми один одного у вузлах КГ. Неізоморфні речовини не утворюють твердих розчинів. У твердому стані вони утворюють механічну суміш кристалів компонентів.

Класичними системами, що плавляться неізоморфно, є Pb-Sb; Al-Be; Au-Tl; Sb-Ge; LiCl-KCl; BaO-CaO.

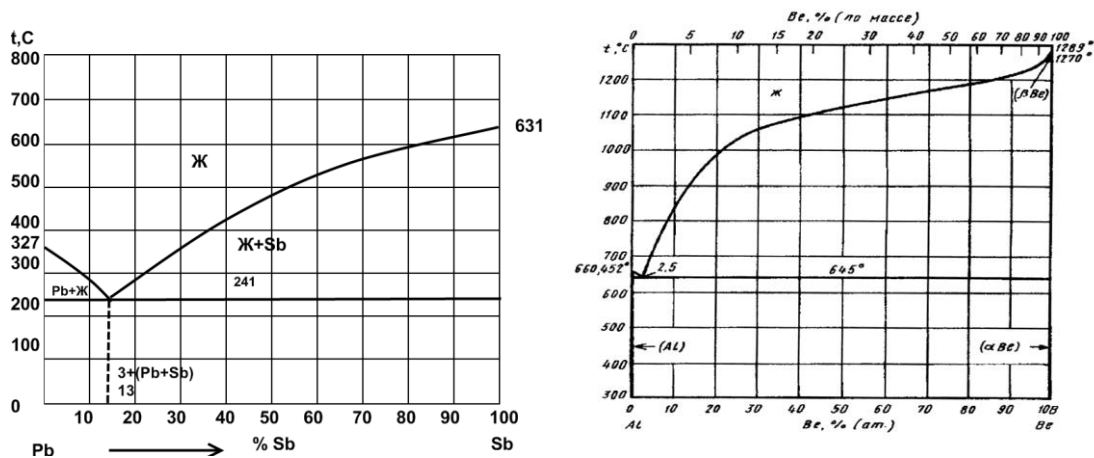


Рис.4.4 Приклади систем, які плавляться не ізоморфно: Pb-Sb і Al-Be

У загальному вигляді діаграма плавкості речовин, що плавляться неізоморфно і не утворюють твердих розчинів, та мікроструктури до неї наведені на (рис. 4.5):

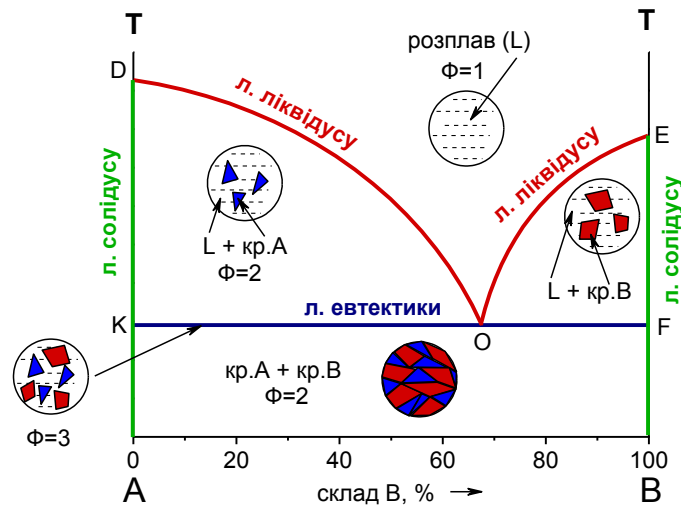


Рис.4.5. Загальний вид діаграми плавкості речовин, що плавляються неізоморфно

Лінія DOE – називається лінією **ліквідусу**. Вище лінії ліквідусу система знаходиться повністю у вигляді розплаву. При охолодженні розплаву на лінії ліквідусу починається кристалізація (з'являються перші кристали твердої фази). Лінія ліквідусу вказує на склад рівноважної рідкої фази (розплаву) в гетерогенній системі розплаву + кристали.

Лінії AD, KF і BE (AD і BE накладаються на осі температур) складають лінію **солідусу**. Під цими лініями система знаходиться повністю у твердому стані. Лінії солідусу (в даному випадку AD і BE) вказують на склад рівноважної твердої фази в гетерогенній системі розплаву + кристали.

В області KOD система гетерогенна і складається з розплаву (L) і кристалів речовини А.

В області FOE система гетерогенна і складається з розплаву (L) і кристалів речовини В.

Лінія KF – лінія **евтектики** (грец. *éutektos* — легкоплавкий) – лінія паралельна осі складів і проходить через **евтектичну точку** О. Склад, що відповідає точці О, називається **евтектичним складом**.

Під лінією евтектики (KF) система гетерогенна і є механічною сумішшю кристалів речовини А і речовини В.

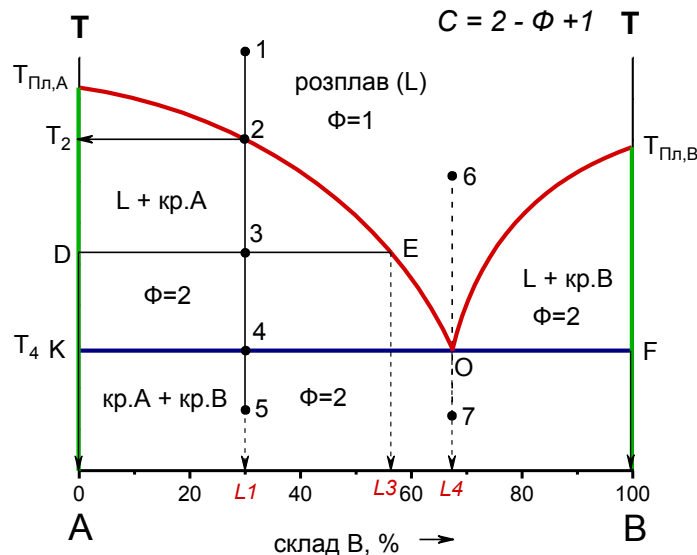
Будь-яка точка на лінії евтектики KF характеризується наявністю трьох фаз: кр.А, кр.В і **розплаву евтектичного складу**.

Тверда система евтектичного складу характеризується мінімальною температурою плавлення. При цьому температура початку плавлення залишається постійною (і мінімальною) аж до одночасного зникнення останніх твердих кристалів А і В. Евтектична температура набагато нижча температур плавлення чистих компонентів. Наприклад, для системи Pb-Sb температура плавлення сплаву евтектичного складу (13% Sb і 87% Pb) дорівнює 240⁰С, хоча температура плавлення свинцю 327⁰С, а сурми 631⁰С. Для системи К-Na температура плавлення сплаву евтектичного складу (22,7% Na і 77,3% К)

дорівнює $-13,5^{\circ}\text{C}$, у той час як температура плавлення натрію $+97,8^{\circ}\text{C}$, а калію $+63,7^{\circ}\text{C}$.

З розплаву евтектичного складу одночасно починають кристалізуватися речовини А і В. Система евтектичного складу поводить себе подібно до однокомпонентної – на кривій охолодження або нагрівання спостерігається тільки один характеристичний горизонтальний відрізок постійної температури.

Приклад аналізу діаграми плавкості речовин, що плавляться неізоморфно:



Точка 1. Система гомогенна ($\Phi=1$): розплав, складу $L1$ ($30\%B$ і $70\%A$);

Число термодинамічних ступенів свободи $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система біваріантна (ми можемо змінювати температуру і склад, не змінюючи при цьому числа і виду рівноважних фаз).

Точка 2. З розплаву починають з'являтися перші кристали речовини А. Система стає гетерогенною ($\Phi=2$): кр.А + розплав, складу $L1$ (оскільки маса твердої фази у т.2 нікчемна, то склад розплаву практично не змінюється у порівнянні з т.1).

Число термодинамічних ступенів свободи $3 = 2 - 2 + 1 = 1$ – система моноваріантна (даній температурі відповідатиме певний склад системи і навпаки).

Точка 3. У т.2 з розплаву почали випадати перші кристали речовини А. При охолодженні розплаву маса кристалів А росте, а розплав збагачується речовиною В. У т.3 в рівновазі знаходяться дві фази ($\Phi=2$): кристали А ($100\%A$) і розплав, складу $L3$ ($56\%B$ і $44\%A$).

(Для визначення складу рівноважних фаз проведемо через точку 3 ноду DE. З точок перетину ноди з лінією ліквідусу і солідусу (з точок D і E) побудуємо проєкції на вісь складу.)

Число ступенів свободи $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моноваріантна – можна змінювати тільки один параметр, наприклад, температуру, а склад і співвідношення кількостей (мас) фаз буде строго визначеним.

Точка 4. При охолодженні системи до температури, що відповідає т.4, з розплаву *починається кристалізація речовини В* і продовжується кристалізація речовини А.

У рівновазі знаходяться 3 фази: кристали А (100%А), кристали В (100%В) і розплав, складу *L4* (68%В і 32%А).

Проведемо через точку 4 ноду КF, яка проходить через точку О і поєднує лінії солідусу. Із точки О побудуємо проекцію на вісь складу – склад розплаву *L4*: 68%В і 32%А.

$C = 2 - 3 + 1 = 0$ – система нонваріантна. На кривій охолодження буде спостерігатись горизонтальний відрізок температури – все тепло, що відводиться, компенсується теплотою, яка виділяється у ході кристалізації компонентів А і В.

Точка 5. Як тільки зникне остання крапля розплаву система, що складається з суміші кристалів А і В, починає охолоджуватись.

У т.5 число фаз $\Phi=2$: кр.А і кр.В; $C = 1$ – система моноваріантна.

Кристалізація розплаву, склад якого знаходиться правіше за евтектику, перебігає аналогічно описаному випадку для точки 1, однак, тут першими з'являться кристали речовини В, а кристали речовини А з'являться тільки тоді, коли буде досягнута температура евтектики.

Розглянемо кристалізацію розплаву евтектичного складу (т.6). Тут система гомогенна $\Phi=1$: розплав, складу *L4*. При охолодженні розплаву при температурі T_4 (точка евтектики О) з нього **одночасно** починається кристалізація речовин А і В. Температура залишається постійною, поки не зникне остання крапля розплаву евтектичного складу. Далі відбувається охолодження системи до температури, що відповідає точці 7.

На рис.4.6 показаний принцип побудови діаграм плавкості двокомпонентних систем за кривими охолодження. При повільному охолодженні розплаву заданого початкового складу на кривих охолодження спостерігаються характеристичні ділянки і точки (переломи). Наявність таких ділянок і зламів пов'язана зі зміною числа термодинамічних ступенів свободи. Якщо система з біваріантної ($C=2$) стає моноваріантною, то на кривій охолодження спостерігається злам, температура якого відповідає точці на лінії ліквідусу. Якщо система стає нонваріантною ($C=0$), то на кривій охолодження спостерігається горизонтальні відрізки температури. Такі горизонтальні відрізки відповідають температурам плавлення чистих компонентів А і В, а також лініям евтектики.

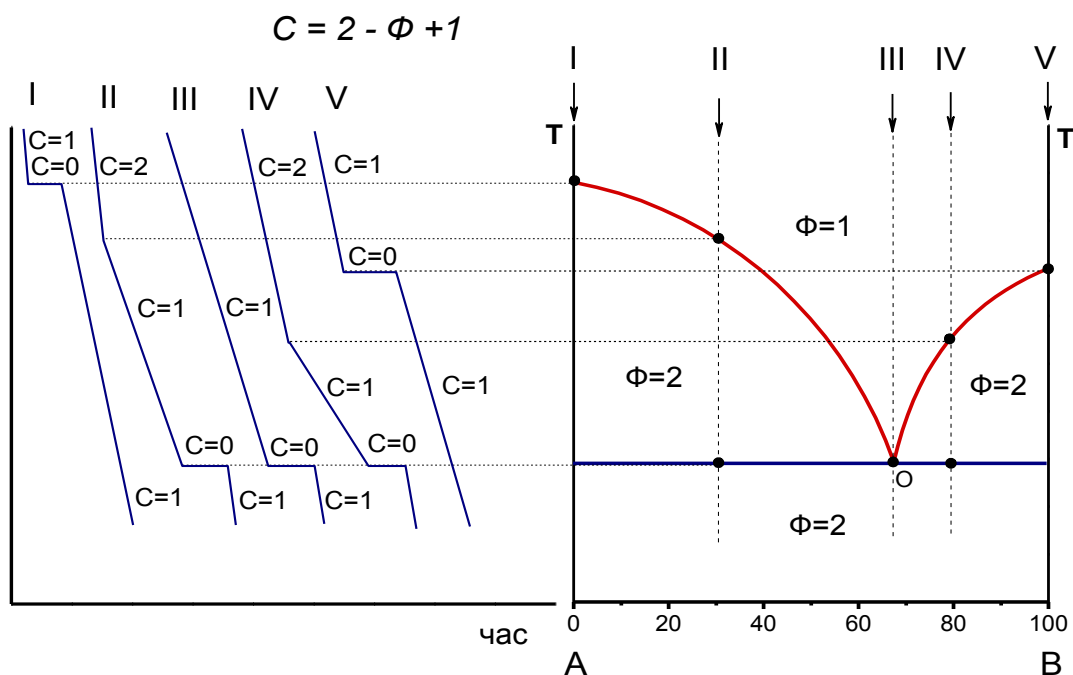


Рис.4.6. Принцип побудови діаграм плавкості двокомпонентних систем за кривими охолодження

Для сплавів, що утворюють механічну суміш, характерна **ліквіація** – хімічна неоднорідність, яка пов’язана з різною щільністю речовин в момент кристалізації. Вона проявляється при великій різниці у питомій вазі (щільності). При повільному охолодженні важчий компонент осідає на дно посудини, де перебігає кристалізація.

Прикладом діаграми з простою евтектикою є система H_2O-KCl (рис. 4.7). При 273 К розчинність KCl у воді 21,9% (точка *a*). При 381,6 К і 101325 Па насичений розчин KCl , що містить 36,5% солі, закипає, тому подальший хід кривої *EaB* обривається. При змішуванні льоду (або снігу) з кристалами KCl лід починає танути, сіль розчиняється у воді і при достатній кількості льоду і солі утворюється трьохфазна система, що складається з льоду, кристалів KCl і розчину KCl . У трьохфазній системі число ступенів свободи дорівнює $C = 3 - 3 = 0$. Таким чином, три фази можуть існувати при евтектичній температурі 262,3 К і складі розчину 19,8% KCl . До тих пір, поки у системі в рівновазі знаходяться три фази, в рівноважній суміші підтримується температура 262,3 К, що дозволяє застосовувати цю суміш в якості охолоджувальної.

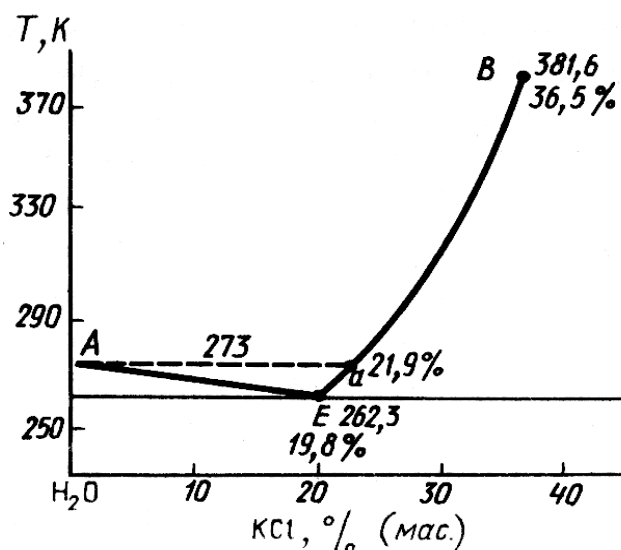


Рис. 4.7 Діаграма стану системи H_2O-KCl (проста евтектика)

Діаграма плавкості речовин, що необмежено розчинні у твердому стані (II роду)

Інші назви діаграми:

Діаграма речовин, що плавляться ізоморфно.

Діаграма стану для сплавів, обидва компонента яких необмежено розчинні в твердому і рідкому станах і не утворюють хімічних сполук.

Такого типу діаграми характерні для речовин, близьких за хімічною природою і будовою кристалічних ґраток – для ізоморфних речовин.

Прикладами ізоморфних систем є $Au-Ag$; $Cu-Ni$ (рис. 4.8); $Cu-Pt$; $AgCl-NaCl$:

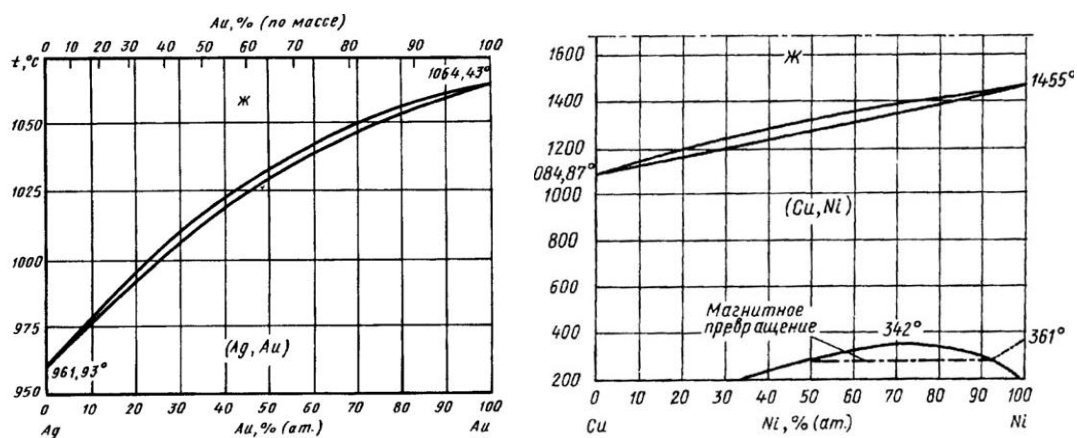


Рис.4.8. Діаграма стану ізоморфної системи $Au-Ag$ і $Cu-Ni$

Деякі метали (залізо, кобальт, нікель) відрізняються специфічними магнітними властивостями, наприклад, здатністю намагнічуватися. Магнітне перетворення має ряд особливостей: магнітні властивості поступово падають у міру наближення до точки перетворення, і ця точка не відповідає стрибкоподібній зміні властивостей, магнітне перетворення не має температурного гістерезису, а збільшення швидкості охолодження не знижує

температури перетворення. Змінюються багато електричних, теплових властивостей системи, але магнітні перетворення не супроводжуються перекристалізацією – утворенням нових зерен і зміною ґраток. Згідно з сучасними уявленнями при магнітних перетвореннях відбувається зміна не в кристалічній структурі металу, а у взаємодії зовнішніх і внутрішніх електронних оболонок атомів.

Якщо ж параметри кристалічних ґраток або властивості речовин більш різко відрізняються один від одного, то на діаграмах можуть спостерігатися мінімуми (система Au-Cu; Au-Ni) (рис.4.9), або максимуми (система Mn-Mn₃C). Згідно з першим правилом Гіббса-Розебума твердий розчин у порівнянні з рідким розчином, який знаходиться з ним у рівновазі, багатіше тим компонентом, додавання якого до розплаву підвищує температуру початку кристалізації твердого розчину. За другим правилом Гіббса-Розебума у точках максимуму і мінімуму кривих температур плавлення твердий розчин і рідкий розплав, що знаходиться з ним в рівновазі, мають однаковий склад.

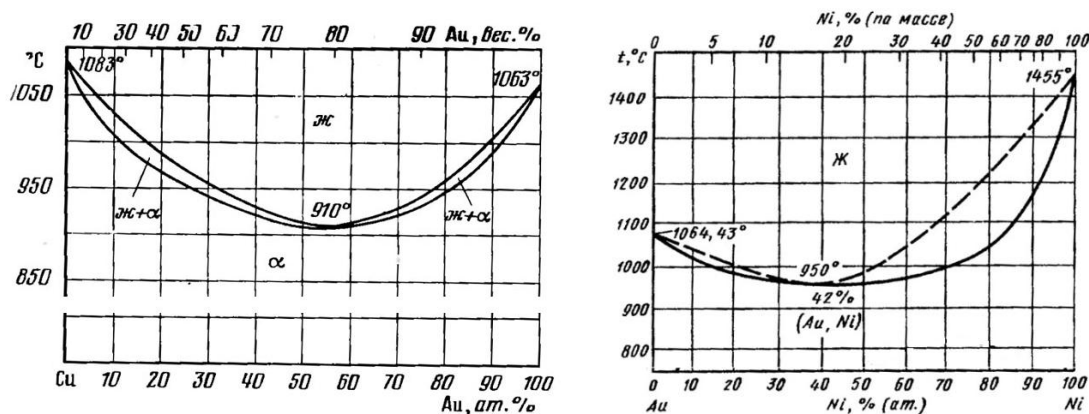


Рис.4.9. Діаграма стану ізоморфної системи Au-Cu і Au-Ni

Особливістю даної системи (рис.4.10) є те, що обидва компонента необмежено розчиняються в рідкому і твердому станах, тому можливе існування тільки двох фаз: рідкого розчину (L) і твердого розчину α. Отже, трьох фаз бути не може, кристалізація при постійній температурі не спостерігається і горизонтальної лінії на діаграмі немає, а із розплаву починають з'являтися кристали твердої фази, що є твердим розчином А у В або В у А (фаза α). Кристали твердого розчину, що виділяються, мають змінний склад, залежний від температури. При нескінченно повільному охолодженні процеси дифузії в рідкій і твердій фазах (об'ємна дифузія), а також процеси взаємної дифузії між ними (міжфазна дифузія) мають швидкості, порівнянні зі швидкістю процесу кристалізації, тому склад кристалів вирівнюється. У цих умовах сплав після твердіння складатиметься з однорідних кристалічних зерен твердого розчину α, склад якого дорівнює складу початкового розплаву. На кривих охолодження систем, що містять обидва компоненти А і В спостерігаються тільки перегини (злами). Горизонтальні відрізки на кривих охолодження характерні тільки для кристалізації чистих компонентів.

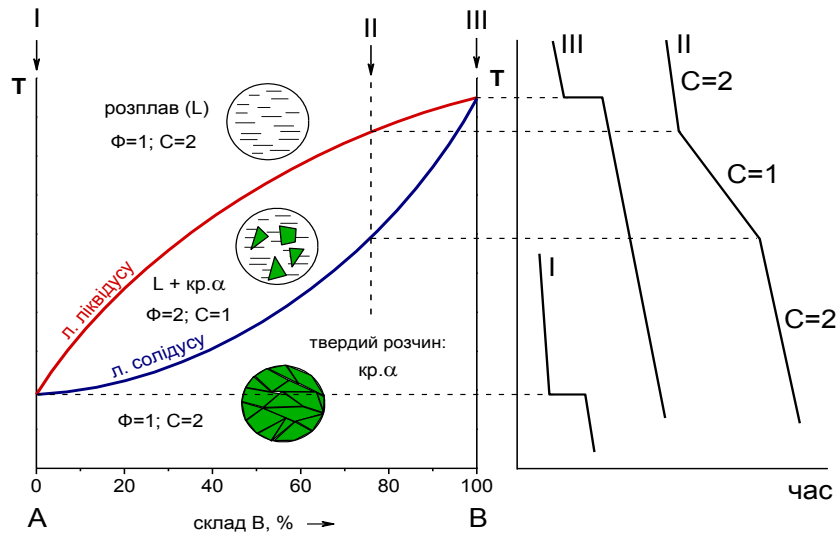
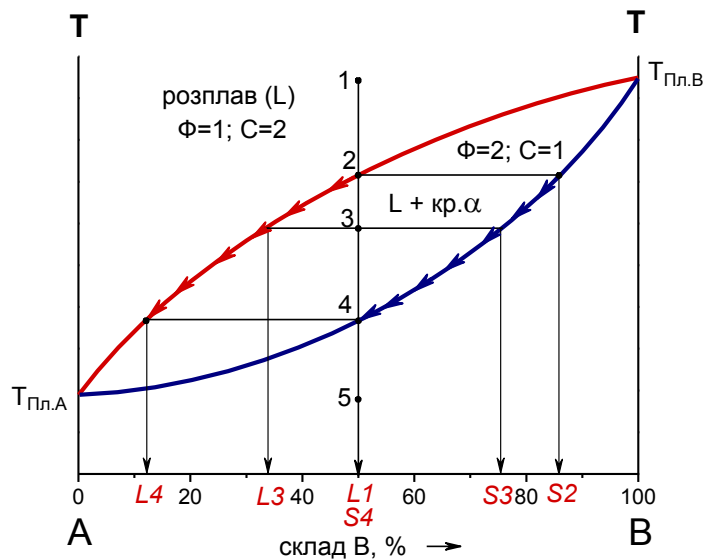


Рис. 4.10. Загальний вид діаграми речовин, що плавляться ізоморфно і характерні криві охолодження

Приклад аналізу діаграми плавкості речовин, що плавляться ізоморфно.



Точка 1. Система гомогенна ($\Phi=1$): розплав, складу L1 (50%A і 50% B). Число ступенів свободи $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система біваріантна.

Точка 2. У даній точці з розплаву з’являються перші кристали фази α , яка являє собою твердий розчин A у B. Для визначення складу рівноважних фаз проведемо з точки 2 ноду і побудуємо проєкції з ліній солідусу і ліквідусу на вісь складів. Склад рідкої фази L1 (50%A і 50% B), а склад твердої S2 (86%B і 14% A).

Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 3. По мірі охолодження системи збільшується маса твердої фази, ріст кристалів супроводжується зміною хімічного складу кристалу по лінії

солідусу (сині стрілки), а рідка фаза змінює свій склад по лінії ліквідусу (червоні стрілки). Таким чином, хімічний склад по перерізу кристалів буде змінним: центральна частина збагачена компонентом з більшою температурою плавлення, а периферія зерна – компонентом з меншою температурою плавлення. Це явище називається **внутрішньокристалічною ліквідацією**. Це явище характерне для сплавів з даним типом діаграм стану.

В т.3 система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали α , складу $S3$ (76% В і 24%A) і розплав, складу $L3$ (33%B і 67%A).

Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 4. У цій точці зникає остання крапля розплаву. Розплав збагачений максимально компонентом з мінімальною температурою плавлення.

Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали α , складу $S4$ (50% В і 50%A) і розплав, складу $L4$ (12%B и 88%A).

Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 5. Система знаходиться повністю у твердому стані і є твердим розчином – фаза α , складу 50%A і 50%B.

Діаграма плавкості речовин, обмежено розчинних у твердому стані (III роду)

Розглянуті раніше діаграми відносяться до двох граничних випадків повної нерозчинності і повної розчинності компонентів один в одному в кристалічному стані. Проміжне положення між ними займають діаграми плавкості обмежено розчинних в твердому стані речовин. Системи такого типу надзвичайно поширені: Ag-Cu; Cd-Zn; Sn-Pb (рис. 4.11); Cd-Bi; Bi-Pb, Cu-Al, CaO-MgO і багато інших.

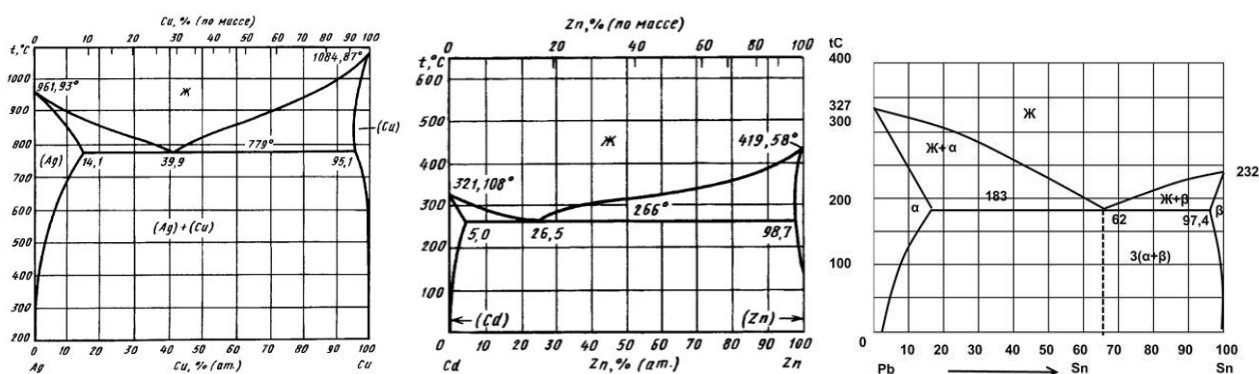


Рис.4.11. Діаграми плавкості обмежено розчинних у твердому стані речовин: Ag-Cu; Cd-Zn; Sn-Pb.

У загальному вигляді діаграма плавкості обмежено розчинних в твердому стані речовин (з утворенням твердих розчинів) і мікроструктури до неї наведені на (рис.4.12). Для систем даного виду обидва компоненти необмежено розчинні в рідкому стані і обмежено в твердому, не утворюють хімічних сполук, є присутніми фази: рідина, α і β фаза:

α - твердий розчин компонента В в А;

β - твердий розчин компонента А у В.

У цій системі не утворюються фази, що є чистими компонентами. Із рідини можуть виділятися тільки тверді розчини α і β . У твердому стані гранична розчинність компонента В в А визначається лінією GM, а гранична розчинність компонента А в В – лінією FN.

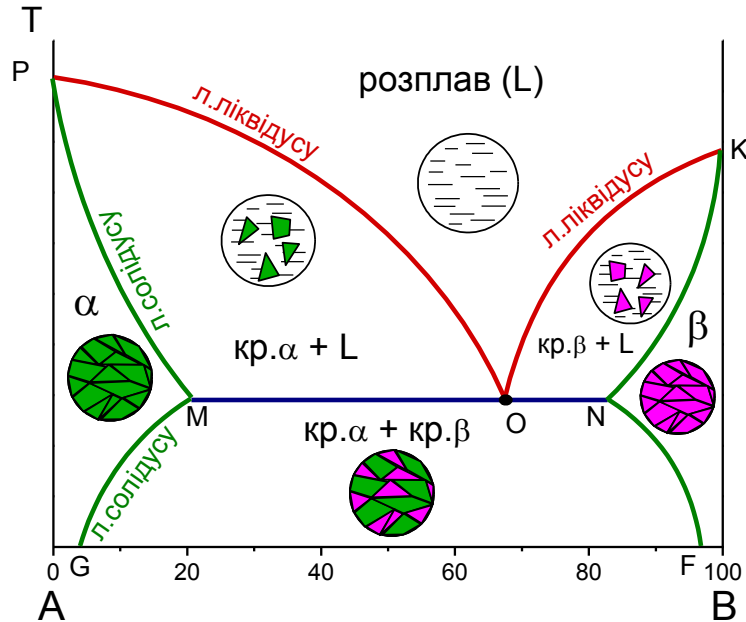


Рис.4.12. Типовий вигляд діаграми плавкості обмежено розчинних у твердому стані речовин (з утворенням твердих розчинів) і мікроструктури до неї

Так, в області, що обмежена лінією AGMP – система гомогенна: твердий розчин В в А (фаза α). В області BFNK – система гомогенна: твердий розчин А в В (фаза β).

В областях, що обмежені лініями MPO і OKN – система гетерогенна: розплав та кристали фази α (область MPO) і розплав та кристали фази β (область OKN). Нижче лінії GMNF – система гетерогенна, являє собою механічну суміш кристалів фаз α і β .

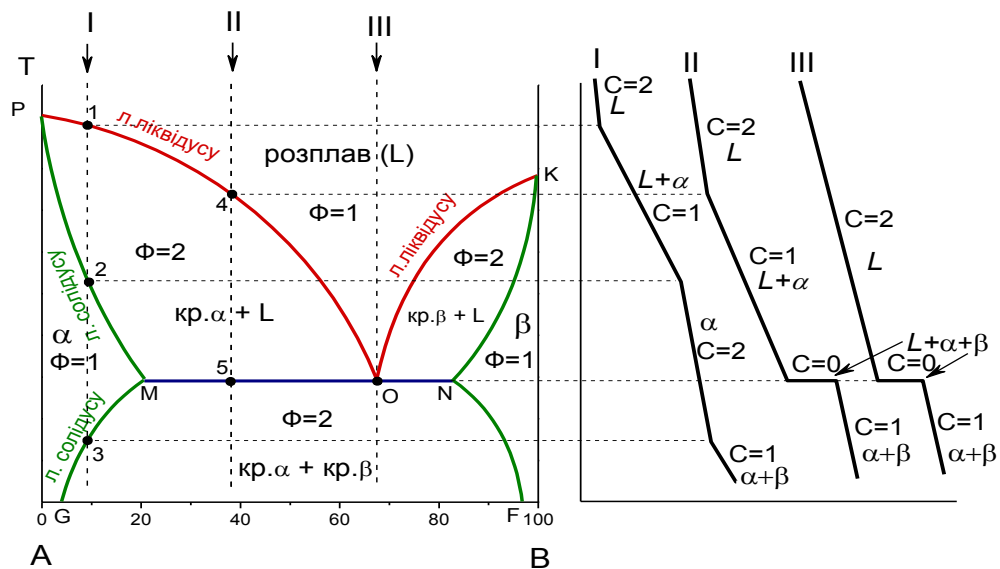


Рис.4.13 Діаграма плавкості двокомпонентної системи з обмеженою розчинністю речовин у твердому стані і характерні криві охолодження

В залежності від вихідного складу розплаву можна виділити три основні типи кривих охолодження:

1. Склад розплаву знаходиться ліворуч точки М або праворуч точки N. Система поводить себе як система ізоморфно плавких речовин. При охолодженні розплаву до температури, що відповідає лінії ліквідусу, починається кристалізація фази α (т.1). На кривій охолодження спостерігається злам. Охолодження системи супроводжується збільшенням маси твердої фази. На лінії солідусу (т.2) зникає остання крапля розплаву. На кривій охолодження спостерігається другий перелом. Далі слідує охолодження твердої фази α до перетину з нижньою гілкою лінії солідусу (т.3). На кривій охолодження спостерігається третій злам. Тут з твердої фази α в результаті рекристалізації з'являється тверда фаза β .

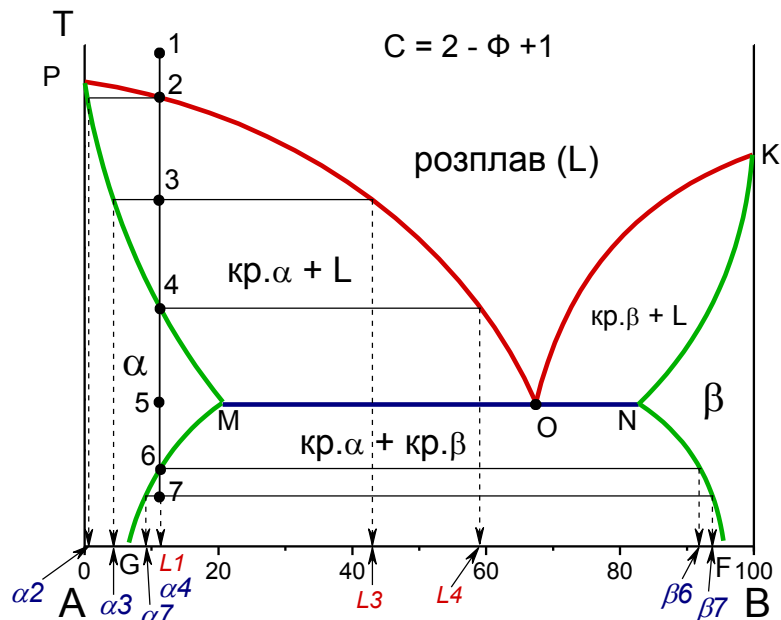
2. Склад розплаву знаходиться між точками М і N. Тут система поводить себе як система речовин, що плавляться неізоморфно. При охолодженні розплаву до температури, що відповідає лінії ліквідусу, починається кристалізація фази α (т.4) або фази β (якщо вихідний склад лежить між точками O і N). На кривій охолодження спостерігається злам. Охолодження системи супроводжується збільшенням маси твердої фази. При охолодженні системи до температури (т.5), що відповідає лінії евтектики (MN) з розплаву починається кристалізація твердої фази β (або α , якщо вихідний склад розплаву знаходився між точками O і N). У т.5 система складається з трьох фаз: кристалів α , кристалів β і розплаву евтектичного складу. Система нонваріантна. На кривій охолодження спостерігається горизонтальний відрізок (затримка) температури. Як тільки зникне остання крапля розплаву, тверда система з механічної суміші кристалів α і β почне охолоджуватись.

3. Розплав евтектичного складу. При охолодженні такого розплаву одночасна кристалізація твердої фази α і β починається у точці O. Система

нонваріантна, тому на кривій охолодження спостерігається один горизонтальний відрізок.

Приклад аналізу діаграми плавкості обмежено розчинних у твердому стані речовин

1. Охолодження з точки 1 у точку 7:



Точка 1. Система гомогенна ($\Phi=1$): розплав, складу L1 (12%B і 88%A). Система біваріантна $C=2-1+1=2$.

Точка 2. У точці 2 з розплаву з'являються перші кристали фази α . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали α , состава α_2 (98%A і 2%B) і розплав, складу L1 (12%B і 88%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

Точка 3. При подальшому охолодженні маса кристалів росте, і поверхня зерен кристалів змінює свій склад (**внутрішньокристалічна ліквідація**). Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали α , складу α_3 (95%A і 5%B) та розплав, складу L3 (43%B і 57%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

Точка 4. У точці 4 зникає остання крапля розплаву. Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали α , складу вихідного розплаву $L1=\alpha_4$ (88%A і 12%B) і розплав максимально збагачений компонентом B, складу L4 (59%B і 41%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

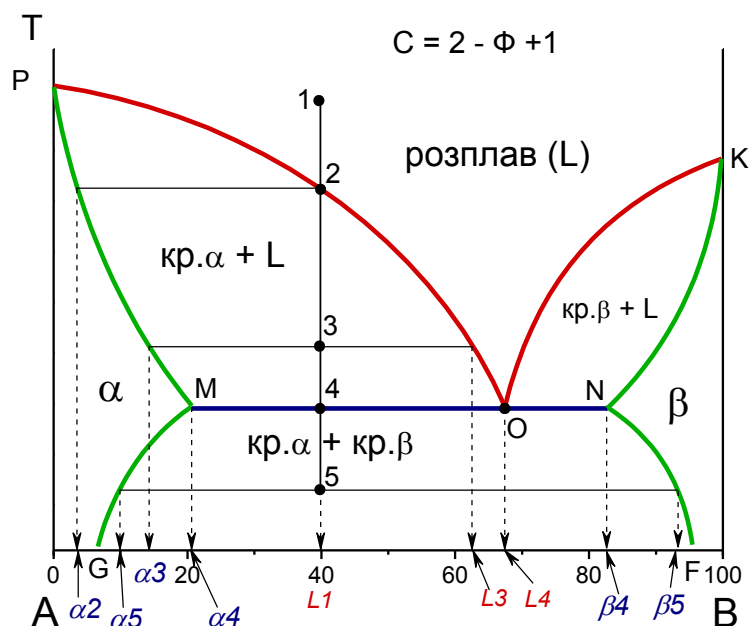
Точка 5. У точці 5 система гомогенна ($\Phi=1$): кристали α , складу α_4 (88%A і 12%B). Система біваріантна $C=2-1+1=2$.

Точка 6. У точці 6 починається рекристалізація і з фази α виділяються **перші** кристали фази β . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали фази α , складу α_4 (88%A і 12%B) і кристали фази β , складу β_6 (92%B і 8%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

Точка 7. В процесі охолодження продовжується рекристалізація і збільшується маса кристалів фази β . Одночасно змінюється склад кристалів α .

Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали фази α , складу α_7 (91%A і 9%B) та кристали фази β , складу β_7 (94%B і 6%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

2. Охолодження з точки 1 в точку 5:



Точка 1. Система гомогенна ($\Phi=1$): розплав, складу L_1 (60%A і 40%B). Система біваріантна $C=2-1+1=2$.

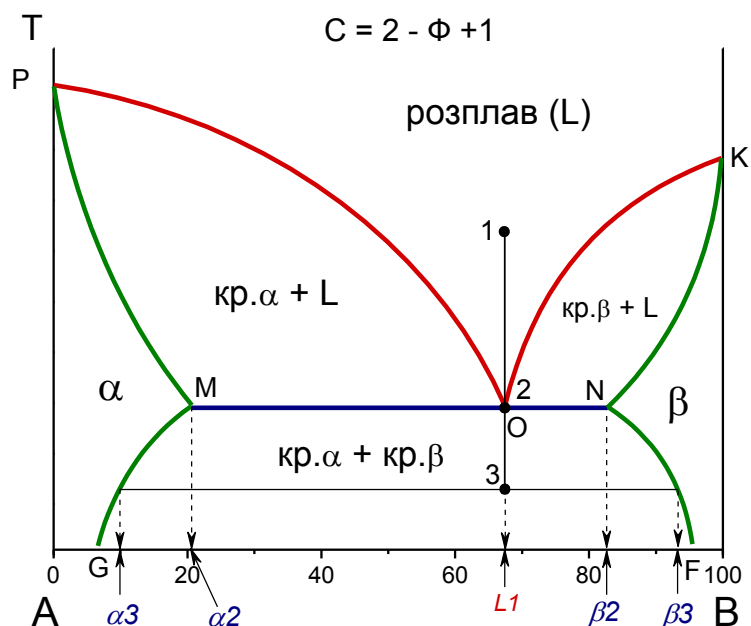
Точка 2. У точці 2 з розплаву з'являються перші кристали фази α . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали α , складу α_2 (96%A і 4%B) та розплав, складу L_1 (40%B і 60%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

Точка 3. По мірі охолодження маса кристалів α зростає. Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали α , складу α_3 (85%A і 15%B) і розплав, складу L_3 (63%B і 47%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

Точка 4. У точці 4 з розплаву починається кристалізація фази β и продовжується кристалізація фази α . Система гетерогенна ($\Phi=3$): кристали α , складу α_4 (79%A і 21%B), кристали β , складу β_4 (17%A і 83%B) та розплав, **евтектичного** складу L_4 (68%B і 32%A). Система **нонваріантна** $C=2-2+1=0$ – горизонтальний відрізок температури на кривій охолодження до зникнення розплаву.

Точка 5. При охолодженні проходить рекристалізація зі зміною складу кристалів α і β . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали фази α , складу α_5 (90%A і 10%B) та кристали фази β , складу β_5 (93%B і 7%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

3. Охолодження з точки 1 в точку 3:



Точка 1. Система гомогенна ($\Phi=1$): розплав, **евтектичного** складу L1 (32%A і 68%B). Система біваріантна $C=2-1+1=2$.

Точка 2. У точці 2 з розплаву починається одночасна кристалізація фази α і фази β . Система гетерогенна ($\Phi=3$): кристали α , складу α_2 (79%A і 21%B), кристали β , складу β_2 (17%A і 83%B) та розплав, **евтектичного** складу L4 (68%B і 32%A). Система нонваріантна $C=2-2+1=0$ – горизонтальний відрізок температури на кривій охолодження до зникнення розплаву.

Точка 3. При охолодженні проходить рекристалізація зі зміною складу кристалів α і β . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристали фази α , складу α_3 (90%A і 10%B) та кристали фази β , складу β_3 (93%B і 7%A). Система моноваріантна $C=2-2+1=1$.

Діаграма взаємної розчинності обмежено розчинних речовин

Багато речовин мають обмежену взаємну розчинність у твердому стані, і в деякому інтервалі температур утворюють дві фази твердих розчинів (дивися вище діаграму Cu-Ni або діаграми плавності обмежено розчинних у твердому стані речовин).

Інші речовини характеризуються обмеженою взаємною розчинністю в рідкому стані, утворюють дві фази, насичених розчинів одна в одній при цій температурі.

За деякої температури - критичної температури розчинення - відбувається повне взаємне розчинення компонентів. Температуру, коли відбувається повне взаємне розчинення компонентів у багатокомпонентній системі називають температурою ліквіації (лат. *liquatio* – розрідження, плавлення). Системи з двох обмежено розчинних рідин, взаємна розчинність яких зростає з підвищенням

температури, називаються системами з верхньою критичною температурою (ВКТ), наприклад, анілін-вода, фенол-вода.

Системи, в яких взаємна розчинність збільшується із зменшенням температури, називаються системами з нижньою критичною температурою (НКТ), наприклад, діетиламін – вода, триетиламін – вода.

До систем, які мають одночасно ВКТ та НКТ відносяться: нікотин-вода, вода – метилетилкетон.

При зміні температури відбувається зміна взаємної розчинності речовин. Можливі три випадки (рис. 4.15):

- Підвищення температури веде до збільшення взаємної розчинності рідини;
- Взаємна розчинність збільшується зі зниженням температури;
- Взаємна розчинність рідин збільшується і з підвищенням, і зі зниженням температури.

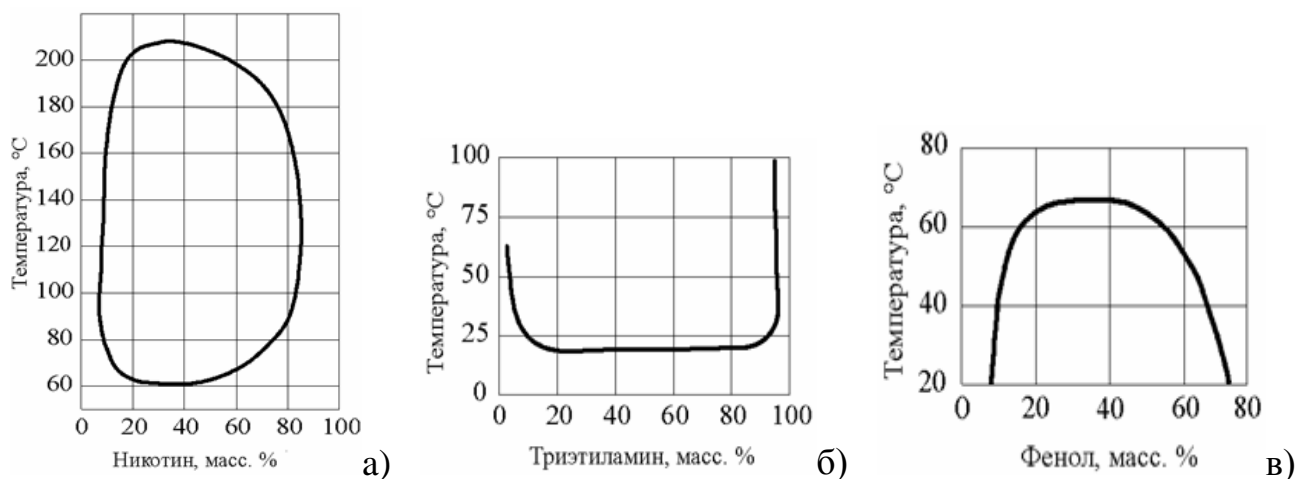


Рис. 4.15. Діаграми стану систем:

- а) нікотин-вода з верхньою та нижньою критичною температурою розчинення;
- б) триетиламін – вода з нижньою критичною температурою розчинення;
- в) фенол-вода із верхньою критичною температурою розчинення.

Якщо графічно зобразити залежність складу шарів обмежено розчинних рідин від температури, то на діаграмі стану вийде крива, що розділяє гомогенну та гетерогенну ділянку. Така крива називається **кривою розшарування** або **кривою ліквідації**. Кожна точка поза заштрихованої області відповідає гомогенній (одношаровій) системі. Заштрихована область відповідає гетерогенній системі.

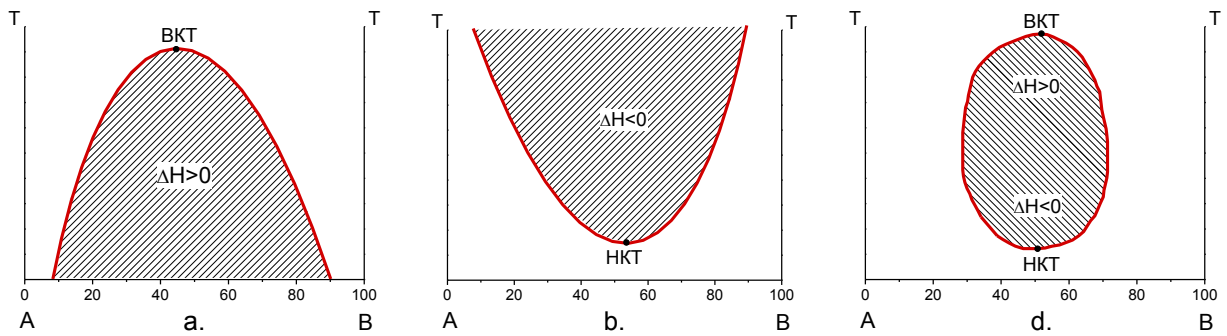
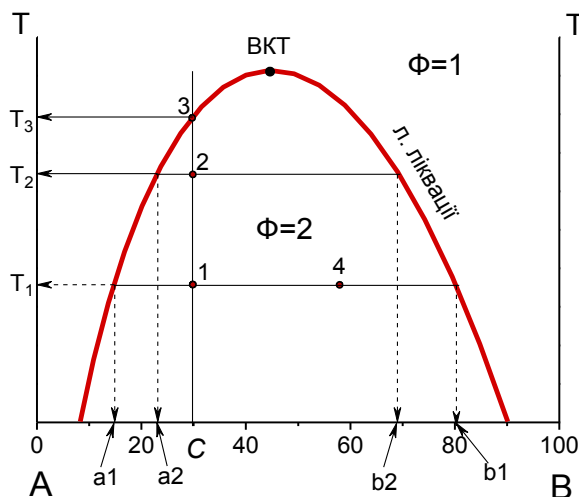


Рис.4.16. Типові системи з обмеженою взаємною розчинністю рідин: а – система із верхньою критичною температурою розчинення; б – система із нижньою критичною температурою розчинення; д – система з верхньою та нижньою критичною температурою розчинення

Точки на кривій розшарування характеризують склади сполучених (рівноважних) фаз.

Приклад аналізу діаграми системи з обмеженою взаємною розчинністю рідин



Фігуративна точка 1 на рисунку вказує на те, що система сумарного складу С (30 % В і 70 % А), взята при температурі T_1 , являє собою гетерогенну систему, що складається з насиченого розчину А, складу a_1 (15 % В, 85 % А) і рівноважного з ним насиченого розчину А В, складу b_1 (80 % В, 20 % А).

При підвищенні температури системи (T_2) збільшується взаємна розчинність компонентів А і В. У T_2 система гетерогенна, складається з насиченого розчину В А, складу a_2 (23 % В, 77 % А) і рівноважного з ним насиченого розчину А в, складу b_2 (69%, 31% А).

При подальшому нагріванні відбувається зближення складів сполучених розчинів. За температури T_3 відбувається повне взаємне розчинення компонентів.

Система в точці 1 і точці 4 буде характеризуватись наявністю двох фаз однакового складу (a_1 і b_1), однак, системи відрізнятимуться співвідношенням мас фаз (за правилом важеля).

Для визначення положення критичної точки на подібній діаграмі застосовується правило В.Ф. Алексєєва, згідно з яким середини нод, розташованих між точками, що зображують склади рівноважних рідких фаз, лежать на одній прямій, що йде від критичної точки. Для більшості систем така лінія не перпендикулярна до осі складу.

Наявність ВКТ або НКТ залежить від теплового ефекту розчинності рідин, що розглядаються. Якщо взаємне розчинення супроводжується поглинанням тепла (ендотермічний процес, $\Delta H > 0$), то в системі має місце верхня критична температура. Якщо взаємне розчинення супроводжується виділенням теплоти (екзотермічний процес, $\Delta H < 0$), то в системі має місце нижня критична температура. Для систем з ВКТ та НКТ (нікотин-вода) при зміні температури тепловий ефект змінює свій характер.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальчук Э.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підручник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
2. Рубцов В.І. Фізична хімія: задачі та вправи: навчальний посібник / В.І. Рубцов. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2012. – 416 с.
3. Голиков Г.А. Посібник з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1988. -382 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Фізична хімія. - М.: Вищ. шк., 1988.
5. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник для студ. хім. спец. Харків, Гімназія, 2008.
6. Яцимирський В.К. Фізична хімія: Підручник для студ. вищ. Навч. закл. К.; Ірпінь: ВТФ «Перун». 2007. – 512 с.
7. Кудряшов І.В., Каретніков Г.С. Збірник прикладів і завдань із фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1991. - 526 с.
8. Кисельова Є.В., Каретнікова Г.С., Кудряшов І.В. Збірник прикладів та завдань з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1983. - 456 с.
9. Короткий довідник фізико-хімічних величин/Под ред. Міщенко К.С., Равделя О.О. - Л.: Хімія, 1983. - 231 с.